

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Génie Mécanique  
Ref : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الهندسة الميكانيكية

المرجع:.....

Thèse cotutelle présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : Génie Mécanique**

**Option : Génie des Matériaux**

**Etude des verres d'oxyhalogénures pour composants actifs**

Présentée par :  
**Mostepha Iezid**

Soutenue publiquement le 18/11/2012

**Devant le jury composé de :**

Dr. Poulain Marcel  
Dr. Legouera Messaoud  
Dr. Moumni Noreddine  
Dr. Abdelouahed Chala  
Dr. El Abdi Rochdi  
Dr. Ronan Lebullenger

Professeur  
Professeur  
Professeur  
Professeur  
Professeur  
M. de conférences

rapporteur  
rapporteur  
Président  
examineur  
examineur  
examineur

Université de Rennes 1  
Université de Skikda  
Université de Biskra  
Université de Biskra  
Université de Rennes 1  
Université de Rennes 1

# Remerciement

---

Je tiens à exprimer mes profonds gratitude à l'égard de mes directeurs de thèse le Professeur Emérite Marcel Poulain et le professeur Messaoud legouera. A cette occasion je témoigne vivement le soutien scientifique et l'hospitalité d'accueil qu'il m'avait apporté le Professeur Emérite Marcel Poulain ; dans le laboratoire des matériaux photoniques ; durant les années de ma thèse. Egalement je témoigne le soutien scientifique et morale qu'il m'avait accordé en toute générosité le Professeur Messaoud Legouera.

Je tiens à remercier chaleureusement le Professeur des Universités Rochdi El-abdi ; le Professeur Abdelwahad Chala ; et le maitre de conférences Ronan Lebullenger de m'avoir honoré de leurs participation au jury. Je remercie profondément le professeur Noureddine Moumami de m'avoir donné le privilège de sa présidence au jury.

Ce travail n'aurait pas été finalisé sans la contribution généreuse de plusieurs chercheurs ; que je souhaiterais remercier ici. Notamment le Professeur Bruno Bureau et le Docteur Clair Roiland, pour la réalisation des spectres RMN. Je cite aussi l'aide de Docteur Petre Kotsca pour la mesure des modules élastique. Et j'exprime un grand merci au Professeur Shpanel Lubomir de m'avoir donné l'opportunité de faire les mesures de photoluminescence. Finalement je tiens à remercier le maitre de conférences HDR Vergini Nasabal pour son collaboration à la mesure de l'indice de réfraction.

# *Dédicace*

*Je dédis ce modeste travail :*

*À mes parents*

*À mon épouse*

*À ma belle fille Souha*

*À tous mes frères et sœurs*

*À toute la famille*

*À tous les amis et particulièrement Goumeidane Fayçal.*

# Sommaire

---

<i>Paragraphe</i>	<i>page</i>
Liste des figures	v
Liste des tableaux	xi
Liste des symboles	xiii
<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I : verre : nature et structure</b>	3
- I.1 Introduction	4
- I.2 Définition du verre	6
- I.3 Transition vitreuse	6
- I.4 Conditions de la formation vitreuse	9
- I.5 Structure des verres	15
Verre de silice	15
Verre de phosphate	17
Verre de Borate	20
Verre de Germanate	22
Verre de tellurites	22
Verre à base d'oxyde d'antimoine $Sb_2O_3$	23
Structure d'autres verres oxygénés	26
Verres fluorés	27
Verre de Chalcogénures	27
Verre métalliques	28
- I.6 Bibliographie	30
<b>Chapitre II : Exploration et synthèse des verres oxychlorés à base de <math>Sb_2O_3</math></b>	35
- II.1 Introduction	36
- II.2 Historique	37
- II.3 Analyse préliminaire des verres	39
- II.4 procédure de synthèse de verres	43
Produits de départ	43
Préparation des matériaux vitreux	44
Résultats	45

<i>Domaine vitreux et températures caractéristiques de système</i>	
<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CdCl<sub>2</sub>- SrCl<sub>2</sub></i>	45
Explorations des systèmes vitreux <i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CdCl<sub>2</sub> xSrCl<sub>2</sub>+yRCl<sub>n</sub></i>	48
<i>Domaine vitreux et températures caractéristiques de</i>	
<i>système Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.5 SrCl<sub>2</sub> + 0.5LiCl</i>	48
<i>Domaine vitreux et températures caractéristiques du système</i>	
<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.5 SrCl<sub>2</sub> + 0.5NaCl</i>	49
<i>Domaine vitreux et températures caractéristiques du système</i>	
<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.5 SrCl<sub>2</sub> + 0.5CaCl<sub>2</sub></i>	50
<i>Domaine vitreux et températures caractéristiques du système</i>	
<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CdCl<sub>2</sub> 0.7 SrCl<sub>2</sub> + 0.3BaCl<sub>2</sub></i>	51
<i>Domaine vitreux et températures caractéristiques du système</i>	
<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 CdCl<sub>2</sub>+ 0.5 ZnCl<sub>2</sub> SrCl<sub>2</sub></i>	52
Interprétation de la formation vitreuse sous l'objet des critères d'oxydes et le principe de confusion	54
Evolution de la densité de système vitreux (90- x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x CdCl <sub>2</sub> 10SrCl <sub>2</sub> en fonction de CdCl <sub>2</sub> mol. %	55
- II.5 Conclusion	56
- II.6 Bibliographie	57
<b>Chapitre III : Analyse thermique des verres d'oxychlorure d'antimonite</b>	<b>62</b>
- III.1 Introduction	63
- III.2 la micro-analyse 'EDS'	64
Préparation des échantillons	64
Résultats	65
- III.3 Evolution de la température de transition vitreuse et la stabilité	65
Résultats	66
Discussion	70
- III.4 Analyse thermomécanique (TMA)	72
Résultats et discussion	73
- III.5 La viscosité	75
Mesure de viscosité ; méthode des plateaux parallèles	76
Résultats	77
Discussion	80
- III.6 Conclusion	81

- III.7 Bibliographie	82
<b>Chapitre IV: Caractérisations physiques et analyse structurale par MAS NMR <math>^{113}\text{Cd}</math></b>	<b>84</b>
- IV.1 Introduction	85
- IV.2 Modules élastiques	86
Mesure des modules élastiques par échographie ultrasonore	86
Matériel utilisé	87
Principe de fonctionnement et d'enregistrement de l'écho	88
Détermination et mesure des vitesses longitudinales	88
Détermination et mesure des vitesses transversales	90
Résultats et discussion	91
- IV.3 Microdureté Vickers	95
Résultats et discussion	95
- IV.4 Propriétés optiques	97
Transmission dans le visible	98
Transmission dans l'infrarouge	100
Indice de réfraction	102
<i>Résultats et discussion</i>	103
- IV.5 Analyse structurale par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	104
L'anisotropie des interactions dans les liquides et les solides	105
Technique d'impulsion via l'obtention du spectre RMN	106
Spectroscopie RMN des solides ; rotation à l'angle magique	
(NMR MAS)	108
Procédure expérimentale	109
Résultats	110
Discussion	112
Degré de cohérence entre la description structurale et l'analyse MAS NMR	
$^{113}\text{Cd}$ des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{SrCl}_2$	113
- IV.6 Conclusion	114
- IV.7 Bibliographies	115
<b>Chapitre V : La photoluminescence des verres <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{LnF}_3</math></b>	<b>117</b>
- V.1 Introduction	118
- V.2 Spectroscopie des ions terres rares	119
Niveaux d'énergie des ions terre-rares	119
Interaction du rayonnement avec les ions terres rares	120
- V. 3 Règles de sélection	123
- V. 4 Durée de vie	124
- V. 5 Procédure expérimentale	124
Choix de la matrice vitreuse dopé	124
Appareillage de fluorescence	125

Luminescence de Néodyme trivalent $\text{Nd}^{3+}$	126
<i>Spectre d'émission de verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3</math></i>	127
<i>Spectre d'absorption du verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3</math></i>	128
<i>Mécanisme de fluorescence de <math>\text{Nd}^{3+}</math> dans le verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3</math></i>	128
Luminescence de Samarium trivalent $\text{Sm}^{3+}$	131
<i>Spectre d'émission de verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3</math></i>	132
<i>Spectre d'excitation de verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3</math></i>	133
<i>Spectre d'absorption du verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3</math></i>	135
<i>Mécanisme de fluorescence de <math>\text{Sm}^{3+}</math> dans le verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3</math></i>	137
Luminescence de l'Europium trivalent $\text{Eu}^{3+}$	139
<i>Spectre d'émission du verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{EuF}_3</math></i>	139
Luminescence de Terbium trivalent $\text{Tb}^{3+}$	141
<i>Spectre d'émission du verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{TbF}_3</math></i>	141
Luminescence de Dysprosium trivalents $\text{Dy}^{3+}$	143
<i>Spectre d'émission de verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{DyF}_3</math></i>	144
<i>Spectre d'excitation de verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{DyF}_3</math></i>	144
Luminescence d'Holmium trivalent $\text{Ho}^{3+}$	146
<i>Spectre d'émission de verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{HoF}_3</math></i>	146
Luminescence de l'Erbium trivalent $\text{Er}^{3+}$	147
<i>Spectre d'émission du verre <math>70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{ErF}_3</math></i>	147
- V.6 Conclusion	148
- V.7 Bibliographie	149
<b>Conclusion générale</b>	152

## Liste des figures

Intitulé de figure	Page
<b>Chapitre I</b>	
<b>Figure 1.1 :</b> diagramme volume-température	7
<b>Figure 1.2 :</b> évolution de nucléation et croissance cristalline en fonction de la température	8
<b>Figure 1.3:</b> représentation 2D de réseau désordonné de verre de silice pure	10
<b>Figure 1.4 :</b> représentation 2D de modèle Zachariasen-Warren pour un verre sodo-calassique (à base de silice)	11
<b>Figure 1.5 :</b> courbe (T-T-T) de silice pour un taux de cristallisation de $10^{-6}$	14
<b>Figure 1.6 :</b> Courbe CT pour l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Pour que le taux fixé de cristallisation ( $10^{-6}$ ) ne soit pas atteint, il faut que la vitesse de refroidissement du liquide soit supérieure ou égale à $3,75 \text{ K.s}^{-1}$	15
<b>Figure 1.7 :</b> représentation des orbitales hybrides $\text{SP}^3$ de Silicium	16
<b>Figure 1.8 :</b> connexion de deux tétraèdres de silicate par oxygène pontant	16
<b>Figure 1.9 :</b> Entités structurales de base dans $\text{P}_2\text{O}_5$ et dans $\text{SiO}_2$	18
<b>Figure 1.10 :</b> les différentes configurations possibles du tétraèdre $\text{PO}_4$	18
<b>Figure 1.11 :</b> unité structurale de base de verre d'oxyde de bore	20
<b>Figure 1.12:</b> Evolution structurale de $\text{B}_2\text{O}_3$ , après addition des oxydes alcalins : (a) Formation d'oxygène non pontant ; (b) conversion de la coordinance de Bore de triangulaire vers tétragonale	21
<b>Figure 1.13:</b> structure de $\alpha\text{-TeO}_2$ (les flèches représentent les doublets électroniques libres Te 5s)	23
<b>Figure 1.14:</b> la variété des polyèdres qui peuvent existe dans les verres $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ ( $\text{Q}_n^m$ signifie que l'unité structurale Q possède m Oxygène liées à l'atome central de Tellure et n Oxygènes pontant)	23
<b>Figure 1.15 :</b> représentation des réseaux vitreux $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ : a) introduction de Al ; b) Ga ; c) In. Chaque métal peut occuper des sites tétraédriques et octaédriques. Les flèches indiquent l'entrée du modificateur CaO	26

## Chapitre II



<b>Figure 2.1 :</b> Spectres de diffraction des rayons X de $Sb_2O_3$ commercial : a) représente la sénarmontite et c) la valentinite	40
<b>Figure 2.2 :</b> Spectres de diffraction des rayons X de verre et de gel de silice	41
<b>Figure 2.3:</b> exemple d'une courbe DSC	42
<b>Figure 2.4 :</b> schéma d'une cellule DSC	43
<b>Figure 2.5 a :</b> photo du verre $80 Sb_2O_3 10 CdCl_2 10SrCl_2$ sous forme de billes de 2-3 mm	45
<b>Figure 2.5 b :</b> photo du verre $80 Sb_2O_3 10 CdCl_2 10SrCl_2$ en échantillons de 5 mm d'épaisseur coulés dans des moules en laiton et recuit 8 heures	45
<b>Figure 2.6 :</b> Domaine vitreux du système $Sb_2O_3$ - $CdCl_2$ - $SrCl_2$	46
<b>Figure 2.7 :</b> Diffractogramme X du système vitreux $(100 - x) Sb_2O_3 x CdCl_2 10 SrCl_2$ en forme de halo amorphe	47
<b>Figure 2.8 :</b> domaine vitreux du système $Sb_2O_3 CdCl_2 0.5 SrCl_2 + 0.5LiCl$	48
<b>Figure 2.9 :</b> Domaine vitreux du système $Sb_2O_3 CdCl_2 0.5 SrCl_2 + 0.5NaCl$	49
<b>Figure 2.10 :</b> domaine vitreux du système $Sb_2O_3 CdCl_2 0.5 SrCl_2 + 0.5CaCl_2$	51
<b>Figure 2.11 :</b> Domaine vitreux du système $Sb_2O_3 CdCl_2 0.7 SrCl_2 + 0.3BaCl_2$	52
<b>Figure 2.12 :</b> domaine vitreux du système $Sb_2O_3 0.5 CdCl_2 + 0.5 ZnCl_2 SrCl_2$	53
<b>Figure 2.13 :</b> Evolution de la densité du système vitreux $(100-x) Sb_2O_3 x CdCl_2 10 SrCl_2$ ( $10 \leq x < 40$ ) en fonction du pourcentage molaire de $CdCl_2$	56

### Chapitre III

<b>Figure 3.1 :</b> Evolution de la température de transition vitreuse et la stabilité en fonction de $SrCl_2$ mol.% du système vitreux $Sb_2O_3 - SrCl_2$	66
<b>Figure 3.2 :</b> Evolution de la température de transition vitreuse et de la stabilité en fonction de la teneur en $CdCl_2$ du système vitreux $Sb_2O_3 - CdCl_2$	67
<b>Figure 3.3 :</b> Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du % molaire en $SrCl_2$ ou $(0.5 SrCl_2 + 0.5 MCl_n)$ {M = Li ; Na ; Ca ; Ba avec n = 1 ; 2} du système de $Sb_2O_3 CdCl_2 (0.5 SrCl_2 + 0.5 MCl_n)$ en comparaison avec la référence	68
<b>Figure 3.4 :</b> Evolution de la stabilité en fonction du % molaire en $SrCl_2$ ou $(0.5 SrCl_2 + 0.5 MCl_n)$ {M = Li ; Na ; Ca ; Ba avec n = 1 ; 2} du système de $Sb_2O_3 CdCl_2 (0.5 SrCl_2 + 0.5 MCl_n)$ en comparaison avec la référence	69
<b>Figure 3.5 :</b> Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage molaire en $CdCl_2$ ou $(0.5 CdCl_2 + 0.5 ZnCl_2)$ du système $Sb_2O_3 (0.5CdCl_2 + 0.5 ZnCl_2) SrCl_2$ en comparaison avec la référence	70

<b>Figure 3.6 :</b> Evolution de la stabilité en fonction du% molaire en CdCl <sub>2</sub> ou (0.5 CdCl <sub>2</sub> + 0.5 ZnCl <sub>2</sub> ) du système de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5CdCl <sub>2</sub> + 0.5 ZnCl <sub>2</sub> ) SrCl <sub>2</sub> en comparaison avec la référence	70
<b>Figure 3.7 :</b> Schémas représentant la pyramide SbO <sub>3</sub> et le tétraèdre PO <sub>4</sub> avec trois atomes d'oxygène non pontant. La paire libre d'électrons 5s <sup>2</sup> de cation Sb <sup>3+</sup> occupe le même volume que celui de l'oxygène pontant de tétraèdre PO <sub>4</sub> . Les deux unités élémentaires conduisent à une structure bidimensionnelle	72
<b>Figure 3.8 :</b> Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques Tg : température de transition vitreuse dilatométrique et Tr : température de ramollissement dilatométrique	73
<b>Figure 3.9 :</b> Variation du coefficient de dilatation en fonction des pourcentages molaires de SrCl <sub>2</sub> ou CdCl <sub>2</sub> des deux systèmes binaires Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SrCl <sub>2</sub> et Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CdCl <sub>2</sub>	75
<b>Figure 3.10 :</b> Variation de coefficient de dilation dans le ternaire en fonction du % en CdCl <sub>2</sub>	75
<b>Figure 3.11 :</b> Evolution de la viscosité en fonction de la température des verres (100 - x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x SrCl <sub>2</sub> (15 ≤ x ≤ 30)	78
<b>Figure 3.12 :</b> Evolution de la viscosité en fonction de la température des verres (100 - x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x CdCl <sub>2</sub> (x = 20 ; 30)	79
<b>Figure 3.13 :</b> Ajustement linéaire de log μ = f (1/T) des verres (100 - x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x SrCl <sub>2</sub> (15 ≤ x ≤ 30)	79
<b>Figure 3.14 :</b> Ajustement linéaire de log μ = f (1/T) des verres (100 - x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x CdCl <sub>2</sub> (x = 20 ; 30)	80

#### Chapitre IV

<b>Figure 4.1 :</b> Schema représentant l'écho d'une onde ultrasonore lors de son passage entre les deux milieux 1 et 2	87
<b>Figure 4.2 :</b> Photo montrant l'enregistrement d'echo d'une onde U.S longitudinale sur écran d'oscilloscope numérique	88
<b>Figure 4.3 :</b> Représentation schématique de cycle aller-retour d'une onde U.S longitudinale dans une lame de verre	89
<b>Figure 4.4:</b> Représentation schématique de la propagation d'une onde U.S transversale dans une lame de verre sous couplage visqueux	91
<b>Figure 4.5 :</b> Variation des modules élastiques en fonction de pourcentage de SrCl <sub>2</sub> dans le binaire Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SrCl <sub>2</sub>	93

<b>Figure 4.6 :</b> variation des modules élastiques en fonction du pourcentage de CdCl <sub>2</sub> dans le binaire Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CdCl <sub>2</sub>	94
<b>Figure 4.7 :</b> Variation des modules élastiques en fonction de pourcentage de CdCl <sub>2</sub> dans le ternaire (90-x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – x CdCl <sub>2</sub> – 10 SrCl <sub>2</sub>	94
<b>Figure 4.8 :</b> Variation de la microdureté Vickers en fonction de pourcentage de SrCl <sub>2</sub> dans le binaire Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SrCl <sub>2</sub>	96
<b>Figure 4.9 :</b> Variation de la microdureté Vickers en fonction de pourcentage de CdCl <sub>2</sub> dans le binaire Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CdCl <sub>2</sub>	96
<b>Figure 4.10 :</b> Variation de la microdureté Vickers en fonction de pourcentage de CdCl <sub>2</sub> dans le ternaire (80-x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – x CdCl <sub>2</sub> – 10 SrCl <sub>2</sub>	97
<b>Figure 4.11:</b> Transmission dans le visible des verres (100-x)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – x SrCl <sub>2</sub> (15 ≤ x ≤ 35)	98
<b>Figure 4.12:</b> Transmission dans le visible des verres (100-x)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – x CdCl <sub>2</sub> (20 ≤ x ≤ 35)	99
<b>Figure 4.13:</b> Transmission dans le visible du verre 80 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20 CdCl <sub>2</sub> – 20 SrCl <sub>2</sub>	99
<b>Figure 4.14 :</b> Transmission dans l'infrarouge des verres (100-x)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – x SrCl <sub>2</sub> (20 ≤ x ≤ 35)	100
<b>Figure 4.15 :</b> Transmission dans l'infrarouge des verres (100-x)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – x CdCl <sub>2</sub> (20 ≤ x ≤ 40)	101
<b>Figure 4.16 :</b> Transmission dans l'infrarouge du verre 80 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20 CdCl <sub>2</sub> – 20 SrCl <sub>2</sub>	101
<b>Figure 4.17 :</b> schéma montre le principe de mesure de l'indice de réfraction avec le couple prisme / verre à l'angle critique ( $N_{\text{prisme}} > N_{\text{verre}}$ )	102
<b>Figure 4.18 :</b> Propagation d'une onde lumineuse du milieu I vers le milieu II d'indice plus faible : (a) si $\Theta < \Theta_C$ l'onde passe en milieu II par réfraction. (b) $\Theta = \Theta_C$ le rayon réfracté se propage à l'interface. (c) $\Theta > \Theta_C$ réflexion interne totale	103
<b>Figure 4.19 :</b> l'intensité de signal chute à $\Theta \geq \Theta_C$ où se produit la réflexion totale interne	103
<b>Figure 4.20 :</b> relaxation: La relaxation (généralement exponentielle) longitudinale (le long de l'axe z est décrite par une constante de temps appelée T <sub>1</sub> , celle dans le plan x-y est décrite par la constante de temps T <sub>2</sub>	108
<b>Figure 4.21 :</b> Principe de la rotation à l'angle magique (MAS) d'un échantillon solide	109
<b>Figure 4.22 :</b> Séquence d'écho de spin synchronisée sur la vitesse de rotation	110
<b>Figure 4.23 :</b> Spectres des verres Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CdCl <sub>2</sub> SrCl <sub>2</sub> contenant 10, 15, 20 et 25% de Cd. Spectres de CdO non traité et calciné. Spectre de CdCl <sub>2</sub> . Les spectres sont normalisés en amplitude	111
<b>Figure 4.24 :</b> Corrélation du déplacement chimique isotrope et de la largeur à mi-hauteur en fonction du pourcentage de CdCl <sub>2</sub> introduit dans le verre	113

## Chapitre V

- Figure 5.1 :** la dégénérescence de niveau énergétique d'une terre en présence de différentes interactions 121
- Figure 5.2 :** schéma représentant une absorption suivi d'une émission spontanée dans une terre rare 122
- Figure 5.3 :** illustre le processus de relaxation croisée 123
- Figure 5.4 :** Schéma du trajet de la lumière dans le spectrofluorimètre Fluorolog FL3-22 SPEX-Jobin-Yvon 126
- Figure 5.5 :** Spectre d'émission de verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$  ( $e = 2$  mm) après excitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 501$  nm mesuré à température ambiante 128
- Figure 5.6 :** Spectre d'absorption du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$  ( $e = 2$  mm) 129
- Figure 5.7:** mécanisme de fluorescence  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre d'oxychlorure d'antimoine et cadmium : a) schéma montrant les processus d'excitation ; relaxation multiphonon et émission. b) schéma montrant le chenal de relaxation croisée probable entre deux  $\text{Nd}^{3+}$  voisins. c) schéma montrant le transfert d'énergie probable entre deux  $\text{Nd}^{3+}$  (migration de l'excitation) 130
- Figure 5.8 :** spectre d'émission de verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  ( $e = 2$  mm) enregistré à Température ambiante sous excitation 476 nm 133
- Figure 5.9 :** spectre d'excitation du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  ( $e = 2$  mm) enregistré à température ambiante sous émission 476 nm 133
- Figure 5.10 :** Spectre d'absorption visible du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  136
- Figure 5.11 :** Spectre d'absorption infrarouge du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  136
- Figure 5.12 a :** Schéma montrant les processus : d'excitation ; de relaxation multiphonon et d'émission de  $\text{Sm}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  138
- Figure 5.12 b :** Schéma montrant les chenaux de relaxation croisée probables de  $\text{Sm}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  en prenant comme référence un modèle de littérature 138
- Figure 5.13 :** Spectre d'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{EuF}_3$  ; obtenu à température ambiante sous  $\lambda_{\text{exi}} = 470$  nm 140
- Figure 5.14 :** Spectre d'émission de  $\text{Tb}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{TbF}_3$  ; obtenu à température ambiante sous  $\lambda_{\text{exi}} = 488$  nm 142
- Figure 5.15 :** Spectre d'émission de  $\text{Tb}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{DyF}_3$  ; obtenu à température ambiante sous  $\lambda_{\text{exi}} = 395$  nm 145

**Figure 5.16 :** Spectre d'excitation de  $\text{Dy}^{3+}$  sous  $\lambda_{\text{emi}} = 482 \text{ nm}$  pour le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-29.8\text{CdCl}_2:0.2\text{DyF}_3$  145

**Figure 5.17 :** Spectre d'émission à température ambiante de  $\text{Ho}^{3+}$  sous  $\lambda_{\text{emi}} = 470 \text{ nm}$  du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{HoF}_3$  146

**Figure 5.18 :** Spectre d'émission à température ambiante de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  sous  $\lambda_{\text{exci}} = 407 \text{ nm}$  du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{ErF}_3$  147

## Liste des tableaux

Intitulé de tableau	Page
<b>Chapitre I</b>	
<b>Tableau 1.1</b> : classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur, ou intermédiaire selon Zachariasen	12
<b>Chapitre II</b>	
<b>Tableau 2.1</b> : origine et pureté des produits de synthèse des verres	44
<b>Tableau 2.2</b> : Températures caractéristiques du système $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	47
<b>Tableau 2.3</b> : Températures caractéristiques de la ligne $(100-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ $x\text{CdCl}_2$ $5\text{SrCl}_2 + 5\text{LiCl}$	49
<b>Tableau 2.4</b> : Températures caractéristiques du système $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $0.5\text{SrCl}_2 + 0.5\text{NaCl}$	50
<b>Tableau 2.5</b> : Températures caractéristiques du système $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $0.5\text{SrCl}_2 + 0.5\text{CaCl}_2$	51
<b>Tableau 2.6</b> : Températures caractéristiques du système $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $\text{CdCl}_2$ $0.7\text{SrCl}_2 + 0.3\text{BaCl}_2$	52
<b>Tableau 2.7</b> : Températures caractéristiques du système $\text{Sb}_2\text{O}_3$ $0.5\text{CdCl}_2 + 0.5\text{ZnCl}_2$ $\text{SrCl}_2$	53
<b>Chapitre III</b>	
<b>Tableau 3.1</b> : Comparaison entre les compositions nominales et analysés des verres $(100-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ $x \text{CdCl}_2$ $10 \text{SrCl}_2$ ( $10 \leq x \leq 30$ )	65
<b>Tableau 3.2</b> : Techniques de mesure de la viscosité	77
<b>Tableau 3.3</b> : Paramètres d'Arrhenius et facteurs de corrélations linéaires des verres $(100 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ $x \text{SrCl}_2$ ( $15 \leq x \leq 30$ ) et $(100 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ $x \text{CdCl}_2$ ( $x = 20 ; 30$ )	80
<b>Chapitre IV</b>	
<b>Tableau 4.1</b> : Vitesses ultrasonores ( $V_L$ et $V_T$ ) et densité dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{SrCl}_2$	92
<b>Tableau 4.2</b> : Vitesses ultrasonores ( $V_L$ et $V_T$ ) et densité du système $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{CdCl}_2$	92
<b>Tableau 4.3</b> : Vitesses ultrasonores ( $V_L$ et $V_T$ ) et densité dans le système $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ - $x \text{CdCl}_2$ - $10 \text{SrCl}_2$	93
<b>Tableau 4.4</b> : Variation de l'indice de réfraction des verres $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CdCl}_2 - 10 \text{SrCl}_2$ mesuré par le minimum de déviation	104
<b>Tableau 4.5</b> : Déplacement chimique isotrope ( $\delta_{\text{iso}}$ ) et largeur à mi-hauteur (FWHM) des différents composés étudiés	112

## Chapitre V

<b>Tableau 5.1 :</b> Positions des bandes d'absorption de verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$ en comparaison avec la littérature	129
<b>Tableau 5.2 :</b> Comparaison entre les longueurs d'ondes du spectre d'excitation de verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$ et celles de la littérature	134
<b>Tableau 5.3 :</b> Comparaison des positions des bandes d'absorption infrarouge du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$ avec celles de la littérature	135
<b>Tableau 5.4 :</b> Comparaison de l'émission de l' $\text{Eu}^{3+}$ dans $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{EuF}_3$ avec les données de la littérature	140
<b>Tableau 5.5 :</b> Comparaison de l'émission de $\text{Tb}^{3+}$ dans $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{TbF}_3$ avec la littérature	142

## Liste des symboles

I : taux de nucléation  
U : taux de croissance  
T : température  
 $T_m$  : température de fusion  
 $T_f$  : température fictive  
 $r_a$  : rayon de l'anion  
 $r_c$  : rayon de cation  
F : force de Sun  
 $E_d$  : l'énergie de dissociation  
 $N_c$  : nombre de coordinance  
X : fraction de volume cristallisé  
 $I_V$  : la fréquence de nucléation par unité de volume  
 $Q^n$  : tétraèdre avec nombre d'oxygènes pontants égale à n.  
XRD : diffraction des rayons X  
NMR : résonance magnétique nucléaire  
 $d$  : distance entre plan de même famille cristallographique  
 $\theta$  : angle de diffraction  
 $\lambda$  : longueur d'onde de rayon X incident  
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage  
 $T_g$  : température de transition vitreuse  
 $T_x$  : température de début de cristallisation  
 $T_L$  : température de liquidus  
 $T_p$  : température de pic de cristallisation  
GFA : l'aptitude à la formation vitreuse  
H : facteur de stabilité vitreuse de Hruby  
S : facteur de stabilité vitreuse de Saad et Poulain  
[50 :§I] : la référence [50] de chapitre I  
 $\alpha$  : le coefficient de dilation thermique linéaire  
 $\Delta L/L_0$  : dilatation relative  
 $\tau$  : contrainte de cisaillement  
 $\eta$  : viscosité  
 $dv/dt$  : gradient de vitesse d'écoulement



$\Delta H$  : énergie d'activation de l'écoulement visqueux

$R$  : constante des gaz parfaits

MAS NMR : résonance magnétique nucléaire par rotation à l'angle magique

$\sigma$  : contrainte

$E$  : module de Young

$\varepsilon$  : déformation

$\nu$  : coefficient de Poisson

$G$  : module de Coulomb

$\gamma$  : déformation angulaire

$K$  : module élastique volumique

$V_L$  : vitesse de propagation d'une onde ultrasonore longitudinale

$V_T$  : vitesse de propagation d'une onde ultrasonore transversale

$\delta$  : temps de la traversée de milieu de couplage matériau-source ultrasonique

$n$  : nombre d'écho

$\rho$  : la densité de l'échantillon vitreux

mol.% : pourcentage molaire

HV : microdureté Vickers

$P$  : charge appliqué à l'échantillon par le microduromètre

$d$  : diamètre de l'empreinte de Vickers

$I_0$  : est l'intensité de la lumière incidente.

$I$  : est l'intensité de la lumière sortante.

$\alpha$  : est le coefficient d'absorption

$X$  : est la longueur du trajet optique

$T$  : transmission optique

$\omega$  : est la pulsation angulaire du rayonnement électromagnétique.

$k$  : est le coefficient d'extinction linéique, il exprime l'atténuation de l'énergie du rayonnement électromagnétique à travers le milieu.

$c$  : est la célérité du rayonnement électromagnétique dans le vide

$N_{\text{prisme}}$  : indice de réfraction de prisme

$N_{\text{verre}}$  : indice de réfraction de verre

$\Theta_C$  : angle critique de la réflexion interne totale

$\nu_0$  : fréquence de Larmor

$B_0$  : intensité de champ magnétique

$\gamma$  : le rapport gyromagnétique

$\delta_{\text{iso}}$  : déplacement chimique isotrope

FWHM : la largeur à mi-hauteur

$\text{LnF}_3$  : fluorure de lanthanides

$H_{\text{conf}}$  : Hamiltonien configurationnel

$H_{\text{el}}$  : Hamiltonien tenir compte l'interaction électronique

$H_{\text{s-o}}$  : Hamiltonien tenir compte l'interaction spin-orbite

$H_x$  : Hamiltonien tenir compte l'influence de champ cristallin

$\mathbf{W}_{\text{MP}}(\mathbf{0})$  : le taux d'émission multiphonon à basse température

$\mathbf{P}$  : le nombre de phonons d'énergie  $\hbar\omega$  mis en jeu dans la transition.

$\lambda_{\text{exc}}$  : longueur d'onde d'excitation de la luminescence

$\beta$  : le rapport néphélauxétique

## **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 omniprésent dans la vie quotidienne. Le verre est utilisé dans d'innombrables secteurs stratégiques : bâtiment, automobile, santé, informatique, télécommunications, optique et optronique...L'automatisation et l'optimisation des procédés de fabrication ont permis de répondre aux cahiers des charges correspondants.

Pour la majorité des applications concernées, les verres utilisés sont à base de silicates ; borates, 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 répondre aux besoins. Tandis que les verres fluorés à base de Zirconium repoussent ces limites 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 à base d'oxydes métalliques lourds (HMOGs) présentent un ensemble de caractéristiques attrayantes : tenue mécanique, résistance chimique, fenêtre de transparence et faible énergie de phonon.

Dans ce groupe de HMOG, l'émergence des verres d'antimonite ouvre des perspectives prometteuses pour diverses applications photoniques puisque ils possèdent toutes ces qualités en particulier un indice de réfraction élevé, une transparence jusqu'à l'infrarouge moyen et une haute susceptibilité non linéaire d'ordre trois.

Le présent travail porte sur l'exploration et la synthèse des nouveaux verres d'oxychlorures d'antimoine. Nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à la caractérisation physico-chimique du système ternaire  $Sb_2O_3 - CdCl_2 - SrCl_2$ . Des aspects particuliers ont été abordés tout au long de cette dissertation notamment la stabilité des systèmes complexe et le dopage en lanthanides trivalents pour des études spectroscopiques, notamment de photoluminescence. Cette thèse se compose de Cinq chapitres:

- Dans le premier chapitre nous avons mis l'accent sur un rappel bibliographique qui touche la nature et la structure des verres. Une définition détaillée de l'état vitreux a été abordée. Puis nous avons décrit le phénomène de transition vitreuse, ainsi que les différents critères de vitrification selon l'aspect structural ou cinétique. Un autre point soulevé concerne l'architecture et l'évolution structurale des familles de verres inorganiques.

- Au long du deuxième chapitre nous avons exploré de nouveaux verres d'Antimonite dans des systèmes ternaires basés sur l'association de l'oxyde d'antimoine avec les chlorures de cadmium et strontium. Des systèmes quaternaires ont été obtenus avec la substitution partielle de  $\text{SrCl}_2$  par des éléments des groupes IA ; IIA et celle de  $\text{CdCl}_2$  par des composés du groupe IIB. Nous avons déterminé l'évolution du domaine vitreux du système de référence (le ternaire) suite à cette modification de la composition chimique. L'état vitreux a été confirmé par diffraction X tandis que diverses mesures physiques ont été faites, comme par exemple des valeurs précises de densité par pycnométrie à hélium. Les températures caractéristiques sont tabulées pour chaque composition. Tous les verres ainsi rapportés sont originaux.
- Le troisième chapitre constitue une suite logique de précédent. La variation des températures de transition vitreuse  $T_g$  ainsi que la stabilité des divers systèmes binaires ; ternaires ; et quaternaires ont été discutés sur la base d'une hypothèse structurale. Ce dernier se différencie des systèmes classiques en raison de la spécificité des verres d'antimonite. De la même façon, nous avons abordé la variation de la dilatation et de la viscosité avec la composition. L'analyse élémentaire par EDS indique une bonne concordance entre les compositions nominale et celles mesurées.
- Le quatrième chapitre présente une série d'analyses physiques mises en œuvre. Les caractérisations correspondantes sont classées en plusieurs catégories : optique (indice de réfraction ; transmission UV-visible et infrarouge) ; mécanique (module élastique ; microdureté) ; structurale (résonance magnétique nucléaire effectuée par rotation à l'angle magique : MAS RMN  $^{113}\text{Cd}$ ). Ces résultats sont discutés sur la base de l'hypothèse structurale précédemment décrite précédemment.
- Le dernier chapitre porte sur l'étude de la photoluminescence de verres d'oxychlorure dopés  $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 29.8 \text{ CdCl}_2 : 0.2 \text{ LnF}_3$  où  $\text{Ln} = \{\text{Nd} ; \text{Sm} ; \text{Eu} ; \text{Tb} ; \text{Dy} ; \text{Ho} ; \text{Er}\}$ . Nous nous sommes centrés sur l'analyse des spectres d'émission et d'excitation et sur les mécanismes qui les régissent. Les transitions correspondant aux raies observées ont été identifiées par comparaison avec les résultats de littérature.

# Chapitre I : Verre ; nature et structure

---

## I.1.Introduction

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

La fabrication du verre a été mise au point, il y a près 5000 ans, où l'on raconte l'histoire d'un marchand phénicien qui mélangea du sable et de nitre (nitrate de sodium) pour la construction d'un foyer. Sous l'action de la chaleur les deux produits, se mirent à fondre et il eut la surprise d'obtenir un matériau translucide après solidification. C'était la naissance du premier verre artificiel [2].

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

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

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

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

Du 10<sup>ème</sup> au 17<sup>ème</sup> siècles Venise a dominé l'art verrier, puis des groupes de Lorraine et Normandie se sont installés en Angleterre où le chauffage de fours était réalisé avec du charbon.

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

De nos jours le verre est omniprésent dans la vie quotidienne et présente l'intérêt majeur d'être utilisé dans les différents secteurs stratégiques à savoir le bâtiment, transport, éclairage, industrie chimique, etc. La maîtrise des techniques industrielles par l'automatisation et

l'optimisation des procédés assurent la pureté, l'homogénéité et les propriétés visées du produit vitreux.

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

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

## I.2.Définition du verre :

En science des matériaux l'une des voies classiques et les plus connues pour définir tel ou tel matériau est basée sur l'histoire de sa formation. En se basant sur ce principe on peut définir le verre avec deux façons :

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

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

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

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

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

## I.3.Transition vitreuse

Quand une fonte est refroidie à partir d'un point  $a$  d'une haute température, le volume  $V$  se rétrécit typiquement suivant la ligne  $ab$ . (Voir Fig.1.1). Bien que  $b$  soit le point de



solidification thermodynamique ; d'après Turnbull et Fischer [19] la cristallisation peut se produire si, et seulement si,

- le taux de nucléation  $I$  est suffisant afin d'avoir
- un taux de croissance cristallin significatif  $u$ .

La dépendance du taux de nucléation  $I$  et du taux de croissance cristallin  $u$  avec la température  $T$  est montrée dans la fig. 1.2. Noter que les deux paramètres sont nuls à  $T_m$ , par conséquent aucune cristallisation n'est prévue à la température de fusion  $T_m$ . Au fur et à mesure que le refroidissement s'achève les deux taux commencent à augmenter. Il peut y avoir un certain chevauchement dans les courbes (zone hachurée dans fig. 1.2), menant à la cristallisation sur une gamme de températures montrée ombrée dans la fig. 1.1. Le point  $c$  correspond à l'endroit de plus forte probabilité vis-à-vis la cristallisation. Le déroulement de la cristallisation dans la région ombrée de la fig.1.1 conduit à une diminution discontinue en volume à température constante (une transition thermodynamique de premier ordre), suivie de rétrécissement dû au refroidissement le long de la ligne cristalline  $de$  [20].

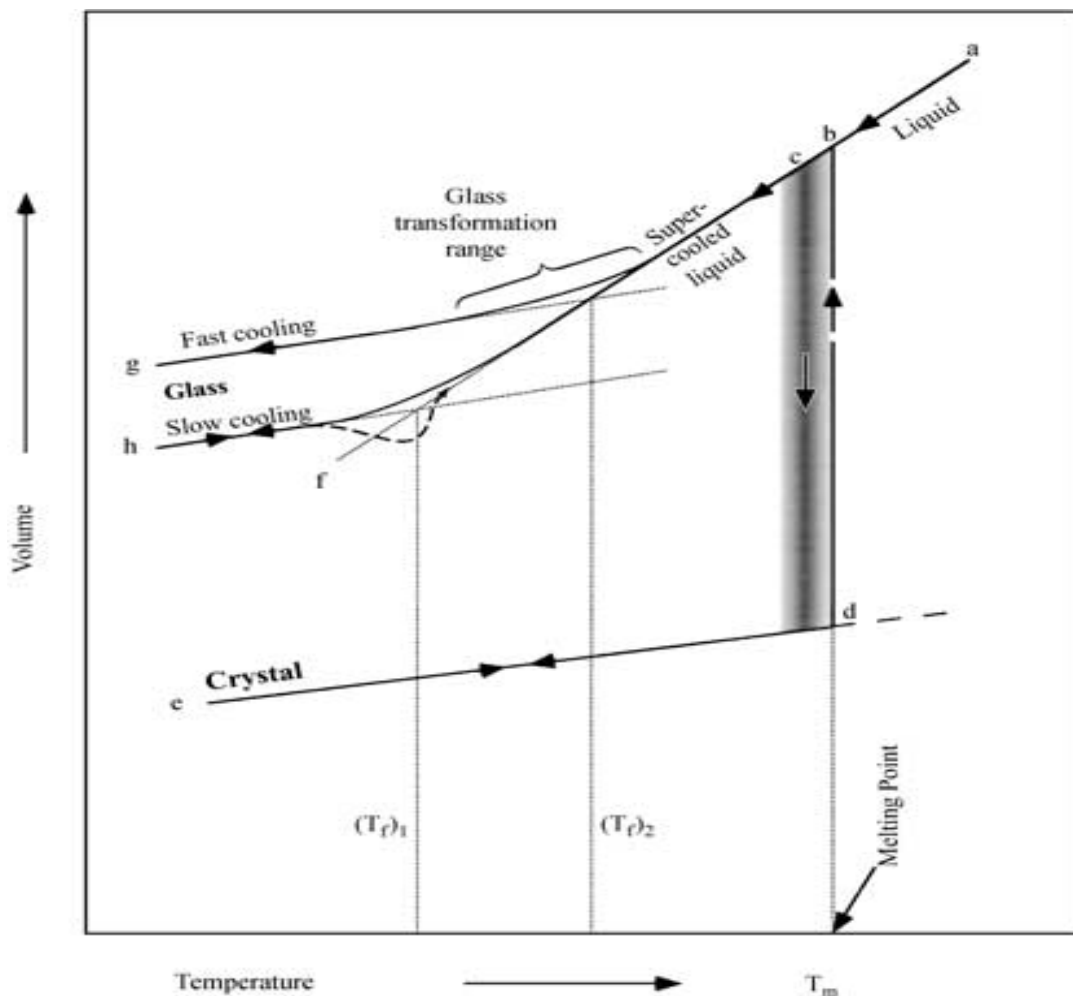
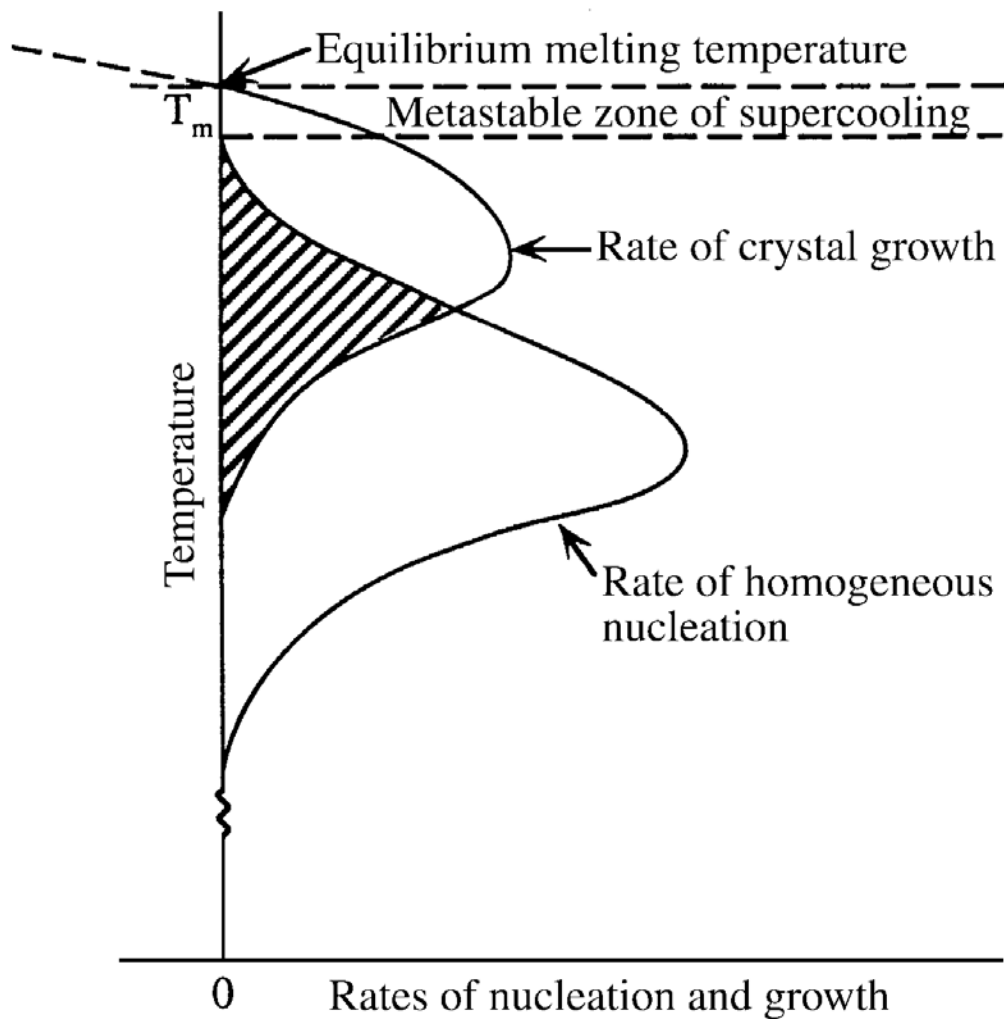


Figure 1.1 : diagramme volume-température [22]



**Figure 1.2 :** évolution de nucléation et croissance cristalline en fonction de la température [22]

En l'absence d'un chevauchement significatif entre les courbes de nucléation et de croissance cristalline, au point  $b$  le liquide passe d'une manière monotone dans un état de liquide surfondu sans apparition des cristaux. Si on refroidit davantage, la viscosité varie suivant une loi exponentielle [21], et les configurations atomiques du liquide ne peuvent pas se redistribuer dans la masse de façon à correspondre à l'état d'équilibre. Ceci a pour conséquence que la courbe exprimant la variation du volume commence à s'écarter de la ligne extrapolée  $bcf$ , et produit des courbes lisses du type  $bcg$  ou  $bch$ , selon la vitesse de refroidissement. La diminution de température s'achève, jusqu'à ce que la courbe devienne presque parallèle à la ligne de cristal. La contraction du volume dans l'état solide correspond essentiellement à la diminution des distances interatomiques, qu'il s'agisse de l'état cristallisé

ou de l'état vitreux. Si l'on refroidit l'échantillon plus rapidement ; la courbe relative au verre atteint le point  $g$  avec un volume plus grand comparativement au point  $h$  ; qui a été atteint après un refroidissement plus lent. La région incurvée joignant l'état vitreux et l'état liquide surfondu s'appelle la zone de transition vitreuse. La transition du liquide surfondu à l'état vitreux solide ne se produit pas à une température fixe; mais s'étale sur une gamme de températures. Il est cependant usuel de définir la température de transition vitreuse au point d'intersection de la ligne de verre avec la ligne du liquide. Pour la différentier de la valeur mesurée expérimentalement ( $T_g$ ), elle porte alors le nom de température fictive  $T_f$ . Il peut être admis que la structure du liquide à  $T_f$  est celle qui est figée dans l'état vitreux.

Si on réchauffe le verre partant du point  $h$  (fig.1.1), la variation de volume suit le même chemin que celui de refroidissement aux basses températures. Mais lorsque en atteint la zone de transition vitreuse la courbe de chauffage se décroche de l'autre, et le volume se rétrécit légèrement, puis augmente graduellement ce qui permet aux atomes d'occuper d'autres emplacements « désordonnés ». Lorsque l'on atteint l'état de liquide surfondu toute l'histoire thermique est effacée [22].

#### **I.4.Conditions de la formation vitreuse**

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse. On peut les classer en deux catégories : les unes fondées sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes ainsi que leurs forces de liaisons. D'autres critères basés sur des considérations cinétiques occultent complètement l'aspect structural et constituent la deuxième classe [23].

##### **I.4.1.Théories structurales**

Vu la grande diversité des substances formant des verres, il est difficile de trouver des critères généraux qui peuvent s'appliquer pour tous les cas, mais chacune des règles a ses propres limites [24].

###### **I.4.1.1.Critère de Goldschmidt**

Goldschmidt [25] a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques en 1926. Il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type  $MmOn$  ( $M$  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, où  $r_a$  et  $r_c$  sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et de cation.

Cette condition est satisfaite pour les oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{GeO}_2$ ; et par la suite pour  $\text{BeF}_2$  [26]. En cristalochimie 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.

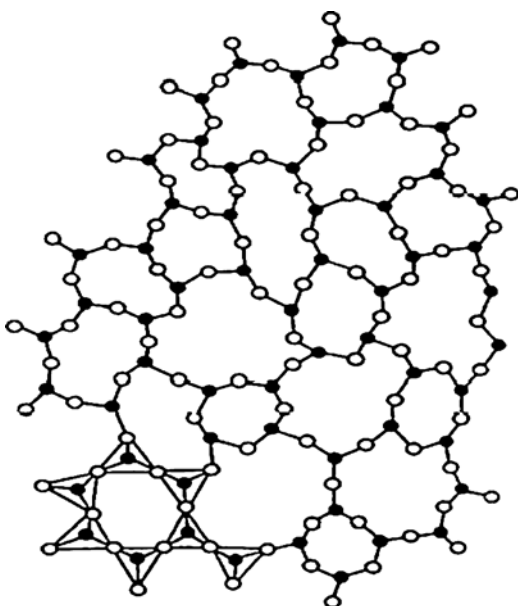
#### I.4.1.2. Critères de Zachariasen

Le critère de Goldschmidt n'est plus applicable pour certain cas, où la condition ( $0.2 < r_a/r_c < 0.4$ ) est satisfaite. Par exemple l'oxyde  $\text{BeO}$  impossible de le vitrifier [5].

Face au problème Zachariasen [27] a introduit la notion de réseau continu et désordonné (fig. 1.3) pour la description de la structure du verre. Du même il a supposé que les liaisons chimiques dans le réseau sont similaires à celles du cristal associé. Afin de favoriser l'état amorphe, Zachariasen a proposé les conditions suivantes :

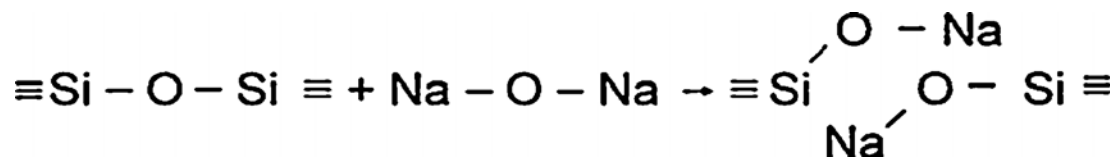
- 1- Le nombre d'oxygènes entourant l'atome M, doit être petit.
- 2- Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations M.
- 3- Les polyèdres peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arrêtes ni de faces communes.
- 4- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autre polyèdre.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de types  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2\text{O}$  et  $\text{M}_2\text{O}_5$ ; et pratiquement a été confirmé l'existence des verres :  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

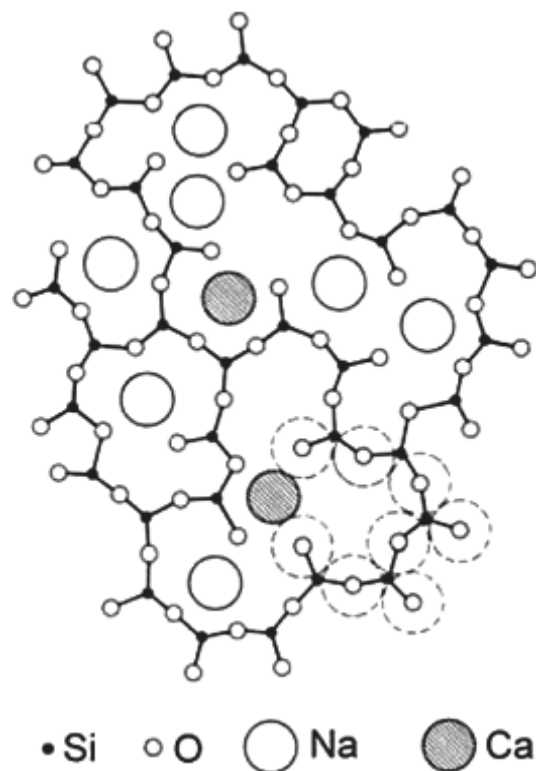


**Figure 1.3:** représentation 2D de réseau désordonné de verre de silice pure [28].

Concernant les systèmes à plusieurs constituants d'oxydes tels que le binaire  $M_2O-SiO_2$  (M étant un alcalin) la situation évolue d'une manière spectaculaire. A titre d'exemple l'addition de  $Na_2O$  a pour effet la séparation des motifs  $\equiv Si-O-Si \equiv$  [26] comme suit :



Le modèle de Zachariasen-Warren [29] représenté schématiquement à la figure 1.4 a dominé pendant plusieurs décennies la science du verre et constitue encore la référence habituelle.



**Figure 1.4 :** représentation 2D de modèle Zachariasen-Warren pour un verre sodocalcique (à base de silice) [28]

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

de réseau. Certains oxydes jouent suivant le cas le rôle d'un formateur ou d'un modificateur, on les appelle oxydes intermédiaires.

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

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

**Tableau1.1** : classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur, ou intermédiaire selon Zachariasen [27].

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

#### I.4.1.3.Critères basées sur la force de liaison

Dietzel [30] Cole [31] Stanworth[32] et Smekal [33] ont souligné l'importance de la covalence de la liaison M–O lors de la formation du verre d'oxyde M<sub>m</sub>O<sub>n</sub>.

Cette idée a été développée encore plus par Sun [34] et complétée par Rawson [35] ; d'après Sun pour qu'un liquide d'oxydes puisse conduire à un verre par trempe, il faut que dans le liquide les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tout réarrangement atomiques vers une structure cristalline. Sun a estimé la rigidité de la liaison M–O par la force  $F$  donné par :

$$F = E_d / N_c$$

Où  $E_d$  est l'énergie de dissociation de l'oxyde M<sub>m</sub>O<sub>n</sub>, transformant le cristal M<sub>m</sub>O<sub>n</sub> en un gaz d'atome M et O. tandis que  $N_c$  la coordinance de M dans M<sub>m</sub>O<sub>n</sub> cristallisé. Selon la valeur de

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

Dans l'utilisation de ce critère, il faut que toutes les liaisons soient de mêmes types. Si on l'appliquait à  $\text{CO}_2$  par exemple, on trouverait pour la force de la liaison C–O : 120 kcal/mol ; or les molécules de  $\text{CO}_2$  ne forment pas de verre (la force de liaison C–O ne compte pas devant les faibles forces de Van der Waals intermoléculaires) [5].

Rawson modifia cette force en divisant le facteur  $F$  par  $T_f$ , température de fusion de  $\text{M}_m\text{O}_n$  pour tenir compte du fait qu'un oxyde vitrifiera d'autant plus facilement que l'énergie thermique à éliminer par trempe sera faible, limitant ainsi les possibilités de réarrangement par diffusion.

#### 1.4.2. Conditions cinétiques

On peut former un verre si on empêche la cristallisation du liquide au refroidissement. La cristallisation se développe à partir de germes dont certains viennent de l'extérieur du système (impuretés solides, parois) et les autres se forment spontanément. On distingue donc la nucléation hétérogène et la nucléation homogène. Seuls les systèmes pour lesquels la nucléation homogène peut être contrôlée donnent facilement du verre.

Dans les cas simples, la fraction de volume cristallisé du verre pendant le temps  $t$  à une température donnée est égal à [36] :

$$X = 1/3 \pi I_V u^3 t^4$$

$I_V$  : la fréquence de nucléation par unité de volume.

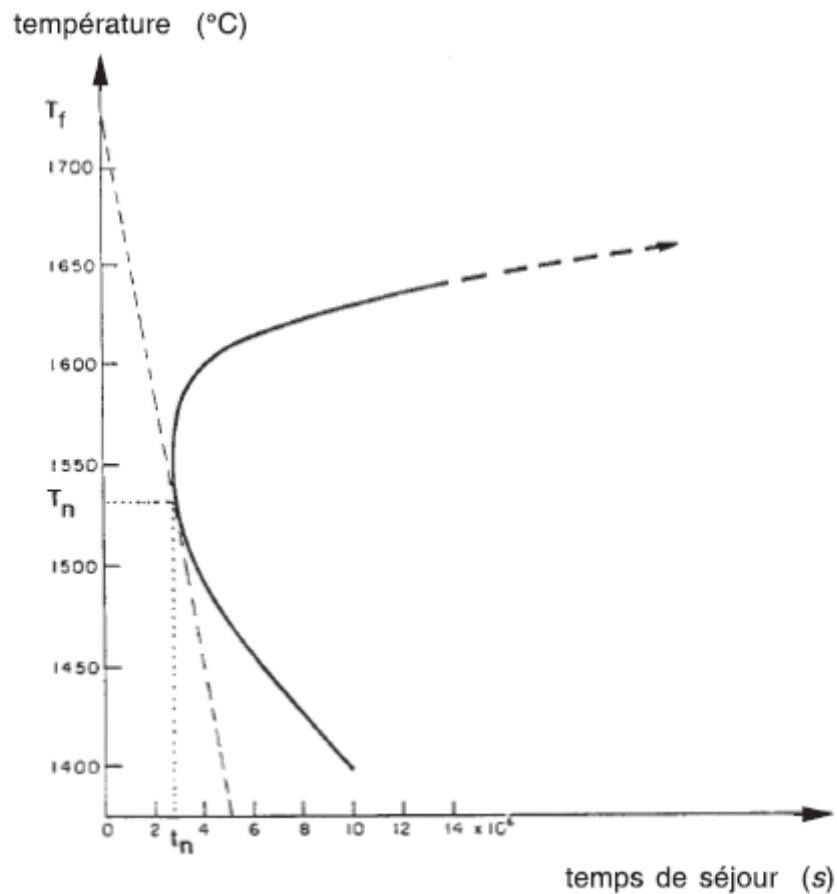
$U$  : le taux de croissance des interfaces liquide/cristal par unité de surface des interfaces.

Le temps nécessaire à la recristallisation d'un certain volume est représenté en fonction de la température par un diagramme appelé T-T-T (figure 1.5). L'ordonnée représente la température de solidification. L'abscisse exprime le temps nécessaire à la cristallisation d'un volume de l'ordre  $10^{-6}$  fois le volume total [37].

A haute température, le temps est très long car la nucléation est très lente. A basse température, le temps est aussi très long car le liquide présente alors une très importante viscosité qui ralentit les processus de réorganisation structurale impliqués par la recristallisation.

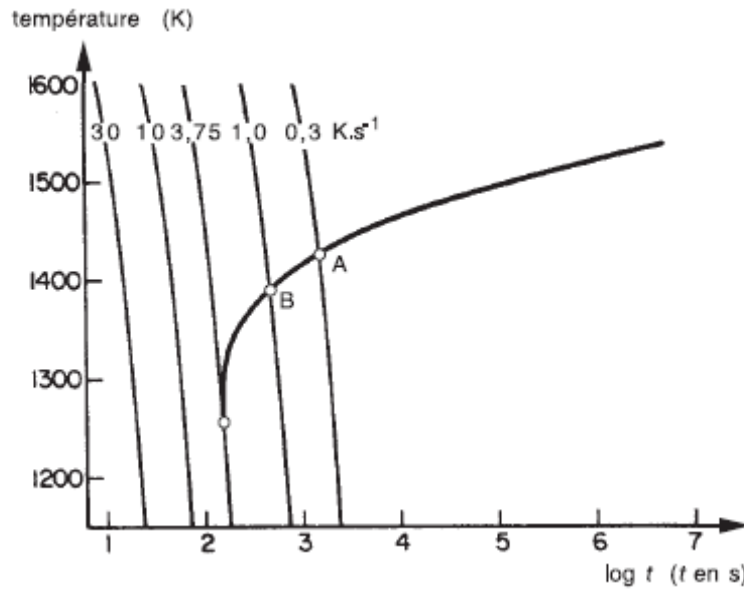
Le nez de la courbe TTT donne une estimation de la vitesse de trempe nécessaire à l'obtention d'un verre. Cette vitesse est elle-même reliée par l'intermédiaire de la conductibilité thermique à l'épaisseur maximale que l'on peut obtenir.

Une estimation plus réaliste de la vitesse critique de refroidissement peut être obtenue en construisant point par point des courbes dites « de refroidissement continu » (CT) par une méthode initialement développée pour la mise au point du traitement thermique des aciers [38] et appliquée plus tard à la formation des verres [39]. Dans cette méthode, on se fixe une vitesse constante de refroidissement et on tient compte, lorsque la température  $T$  est traversée, d'une part de la population de cristaux déjà générés aux températures plus élevées et, d'autre part, de la cinétique propre à cette température. La Figure 1.6 montre, pour un taux de cristallisation de  $10^{-6}$ , la construction de la courbe CT relative à l'anorthite dont la composition est  $2 \text{ SiO}_2 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3$  [40].



**Figure 1.5 :** courbe (T-T-T) de silice pour un taux de cristallisation de  $10^{-6}$  [37]





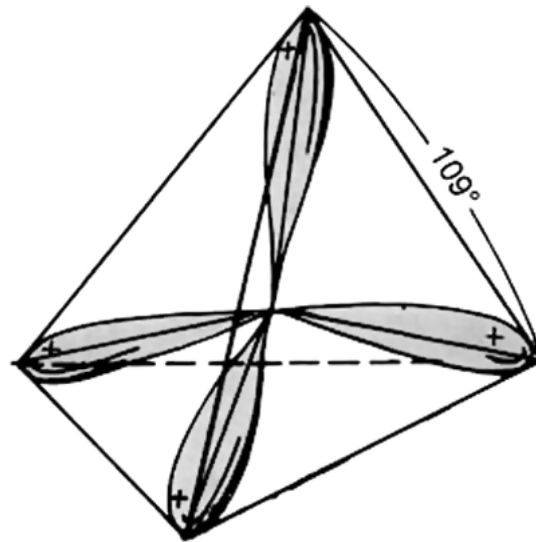
**Figure 1.6 :** Courbe CT pour l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Pour que le taux fixé de cristallisation ( $10^{-6}$ ) ne soit pas atteint, il faut que la vitesse de refroidissement du liquide soit  $\geq$  à 3,75  $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  [22].

### 1.5. Structure des verres :

Dans cette partie on veut discuter les différents aspects structuraux pour chaque famille de verres. Concernant les verres de silice, on doit évoquer certains points particuliers ; puisque le modèle de Zachariasen [27] qu'en a déjà vu au paragraphe précédent, a mis la lumière sur leurs structures.

#### 1.5.1. Verre de silice :

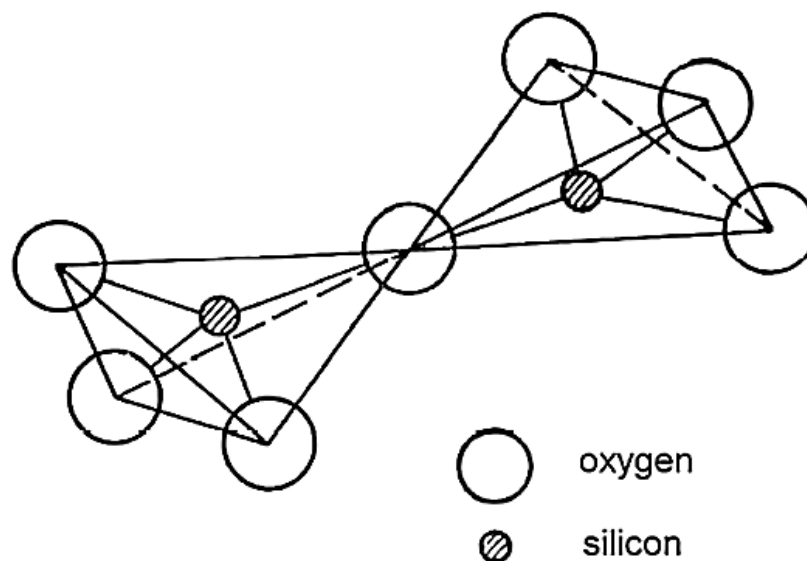
Dans ce paragraphe on a voulu insister sur le mécanisme de formation des tétraèdres de silicates qui sont à l'origine de l'état vitreux. L'atome de silicium comporte 14 électrons dont quatre parmi eux constituent les électrons de valence. Ces derniers nécessitent une faible énergie afin de les avoir excités. Il s'agit d'un réarrangement au niveau des couches extérieures ; d'où un processus d'hybridation a lieu. Les électrons des niveaux énergétiques supérieurs obtiennent des spins parallèles ; et antiparallèles pour ceux de l'orbital S. Il s'ensuit que les orbitales moléculaires de type  $\text{SP}^3$  se forment ; où ils logent les électrons de valences avec des spins parallèles. Cette configuration n'est plus stable, et cet orbitale se déforme en tétraèdre. Il comporte les électrons de valence dans ses quatre coins comme le montre la figure (1.7).



**Figure 1.7 :** représentation des orbitales hybrides  $SP^3$  de Silicium [41]

Dans cette situation l'atome de silicium peut facilement réagir avec l'oxygène  $O_2$ , après la dissolution de sa liaison homopolaire. Alors quatre oxygènes vont se fixer par les électrons des coins du tétraèdre. Pour que l'oxygène se stabilise (obtient la configuration d'un gaz noble) impérativement il doit avoir un deuxième électron. Il le prend par le biais de l'ion silicium voisin et forme un pont entre deux tétraèdres  $SiO_4^{+4}$  (Figure : 1.8).

L'angle de la liaison Si-O-Si peut atteindre  $180^\circ$  dans des cas particuliers, mais d'une manière générale varie dans de grandes limites. Par contre l'angle central du tétraèdre O-Si-O conserve une valeur constante de l'ordre de  $109^\circ 28'$  (figure : 1.7) [41].



**Figure 1.8 :** connexion de deux tétraèdres de silicate par oxygène pontant [41].

### 1.5.2. Verre de phosphate :

L'anhydride phosphorique  $P_2O_5$  comme la silice, est un des principaux formateurs de réseaux vitreux, dont les tétraèdres  $PO_4$  constituent la base de l'ossature du réseau. Dans ce site la pentavalence du phosphore requiert la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$ . ils sont localisés sur une double liaison  $P=O$  pour  $P_2O_5$  et plus ou moins délocalisés sur les liaisons  $P-O$  non pontantes pour les autres compositions. C'est pourquoi il ne peut exister que 3 atomes d'oxygène pontant, au maximum dans chaque  $PO_4$ . Sur la figure 1.9 est donnée une représentation schématique des tétraèdres silicatés et phosphatés respectivement dans  $SiO_2$  et  $P_2O_5$ . D'après Van Wazer [42] les entités structurales permettant de décrire toutes les configurations possibles sont au nombre de quatre : groupement point branchement, groupement intermédiaire, groupement terminal, et groupement isolé.

La figure 1.10 décrit schématiquement ces différents groupements. L'introduction d'oxyde modificateur dans  $P_2O_5$  conduit à sa dépolymérisation et par conséquent à la formation d'espèces plus courtes. Selon Averbuch-Puchot et Durif [43] les phosphates peuvent être classés en quatre catégories.

**1- Les monophosphates :** il s'agit de composés constitués de groupement  $PO_4^{3-}$  isolés.

**2- Les phosphates condensés :** cette famille est définie comme des sels constitués d'anions phosphatés condensés où chaque anion contient un ou plusieurs types de liaisons  $P-O-P$ . Au sein de cette famille on peut distinguer trois types :

**2.1- les polyphosphates :** ce sont des enchaînements linéaires formés de tétraèdres  $PO_4$ . Il ont la formule suivante :  $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ .

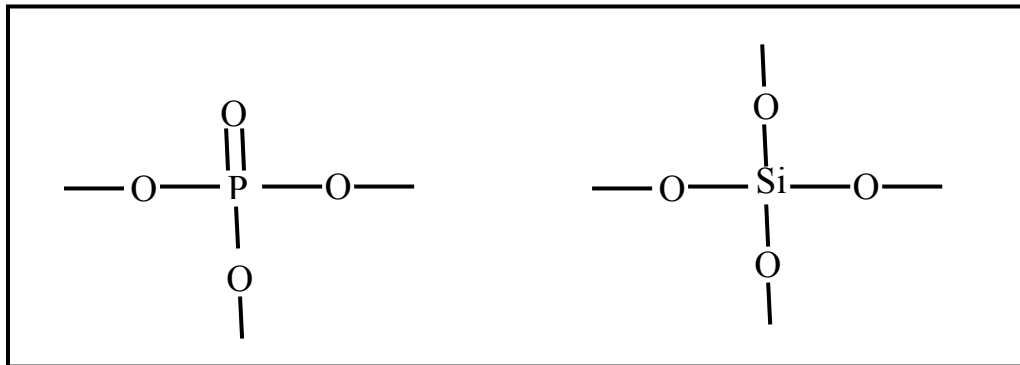
La nomenclature dépend de la valeur de  $n$  ; pour  $n$  entre 2 et 5 on parle de d'oligophosphates.

$n= 2$  :  $[P_2O_7]^{4-}$  il s'agit du pyrophosphate ou diphosphate

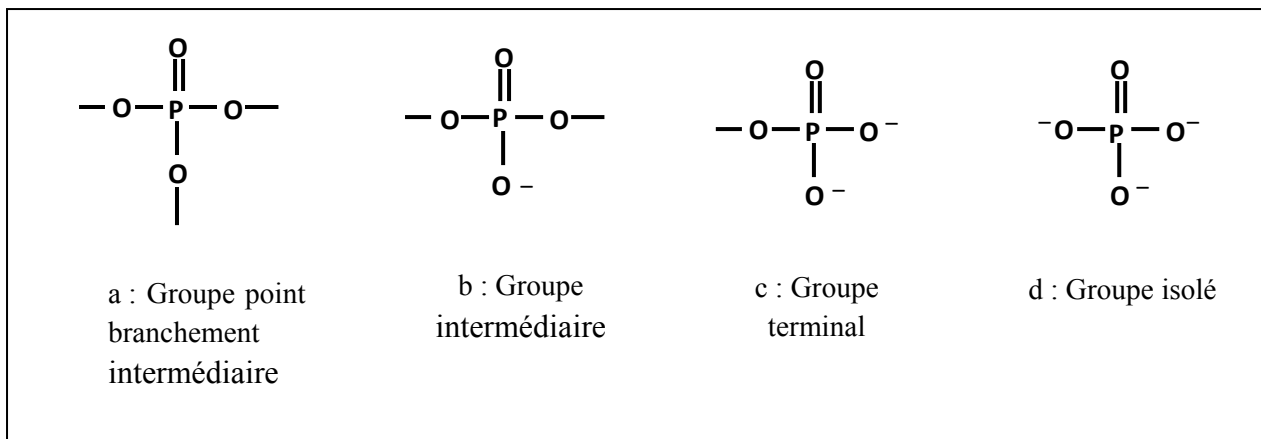
$n= 3$  :  $[P_3O_{10}]^{5-}$  il s'agit du tripolyphosphate ou triphosphate

$n= 4$  :  $[P_4O_{13}]^{6-}$  il s'agit du tétrapolyphosphate ou tétraphosphate

si  $n$  tend vers l'infini :  $[P_nO_{3n}]^{n-}$  il s'agit du polyphosphate à longues chaînes ou métaphosphate et peut être décrit par la formulation  $[PO_3]_n$



**Figure 1.9 :** Entités structurales de base dans  $P_2O_5$  et dans  $SiO_2$  [42].



**Figure 1.10 :** les différentes configurations possibles du tétraèdre  $PO_4$  [42].

**2.2 Les cyclophosphates :** ce type de phosphates condensés correspond à l'association cyclique d'anions phosphatés partageant essentiellement des sommets : ils ont la formule suivante :  $[P_nO_{3n}]^{n-}$ .

**2.3 Les ultraphosphates :** ce sont des phosphates très riches en  $P_2O_5$  dont les tétraèdres peuvent partager trois sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule suivante :  $[P_{2m+n}O_{5m+3n}]^{n-}$ .

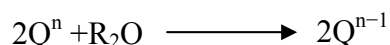
**3- Les adducts :** ce sont des composés contenant des anions phosphatés et d'autres anions (phosphatés ou pas) formant des unités indépendantes.

**4- Hétéropolyphosphates :** ce sont des anions phosphatés condensés formant des enchaînements (finis ou infinis) pour les quels les tétraèdres partagent soit des sommets soit des arrêtes.

### Les phosphates : Modèles structuraux :

Pour la description de l'enchaînement des tétraèdres il est devenu conventionnel d'utiliser le terme  $Q^n$ , n étant le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre [44].

L'ajout d'un oxyde modificateur à  $P_2O_5$  conduit à la création d'oxygène non pontants au détriment des oxygènes pontants. La dépolymérisation du réseau phosphaté suite à l'addition d'un oxyde alcalin  $R_2O$  peut être décrite par les pseudo-réactions [42] :



Pour les verres du système  $x R_2O (1-x)P_2O_5$ , la concentration des tétraèdres  $Q^n$  peut être déterminée en fonction de la composition [44].

Pour le cas des ultraphosphates ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), la fraction des tétraèdres  $Q^3$  et  $Q^2$  est donnée comme suit :

$$f(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} \quad ; \quad f(Q^2) = \frac{x}{1-x}$$

Pour les polyphosphates ( $0.5 < x < 0.67$ ) le réseau est constitué de chaînes de tétraèdres  $Q^n$  terminées de part et d'autre par des tétraèdres  $Q^1$ . Leurs fractions sont données par les relations suivantes :

$$f(Q^2) = \frac{2-3x}{1-x} \quad ; \quad f(Q^1) = \frac{2x-1}{1-x}$$

Lorsque la valeur de x est comprise entre 0.67 (pyrophosphate ou diphosphate) et 0.75

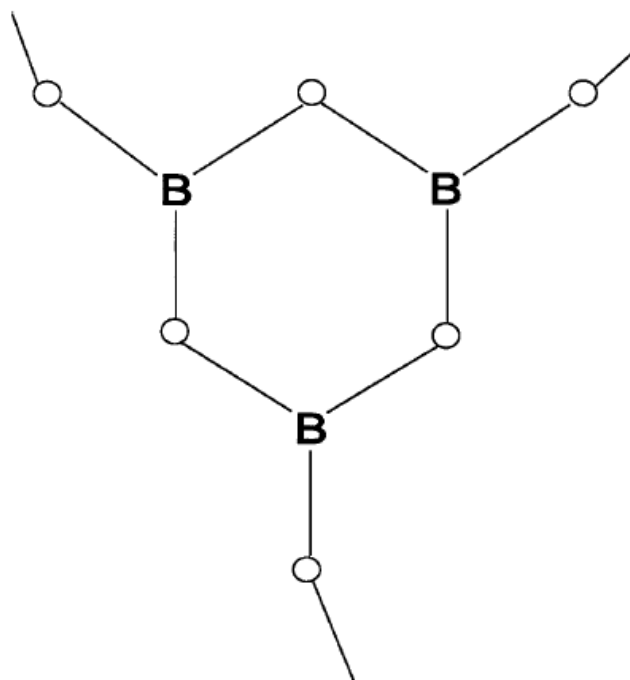
(orthophosphate ou monophosphate), les fractions des tétraèdres  $Q^1$  et  $Q^0$  sont données par les relations suivantes :

$$f(Q^1) = \frac{3-4x}{1-x} ; \quad f(Q^0) = \frac{2-3x}{1-x}$$

### 1.5.3. Verre de Borate :

L'unité structurale du verre de Borate (pure), est constituée d'un certain nombre de triangles  $BO_3$  reliés entre eux. Les atomes de bores sont légèrement hors du plan constitué par les oxygènes.

La variation des trois angles de l'oxygène non-pontant à l'extrémité de l'unité ; fournit la majeure partie de l'aspect aléatoire, du verre d'oxyde borique (voir figure : 1.11). La quantité de ces unités diminue avec l'augmentation de température [45 - 46].



**Figure 1.11** : unité structurale de base de verre d'oxyde de bore [45]

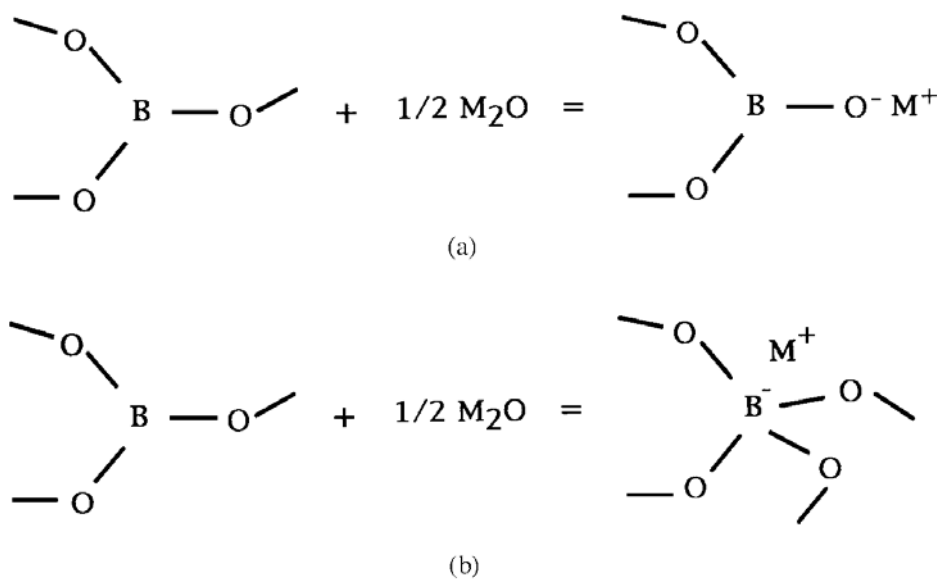
L'addition d'un ion alcalin à cet édifice, conduit à deux états de figures 1.12 a et b [45, 47] :

- 1- Chaque ion de sodium convertit un oxygène pontant en un oxygène non-pontant ; puis il s'attache avec lui-même comme c'est le cas des verres de silicate.
- 2- Un bore de coordinance trois (B3) se convertit en coordinance tétraédrique (B4). La présence de quatre oxygènes permet d'avoir le groupe  $\text{BO}_4$ , avec une charge nettement négative qui est à l'origine de la formation d'une liaison ionique entre l'alcalin et le groupe  $\text{BO}_4$ .

La conversion de B3 en B4, rapporte au réseau un niveau plus élevé de connectivité (sans création de tout d'oxygène non pontant), ayant comme conséquence une croissance de la température de transition vitreuse, et une diminution de coefficient de dilatation.

On l'a suggéré que l'addition de l'alcalin à l'oxyde borique est assisté par le mécanisme 2. Environ 33 mol.% d'oxyde alcalin, correspond à peu près 50% de B4 converti. Si on dépasse ce seuil, le mécanisme 1 intervient, et il y aura la formation d'oxygènes non pontants.

Des études à la résonance magnétique nucléaire, ont met en évidence cet aspect de changement de coordinance de bore ; dans les systèmes vitreux proprement dit [48-49].



**Figure 1.12 :** Evolution structurale de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , après addition des oxydes alcalins :  
 (a) Formation d'oxygène non pontant ; (b) conversion de la coordinance de Bore de triangulaire vers tétragonale [45].

#### 1.5.4. Verre de Germanate :

Comme il a été mentionné par Zachariasen [27] l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  est un formateur vitreux ; où son unité structurale est tétraédrique.

Les verres de Germanates et spécialement le système d'oxydes Germanium-Plomb se situent à la frontière entre les verres d'oxydes lourds (HMOG) et les verres classiques de silicates [50]. Les verres de Germanate alcalins  $x \text{M}_2\text{O} (1 - x) \text{GeO}_2$  ; sont caractérisés par la présence d'extrémum au cours de l'évolution des propriétés physiques en fonction de la composition. A titre d'exemple la densité la température de transition vitreuse et l'indice de réfraction.

Ce comportement est largement connu sous l'appellation "effet d'anomalie de Germanate" ; qui lui est attribué suite au caractère monotone de variation des propriétés physiques dans les verres de Silicates alcalins. L'origine de l'anomalie de Germanate est rendu au changement de nombre de coordination de germanium qui passe de 4 à 6 ; par création d'un oxygène pontant supplémentaire à travers le réseau vitreux [51 ; 52].

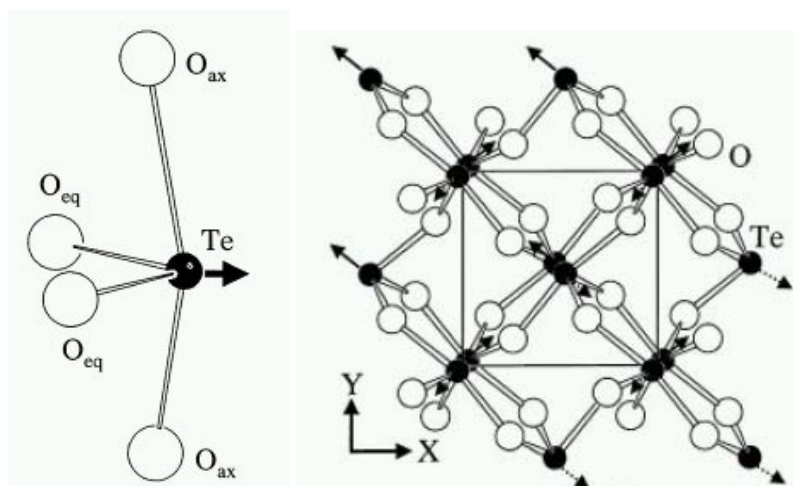
#### 1.5.5. Verre de tellurites :

La structure des verres de tellurites est similaire à celle du paratellurite ( $\alpha\text{-TeO}_2$ ) représenté dans la figure 1.13. Les unités  $\text{TeO}_4$  sont seulement liées au leurs sommets [53,54].

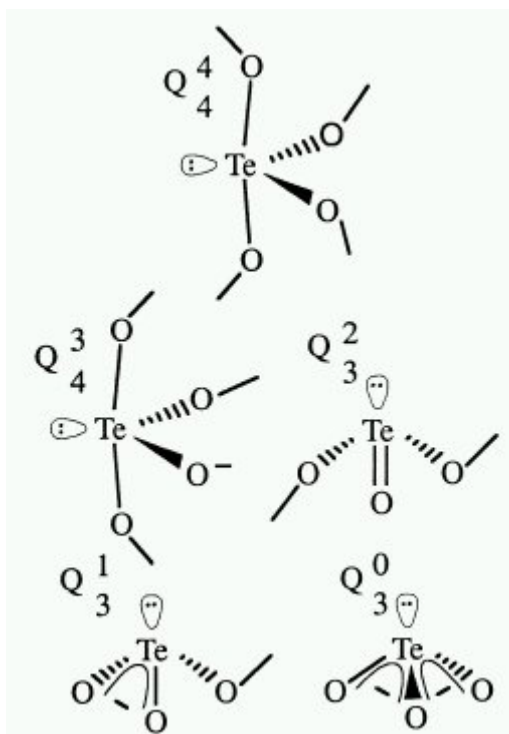
La combinaison de  $\text{TeO}_2$  avec des modificateurs de réseau (tel que  $\text{Na}_2\text{O}$ ) ou des intermédiaires (comme  $\text{ZnO}$ ), transforment la structure en modèle de chaînes. Pauling [55] a postulé que la stabilité ionique des tétraèdres (càd la force de liaison ionique), diminue à travers l'ordre impliqué par la série de partage : d'un sommet ; une arête ; une face. Cela est dû à la diminution de la distance entre cations. Cet effet favorise le caractère covalent des liaisons. Il imagine qu'une fonte à forte proportion en tétraèdres partageant les sommets, aura une viscosité plus élevée par rapport au 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cas, suite à une interaction ionique accrue. La cristallisation peut-être évitée sous un refroidissement rapide, conduisant à une croissance rapide de la viscosité. Ce qui empêche la remise en ordre atomique.

Mc Laughlin et al. [56, 57] ont montré l'existence de cinq types de polyèdres (voir figure 1.14) associés aux différentes compositions du système vitreux  $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ . Ces résultats sont obtenus par le biais de différentes techniques d'investigations à savoir : la diffraction des neutrons, XRD et NMR.





**Figure 1.13:** structure de  $\alpha$ - $\text{TeO}_2$  (les flèches représentent les doublets électroniques libres Te 5s) [53].



**Figure 1.14:** la variété des polyèdres qui peuvent exister dans les verres  $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  ( $Q_n^m$  signifie que l'unité structurale Q possède m Oxygène liées à l'atome central de Tellure et n Oxygènes pontant) [56].

### 1.5.6. Verre à base d'oxyde d'antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  est un formateur vitreux : en présence de modificateurs comme  $\text{CaO}$  il donne facilement un verre binaire. Il est composé de pyramides triangulaires  $\text{SbO}_3$  (les distances

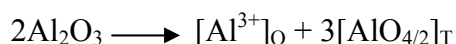
Sb—O : 2.023, 2.019 et 1.977 Å) et la paire d'électrons libres de l'antimoine  $\text{Sb}^{3+}$  se situe au quatrième coin. La coordinance de Sb est 3 (+1).

Avec des pyramides partageants des coins ; il se forme une structure en chaînes, consécutive à la faible liaison secondaire Sb—O [58- 61]. Les ions d'antimoine peuvent aussi exister en état  $\text{Sb}^{5+}$  et participent à la formation de verre par les unités  $\text{SbO}_4$  [62].

G. Poirier et al [63] ont étudié le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-PbCl}_2$ . Ils ont constaté qu'un changement structural a lieu si la concentration en  $\text{PbCl}_2$  atteint 30 mol.%. Cela se traduit par une diminution de la connectivité de réseau vitreux. Suite à l'incorporation de l'anion  $\text{Cl}^-$  la structure est devenu moins tridimensionnelle, avec plusieurs unités de petite dimension.

M.Srimiva Reddy et al.[64] ont étudié la structure des verres d'antimonite dans les systèmes multicomposants  $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3 : \text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M} = (\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})$ . La figure 1.15 illustre les configurations structurales pour chaque cas. L'oxyde CaO est un modificateur de réseau, après son introduction il casse les liaisons B-O-B, et B-O-Sb (les oxygènes de CaO perturbent la symétrie locale, et  $\text{Ca}^{2+}$  occupe les sites interstitiels) et provoque ce qu'on appelle des défauts de coordination, qui sont connus en tant que liaison balançant, avec oxygène non pontant. Cette configuration permet d'avoir une structure à longues chaînes en unités  $\text{SbO}_3$  où les molécules sont enlacées. L'introduction des ions métalliques (Al, Ga, In) conduisent à une structure en borate d'antimoine.

Des études antérieures ont mis l'accent sur le rôle d'aluminium. Au moyen de MAS RMN  $^{27}\text{Al}$ , on a pu conclure que les ions d'Aluminium peuvent occuper les sites tétraédriques avec  $\text{AlO}_4$ , et octaédriques avec les unités  $\text{AlO}_6$  [65 ; 66] :

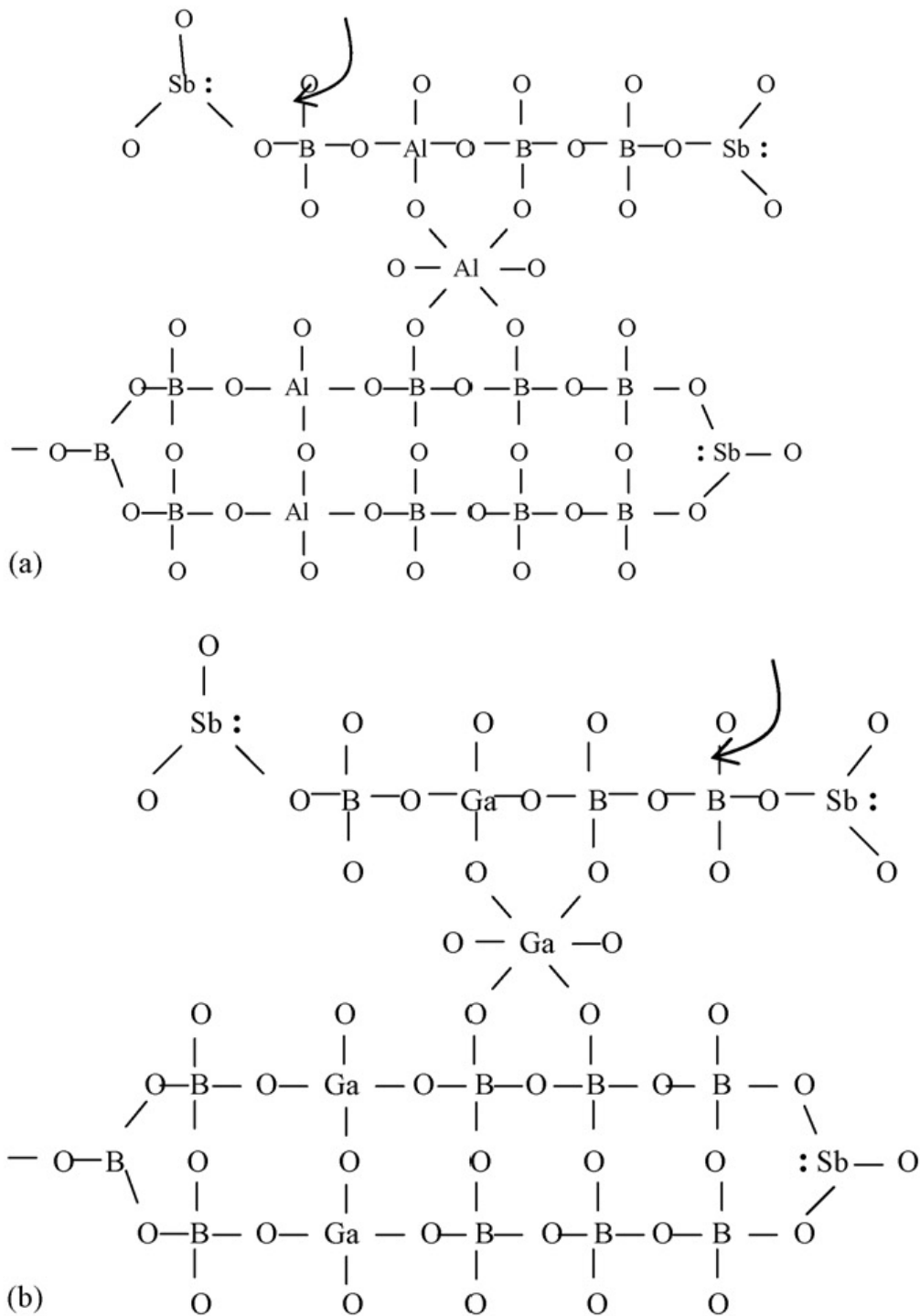


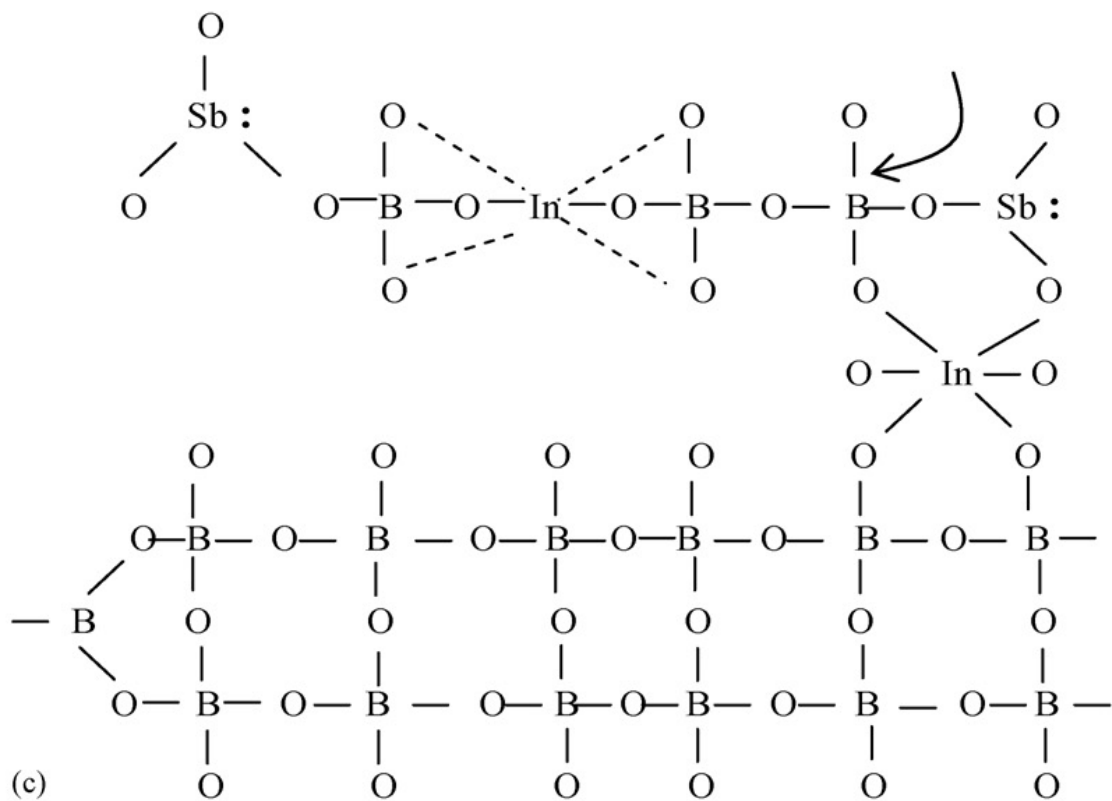
Les tétraèdres  $\text{AlO}_4$  peuvent s'insérer dans le réseau vitreux et alterner avec les tétraèdres  $\text{BO}_4$  comme il est décrit ci-dessous :



$\text{Ga}_2\text{O}_3$  agit comme formateur de réseau ; si les ions  $\text{Ga}^{3+}$  prennent préférentiellement la coordination 4 dans les verres d'oxydes. La charge négative excessive sur le tétraèdre  $\text{GaO}_4$  est compensée par la localisation d'un ion modificateur tout près, ou par la génération des oxygènes triples. Le tétraèdre  $\text{GaO}_4$  peut s'insérer dans le réseau vitreux, en alternance avec le tétraèdre  $\text{BO}_4$ . Dans d'autre verre le Gallium peut jouer le rôle d'un modificateur avec le motif  $\text{GaO}_6$ .

Il est suggéré que l'Indium occupe la position substitutionnelle octaédrique avec  $\text{InO}_6$  et peut former les unités de type  $\text{Sb-O-B}$  [67]. Du même il est possible que l'oxyde d'Indium peut former à l'intérieur du réseau vitreux  $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  des nano-cristaux [68].





**Figure 1.15 :** représentation des réseaux vitreux  $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  : a) introduction de Al ; b) Ga ; c) In. Chaque métal peut occuper des sites tétraédriques et octaédriques. Les flèches indiquent l'entrée du modificateur CaO [64].

### 1.5.7. Structure d'autres verres oxygénés

$\text{As}_2\text{O}_3$  est parmi les formateurs vitreux les plus forts ; il participe au réseau avec des pyramides  $\text{AsO}_3$  partageants des coins. La longueur de liaison  $\text{As-O}$  compris entre 1.72-1.81 Å, et les angles  $\text{O-As-O}$  ;  $\text{As-O-As}$  se trouvant dans les intervalles  $90^\circ$ -  $103^\circ$  et  $123^\circ$ -  $135^\circ$  respectivement [69,70].

Les verres de Tungstate et de Molybdate ( $\text{R}_2\text{O-WO}_3$  ;  $\text{R}_2\text{O-MoO}_3$ ) possèdent des structures en chaînes de tétraèdres  $\text{WO}_4$  ou  $\text{MoO}_4$ . Le Molybdène présente des unités structurales à coordinance plus élevés [71,72].

L'exploration des deux verres de Vanadates :  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  et  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CdO}$  ; a montré que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  se disposent entre les couches  $\text{V-O-V}$ . Cette disposition a une influence directe sur les liaisons isolé  $\text{V=O}$ , des groupes  $\text{VO}_5$  qui mène à une élévation des liaisons affectés de  $\text{V=O}$  [73].

Avec les verres de Nitrate, il faut s'écarter de l'hypothèse classique de réseau. La vitrification apparaît dans le système  $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$  seulement entre 40 et 60 % en masse de  $\text{Ca(NO}_3)_2$ .

Dans  $\text{Ca(NO}_3)_2$  pur fondu, il y a autour d'un anion  $\text{Ca}^{2+}$  des ions  $\text{NO}_3^-$  dans une première sphère, et de nouveau des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans une seconde sphère. Dans les fontes binaires, l'édification de la deuxième sphère est perturbée puisque il se trouve sur cette sphère d'autant plus de cations, et l'intensité de champs de ce dernier est plus faible. Dans ce cas la répulsion entre les différents cations est alors minimale. Cet état n'est pas favorable à la nucléation.

Des études thermodynamique de ces verres, ont montré qu'ils sont très proches à la structure de verre idéal.

Les verres d'Acétates et de Sulfates n'ont pas de structure réticulaire ; mais sont formés d'ions complexes divers. Exemple d'acétate binaire : Li-Na ; K-Ca ; Na-Ca et Acétates purs de Zn ou de Pb ; et finalement Sulfate  $\text{KHSO}_4$  [16].

#### 1.5.8. Verres fluorés :

La structure de verre  $\text{BeF}_2$  est constituée de tétraèdres  $[\text{BeF}_4]$  ; dont la distance Be—F égale à 0.154 nm. Ces tétraèdres ont des sommets communs et l'angle Be—F—Be fait en moyenne 146 °. Il en résulte une structure réticulaire voisine de celle de verre de Silice.

L'addition de fluorures alcalins RF conduit aux systèmes binaires ; jusqu'au limite de 50 mol.% de RF. L'ion alcalin joue le rôle de l'ion alcalinoterreux dans les verres de Silicates [74].

Les verres de Fluorozirconate ont été découverts pour la première fois par Michel et Marcel Poulain et al. A l'Université de Rennes dès 1974 [75].

Les liaisons chimiques dans les verres de Fluorozirconate ; sont beaucoup plus ioniques comparativement aux verres d'oxydes. La coordinance cette fois ci est plus élevée (7 ou 8) ; par rapport à l'alternatif classique (Silicates) [76].

#### 1.5.9. Verre de Chalcogénures :

Certains sulfures ou séléniures, seuls ou en combinaison, peuvent donner des verres. C'est le cas pour les sulfures et séléniures d'arsenic, de germanium, de bore et de silicium. Parfois sensibles à l'eau, ces verres présentent un grand intérêt pour la transmission infrarouge.

La structure des verres de Chalcogénures, ne peut pas être décrite au moyen d'un réseau aléatoire continu et isotrope ; comme dans le cas du Silicium amorphe.  $\text{A}_2\text{S}_3$ ,  $\text{A}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ , et

GeSe<sub>2</sub> possèdent localement une structure en couches, alors que S pur et Se sont en chaînes. Ces matériaux, sont considérablement flexibles sur le plan structural. Ceci en raison de la faible liaison de van der Waal's entre les couches ou les chaînes. Donc des changements structuraux puissent être facilement adaptés [77].

La diffraction des rayons X et de neutrons sur des échantillons vitreux en Sulfure et Séléniure ont montré un changement en unités structurales à moyenne distance. C'est en fonction des conditions de traitement ; il est possible d'avoir une polymérisation (en unités As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) ou des groupes pyramidaux As—S moins interconnectés [78].

### 1.5.10. Verre métalliques :

Des procédés d'hypertrempe permettent d'obtenir certains métaux ou alliages sous forme vitreuse. Les premiers verres métalliques de forte épaisseur (Bulk Metallic Glasses) ont été synthétisés en 1990 à base de La-Mg-Zr [79-82]. Au cours de l'année 1995 il apparait la première composition vitreuse basé sur le Fer : Fe-Al-Ga-P-C-B [83].

Trois règles empiriques doivent être remplies afin de stabiliser la fonte métallique surfondue [84-86] :

- Il faut avoir des systèmes à multicomposants (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 [87-89].

Le nombre de coordinance  $N_c$  peut être formulé avec [90] :

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

Où  $x$  représente le rapport des rayons atomique :  $x = r_a/r_b$ . Pour  $x = 1$ ,  $N_c = 4\pi = 12.56$ .

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

Afin d'explorer les détails de la structure des verres métallique (surtout à MRO) on fait appel à des moyens d'investigation conventionnels et souvent lourds. On citera l'EXAFS (extended

X ray absorption fine structure) ; la diffraction des rayons X aux petits angles [91-112] ; la microscopie électronique [113 ;114] (à haute résolution, ionique, en transmission, de fluctuation...etc.) ; la spectroscopie d'annihilation de positron (PAS) [115- 130].

**Bibliographie :**

- [1] D.C. Boyd, and D.A. Thompson. *Glass*, 3rd edition Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, 1980.
- [2] R.W. Douglas, and S. Frank. *A History of Glass Making*, Foulis & Co, London, UK 1972.
- [3] C. Zerwick. *A Short History of Glass*, H.N. Abrams Inc., New York (1990).
- [4] C .Bray. *Dictionary of Glass Materials and Techniques*, University of Pennsylvania Press, Philadelphia, PA. (2001).
- [5] J.Zarzycki. *Les Verres et l'Etat Vitreux*, Masson, Paris (1982).
- [6] P. Nandi, G. Jose / *Optical Fiber Technology* 14 (2008) 275–280
- [7] P.J. Moore et al. / *Optical Fiber Technology* 15 (2009) 377–379
- [8] K. Oh et al. / *Optical Fiber Technology* 12 (2006) 297–304
- [9] Z. Xiong, T. Chen / *Optical Fiber Technology* 13 (2007) 81–84
- [10] E.F. Chillce et al. / *Optical Fiber Technology* 12 (2006) 185–195
- [11] W.-P. Lin, R.C. Li / *Optical Fiber Technology* 14 (2008) 214–221
- [12] K.T.V. Grattan, et al. / *Sensors and Actuators* 82(2000)40–61
- [13] J. Canning / *Optics and Lasers in Engineering* 44 (2006) 647–676
- [14] A. Bellemare / *Progress in Quantum Electronics* 27 (2003) 211–266
- [15] R.Haase. *Termodinamik der Mischphasen*.Berlin, Springer 1956,
- [16] Horst Scholze ; *le verre : nature, structure et propriété* ; 2<sup>ème</sup> édition ; institut du verre Paris 1980.
- [17] F. James et al. / Springer Science+Business Media, LLC, 2008.
- [18] C.Barry carter, M.Grant Norton ; *Ceramic Materials Science and Engineering* ; Springer New York, 2007.
- [19] D. Turnbull, J.C. Fischer / *J. Chem. Phys.* 17, 71, (1949).
- [20] I.Muller, *A History of Thermodynamics*. / Springer Berlin Heidelberg (2007).
- [21] T. Lakatos, et al. / *Glass Technol.*, vol. 13, pp. 88–95, 1972.
- [22] K.Arun et al; *Inorganic Glasses*; McGraw-Hill Companies 2001.
- [23] Z.P.Lu, Y.Liu, C.T.Liu, *Bulk metallic glasses: evaluation of glass forming ability*, chapter 4, Springer US (2008).
- [24] B. Dubois, Thèse, Université de Bordeau I, (1984).
- [25] H. Rawson / vol. 2, 1st ed. London: Academic Press, 1967.
- [26] W. Vogel, *Glass chemistry*, 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1994.
- [27] Zachariasen W.H. /*J.Am.Chem.Soc.* 54, 3841, 1932.



- [28] D.Hulsenberg et al. *Microstructring of glasses*. / Springer Berlin Heidelberg, Vol.87, 2008.
- [29] B.E. Warren, Z. Kristallogr / Mineral. Petrogr. 86, 349 (1933)
- [30] A. Dietzel, / *Elektrochem.* 48, P.9 (1942).
- [31] H.Cole. / *J.Soc. Glass Tech.* 35, P. 366 (1947).
- [32] J.E. Stanworth. / *J.Soc. Glass Tech.* 32, P. 366 (1948).
- [33] A. Smekal. / *J.Soc. Glass Tech.* 35, P. 411 (1951).
- [34] K.H.Sun. / *J.Am. Cer. Soc.* 30, P. 277 (1947)
- [35] H. Rawson. *Inorganique glass forming systems*; Academic Press, New York, Chap. 7 et 8 (1967).
- [36] AVRAMI M., / *J. Chem.Phys.*, 7 (12), 1103–1112 (1939).
- [37] UHLMANN D.R., / *J. Non-Cryst.Solids*, 7 (4), 337-348 (1972).
- [38] GRANGE R.A., KIEFER J.M. / *ASM* 24, 85–114 (1941).
- [39] ONORATO P.I., UHLMANN D.R. / *J.Non-Cryst. Solids*, 22, 376–378 (1976).
- [40] UHLMANN D.R. / *J. Am. Ceram.Soc.* 66 (2), 95–100 (1983).
- [41] H.Dagmar, H.Alf, B. Alexander, *Silicate glasses*, Springer Series in Material Science, Volume 87, (2008).
- [42] J.R. Van Wazer, *Phosphorus and its compound*; Interscience, New York, Vol.1, (1958).
- [43] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Topics in phosphates chemistry*, Ed. World Scientific, (1996).
- [44] R.K. Brow. / *J.Non Cryst. Solids*, 263&264 (2000) 1.
- [45] Arun K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press New York, (1994).
- [46] J. Krogh-Mode. / *J.Non-Crist.solids* 1 (1969) 269-284.
- [47] A. Paul, *Chemistry of Glasses*, 2d ed., Chapman and Hall, London, 1990.
- [48] Bray P.J. / *The ceramic society of Japan*, 130, 1-20, (1974).
- [49] Bray P.J; O’Keefe J.G./ *Physics chem. Glasses* 4, 37- 46 (1963).
- [50] M. Iezid et al. / *J. Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2984–2988
- [51] Y.D. Yiannopoulos et al. / *J. Non-Crystalline Solids* 293 – 295 (2001) 244–249.
- [52] M.K. Murthy; J.Ip / *Nature* 201 (1964) 285.
- [53] A. P. Mirgorodsky, et al. / *J. Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, pp. 501-509, 2000.
- [54] W. Vogel, *Glass chemistry*, 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1994.
- [55] J. A. K. Tareen et al, *A basic course in crystallography*. Bangalore: Universities Press, 2001.

- [56] J. C. McLaughlin et al / *J. Non-Crystalline Solids*, vol. 274, pp. 1-8, 2000.
- [57] J. C. McLaughlin, et al / *J. Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 67-75, 2001.
- [58] B.V.R. Chowdari, K.L. Tan, F. Ling, / *Solid State Ionics* 113 (1998) 711.
- [59] L. Bih, El. Omari, et al. / *Solid State Ionics* 132 (2000) 71.
- [60] B.B. Das, R. Ambika, / *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 670.
- [61] B.V.R. Chowdari, P. Pramoda Kumari / *Solid State Ionics* 113 (1998) 665.
- [62] Y. Gandhi et al. / *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 89–97.
- [63] G.Poirier et al. / *J. Non-Crystalline Solids* 284 (2001) 117-122.
- [64] M. Srinivasa Reddy et al. / *J. Alloys and Compounds* 438 (2007) 41–51.
- [65] D. Muller, et al / *Phys. Chem. Glasses* 24 (1983) 37.
- [66] R.K. Brow, D.R. Tallant / *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 396.
- [67] K. Suzuya, et al / *J. Non-Cryst. Solids.* 258 (1999) 48.
- [68] I.V. Kityk, J. Ebothe, L. Qingsheng, S. Shaoyong / *J. Fang Nanotechnol.* 17 (2006) 1871.
- [69] D. Beeman, R. Lynds, M.R. Anderson / *J. Non-Cryst. Solids* 42(1980) 61.
- [70] B.V. Raghavaiah et al. / *Optical Materials* 29 (2007) 566–572.
- [71] Y.B. Dimitriou et al / *Journal of Non-Crystalline Solids* 192&193 (1995) 179-182
- [72] E. Yousef et al. / *J. Non-Crystalline Solids* 342 (2004) 82–88
- [73] V. Dimitrov / *J. Non-Crystalline Solids* 192& 193 (1995) 183-186
- [74] A.J. Leadbetter / *J. Non-Crystalline Solids* [188] 423-441.
- [75] M.POULAIN, et al. / *Mater. Res. Bull.* 10 (4), 243–246 (1975).
- [76] S.Aashamd et al. / *J. Non-Crystalline Solids* 213& 214 (1997) 341-344.
- [77] S.R. Elliott / *J. Non-Cryst. Solids* 81, 71 (1986)
- [78] A. Apling .et al. / *J. Non-Cryst Solids* 23, 369 (1977)
- [79]. A. Inoue, et al. / *J. Appl. Phys. Part 2* 27(12), L2248–L2251 (1988).
- [80]. A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto / *Mater. Trans. JIM* 30(12), 965–972 (1989).
- [81]. A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto / *Mater. Trans. JIM* 31(3),177–183 (1990).
- [82]. A. Peker and W. L. Johnson / *Appl. Phys. Lett.* 63(17), 2342–2344 (1993).
- [83]. A. Inoue, Y. Shinohara, and J. S. Gook / *Mater. Trans. JIM* 36(12), 1427–1433 (1995).
- [84]. A. Inoue / *Mater.Trans. JIM* 36(7), 866–875 (1995).
- [85]. A. Inoue / *Acta Mater.* 48(1), 279–306 (2000).
- [86]. A. Inoue / *Mater. Sci. Eng. A* 304–306, 1–10 (2001).
- [87]. D. B. Miracle / *Nat. Mater.* 3(10), 697–702n(2004).
- [88]. D. B. Miracle, et al. / *Philos. Mag. A* 83(20), 2409–2428 (2003).
- [89]. H. W. Sheng, et al. / *Nature* 439(7075), 419–425 (2006).

- [90]. T. Egami and S. Aur / *J. Non-Cryst. Solids* **89**(1–2), 60–74 (1987).
- [91]. S. Schneider, et al. / *Appl. Phys. Lett.* **68**(4), 493–495 (1996).
- [92]. A. Wiedenmann and J. M. Liu / *Solid State Commun.* **100**(5), 331–335 (1996).
- [93]. S. Schneider, et al. / *Mater. Sci. Forum* **225–227**, 59–64 (1996).
- [94]. A. Wiedenmann, et al. / *Mater. Sci. Forum* **225–227**, 71–76 (1996).
- [95]. P. Uebele, et al. / *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 613–617 (1997).
- [96]. A. Wiedenmann / *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 580–585 (1997).
- [97]. U. Gerold, et al. / *Physica B* **234–236**, 995–996 (1997).
- [98]. H. Hermann, et al. / *Physica B* **241–243**, 352–354 (1997).
- [99]. S. Schneider, et al. / *Physica B* **241–243**, 918–920 (1997).
- [100]. P. Uebele, et al. / *Physica B* **234–236**, 426–427 (1997).
- [101]. K. Shibata, et al. / *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **126**, 75–78 (1997).
- [102]. S. Schneider, et al. / *Mater. Sci. Forum* **235–238**, 337–342 (1997).
- [103]. J.-M. Liu, et al. / *Mater. Sci. Forum* **235–238**, 523–528 (1997).
- [104]. J. M. Liu / *Solid State Commun.* **105**(1), 71–75 (1998).
- [105]. N. Wanderka, et al. / *Mater. Sci. Forum* **269–272**, 773–778 (1998).
- [106]. J. F. Löffler, et al. *Appl. Phys. Lett.* **77**(4), 525–527 (2000).
- [107]. S. E. H. Abaidia and A. Wiedenmann / *Physica B* **276–278**, 454–455 (2000).
- [108]. J. F. Löffler, et al. / *Mater. Sci. Forum* **343–346**, 179–184 (2000).
- [109]. J. F. Löffler and W. L. Johnson / *Mater. Sci. Eng. A* **304–306**, 670–673 (2001).
- [110]. A. Hoell, et al. / *Scripta Mater.* **44**(8–9), 2335–2339 (2001).
- [111]. E. Pekarskaya et al. / *Acta Mater.* **51**(14), 4045–4057 (2003).
- [112]. X. P. Tang, et al. / *J. Non-Cryst. Solids* **317**(1–2), 118–122 (2003).
- [113]. J. Goldstein, et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed. (Springer, Berlin Heidelberg New York, 2003).
- [114]. M. M. J. Treacy and J. M. Gibson / *Acta Cryst. A* **52**, 212–220 (1996).
- [115]. I. Prochazka / *Mater. Struct.* **8**, 55–60 (2001).
- [116]. C. Nagel, et al. / *Phys. Rev. B* **57**(17), 10224–10227 (1998).
- [117]. C. Nagel, et al. / *Phys. Rev. B* **60**(13), 9212–9215 (1999).
- [118]. P. Asoka-Kumar, et al. / *Appl. Phys. Lett.* **77**(13), 1973–1975 (2000).
- [119]. K. M. Flores, et al. *Mater. Trans.* **42**(4), 619–622 (2001).
- [120]. K. M. Flores, et al. / *J. Mater. Res.* **17**(5), 1153–1161 (2002).
- [121]. P. Asoka-Kumar, et al. / *Appl. Surf. Sci.* **194**(1–4), 160–167 (2002).
- [122]. D. Suh, et al. / *J. Mater. Res.* **18**(9), 2021–2024 (2003).

- [123]. D. Suh and R. H. Dauskardt / *J. Non-Cryst. Solids* **317**(1–2), 181–186 (2003).
- [124]. B. P. Kanungo, et al. / *Intermetallics* **12**(10–11), 1073–1080 (2004).
- [125]. L. C. Damonte / *Ann. Chim. Sci. Mat.* **27**, 61–67 (2002).
- [126]. A. Rehmert, et al. / *Phys. Status Solidi A* **201**(3), 467–470 (2004).
- [127]. K. M. Flores / *Scripta Mater.* **54**(3), 327–332 (2006).
- [128]. Y. Shang / *Mater. Lett.* **59**(24–25), 3177–3180 (2005).
- [129]. J. F. et al. / *J. Phys. D* **38**, 946–949 (2005).
- [130]. D. Suh, et al. / *Acta Mater.* **50**(3), 537–551 (2002).

# Chapitre II : Exploration et synthèse de nouveaux verres Oxychlorés à base de $\text{Sb}_2\text{O}_3$

---

## 2.1 Introduction :

Les verres courants sont composés de Silicates, Borates, et Phosphates complexes ; ils assurent en général une bonne durabilité chimique, et stabilité contre la dévitrification. Des verres exotiques, libres de formateurs classiques, sont moins fréquents et souvent nécessitent un traitement spécial [1]. Ils offrent des propriétés spécifiques, qui peuvent être attractives pour les thématiques fondamentales ainsi que pour de potentielles applications. C'est le cas des verres d'oxydes métalliques lourds (HMOG : Heavy Metal Oxyde Glasses) qui ont fait l'objet de plusieurs études [2-4]. Les verres de Germanate – spécialement Germanate de Plomb – ont été développés depuis longtemps et se situent à la limite entre les silicates et les HMOG [5]. Par comparaison avec les verres d'oxydes ordinaires, les propriétés de HMOG incluent : une basse énergie de phonon, une transmission infrarouge étendue, un indice de réfraction élevé, avec une forte non linéarité optique [6 - 8]. Tandis que l'accent majeur était placé sur des verres de tellurites, basés sur  $TeO_2$  [7, 9,10], de nouveaux verres ont été rapportés dans des systèmes à plusieurs composants basés sur les oxydes d'Antimoine [11,12], Galium, Bismuth [2, 3], Vanadium [13, 14], Tungstène et Molybdène [15]. Parmi eux les verres d'antimonites suscitent un intérêt croissant parce qu'ils forment facilement des verres dans un très grand nombre de systèmes chimiques [11, 12, 14, 16 –18, 63 :§I]. Au-delà de la discussion sur l'existence de  $Sb_2O_3$  vitreux [19] l'aptitude à la vitrification de l'oxyde d'antimoine a déjà rapportée, en particulier avec les antimonites alcalins [20, 21]. Des Halogénures métalliques – Chlorures - Bromures et Iodures – peuvent être incorporés dans HMOG et conduire aux très larges sous-familles. Un exemple typique est le verre binaire  $TeO_2$ - $ZnCl_2$  [22]. Cependant la plus importante contribution dans les verres d'oxyhalogénures a été faite par Dubois et Portier dans plusieurs systèmes basés sur  $Sb_2O_3$  [16 – 17]. De tels verres sont très stables contre la dévitrification avec de basses températures caractéristiques ; ce qui facilite le traitement de ces verres et minimise la contamination des creusets. La transmission infrarouge est améliorée et l'indice de réfraction est élevé.

L'objectif du présent chapitre porte sur la recherche de nouveaux verres d'Antimonite. Nous avons opté pour le choix du nouveau ternaire  $Sb_2O_3$ -  $CdCl_2$ -  $SrCl_2$ . Dans le même contexte nous nous sommes intéressés à de nouveaux verres quaternaires résultant de la substitution partielle de  $SrCl_2$  par des éléments des groupes IA ; IIA et  $CdCl_2$  avec IIB. En termes de compositions on aboutit aux systèmes suivants:  $Sb_2O_3$ -  $CdCl_2$ - ( $0.5 SrCl_2 + 0.5 RCl_2$ ) et  $Sb_2O_3$ -  $CdCl_2$ - ( $0.5 SrCl_2 + 0.5 BaCl_2$ ) avec  $\{R=Li, Na, Ca\}$ .

Le Chlorure de Cadmium  $CdCl_2$  a été substitué par  $ZnCl_2$  se qui conduit au quaternaire :  $Sb_2O_3$ -  $SrCl_2$ - ( $0.5 CdCl_2 + 0.5 ZnCl_2$ ).

Le choix des chlorures  $CdCl_2$  et  $ZnCl_2$  a été pris en raison de leur caractère formateur [23,24]. De plus on explore des systèmes quaternaires afin de mettre en oeuvre le principe de confusion [25]. En fait, la chance d'avoir un verre est plus importante si le nombre de ses constituants est plus grand. Pour l'élaboration de la majeure partie des verres fluorés et des verres métalliques (BMGs) on a eu recours à des systèmes multicomposants [26-50].

Nous voulons ainsi explorer les domaines vitreux des systèmes en question et déterminer leurs températures caractéristiques. Les mesures de densité sont faites au moyen de pycnomètre.

## 2.2 Historique

L'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  satisfait bien les conditions des formateurs vitreux énoncées par Zachariassen en 1932 [27 : §I]. Mais à cette époque la préparation de  $Sb_2O_3$  vitreux fut impossible sans ajouts de formateurs classiques tels que  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ . En 1939, Kordes [51] fut le premier qui ait pu obtenir des fragments de verre de  $Sb_2O_3$  par hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion. Tandis que le premier verre d'antimonite élaboré par fusion-coulée et libre de formateur classique a été mis en évidence par Koster et al. au voisinage de l'eutectique  $Sb_2O_3$ - $Sb_2S_3$  [52]. Puis la synthèse des verres massifs s'orienta vers l'addition de petites proportions d'oxydes alcalins, par laquelle Hedden et Asklini [53] ont obtenu des verres ternaires  $Sb_2O_3$ -  $Al_2O_3$ - $R_2O$  ( $R=Na, K$ ).

Des tentatives d'élaboration d'un verre massif de  $Sb_2O_3$  pur effectuées par A. Winter [54] avaient abouti à la variété cristallisée de  $Sb_2O_3$ .

Historiquement la deuxième phase de recherche sur les verres d'antimonite est caractérisée par leur mettre en œuvre et surtout en transmission infrarouge. Dans ce contexte King et al. [55] avaient proposé le système ternaire  $K_2O$ - $Sb_2O_3$ - $Sb_2S_3$  en 1958. Puis, Ils ont préparé d'autres verres transmetteurs en IR ; composé de l'oxyde d'antimoine (52÷80%), de l'oxyde de l'aluminium (7÷22%) et des sels alcalins tels que  $Na_2CO_3$  et  $KNO_3$  [56]. La transmission infrarouge atteint la limite de  $6,2 \mu m$  [57].

En 1960, Hedden et al [58] développèrent des verres d'antimonites contenant  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{As}_2\text{O}_3$  afin des les utiliser en dosimétrie de radiations  $\gamma$ . L'année suivante, ce furent Nielson et al étudièrent la transmission optique des verres  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Sb}_2\text{O}_3$  [59]. Afin d'améliorer la qualité optique dans le visible, d'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% (mol) de bore, tels que  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Li, Na, K}$ ) [60]. Il en est de même pour Hasegana [61], et Bednarik [62] qui avaient synthétisé des verres de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par différentes méthodes en présence d'oxydes formateurs tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Après ces années le débat sur l'existence de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  vitreux est à nouveau relancé. Les études de Hasegawa et al [63] ainsi que Cody [64,65], concluent que sa préparation est impossible, alors que Miller [66] affirme le contraire.

Un grand nombre de compositions vitreuses à base d'oxyde d'antimoine et d'halogénures ont été mis en évidence. L'ensemble des résultats obtenus par Dubois et al. a fait l'objet d'un brevet [67]. Ils ont confirmé que ces verres présentent un domaine de transparence plus étendu que celui des verres d'oxydes classiques, avec des caractéristiques différentes : leurs températures de ramollissement et d'élaboration sont plus faibles, tandis que le minimum de leur atténuation théorique est de l'ordre de  $10^{-1}$  dB /Km entre 2,5 et 3  $\mu\text{m}$ .

L'incorporation de phosphate et d'ion lourd et polarisable à savoir le tungstène ont permit au J. Duffy and M. D. Ingram de former un verre d'oxydes à base d'antimonite [68]. Tandis qu'Ahmed et Holland [69] présentèrent les verres d'oxychlorures  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ .

Les verres à base d'oxyde d'antimoine constituent un axe principal au Laboratoire des matériaux photoniques sous la direction du Professeur Marcel Poulain. Un nombre important de verres originaux ont été synthétisés. Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-Pb}(\text{Cl, Br ou I})_2$  [70], des combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant  $\text{PbCl}_2$  et d'autres chlorures [71-72]. M. Nalin et al., ont procédé à la synthèse et la caractérisation physiques des systèmes :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  ;  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbPO}_4$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$  les températures de transition vitreuse compris entre 280 °C et 380 °C. Elles augmentent avec des quantités croissantes en  $\text{WO}_3$  ou les orthophosphates d'antimoine [18]. M. Legouera et al. ont étudié les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-ZnO}$  ; certains compositions sont très stables, avec des courbes DSC qui ne présentaient pas des pics de cristallisation. L'évolution des propriétés physiques avec les compositions analysées (EDS) montre un caractère linéaire [73].



D.Holland et al., ont exploré les verres  $x \text{Sb}_2\text{O}_3 (1-x) \text{B}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 0.8$ ) ; c'est au moyen de la spectroscopie Mössbauer, ils ont conclu que  $\text{Sb}^{3+}$  se convertit en  $\text{Sb}^{5+}$  suite à l'augmentation de  $x$  [74].

Sur le plan technologique les verres d'antimonites ont de potentielles applications pour les composants d'optique non linéaire, à savoir les commutateurs optiques ultrarapides, les limiteurs de puissance et la photosensibilité. Ils sont également pressentis pour les amplificateurs optiques à large bande et surtout au-delà de  $1.5 \mu\text{m}$  [75-80].

### 2.3 Analyse préliminaire des verres :

Pour mettre en évidence de l'état vitreux généralement on procède à faire deux techniques complémentaires : la diffraction des rayons X, et la calorimétrie différentielle à balayage. Dès que l'état vitreux est confirmé, on fait des mesures de densité au moyen de pycnomètre.

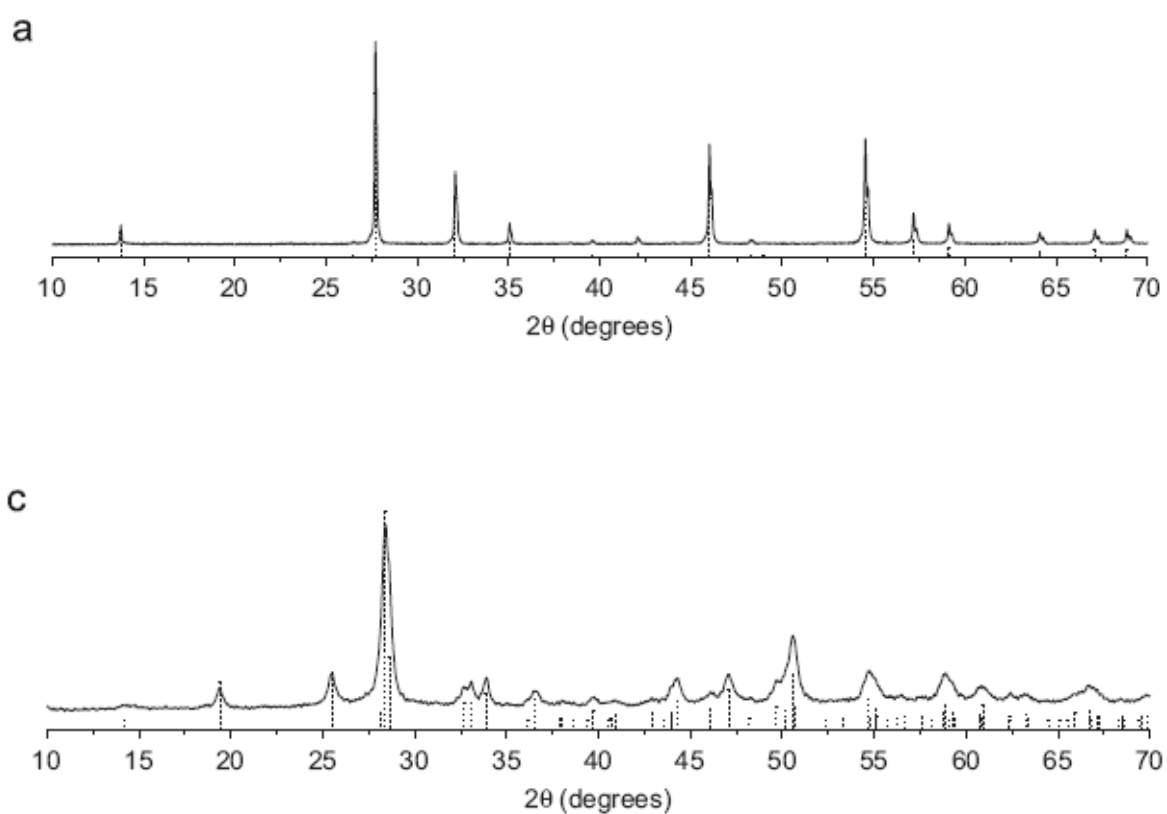
#### 2.3.1 Diffraction des rayons X :

La diffusion de rayon X résulte de l'interaction entre un rayon X produit dans un tube et les électrons des atomes constituant l'échantillon. Ces électrons jouent le rôle de diffuseur de rayonnement avec un coefficient approprié. L'interaction doit être élastique ou inélastique (effet Compton) [81]. L'exploitation pratique de ce phénomène peut être utilisée en matière de diffraction afin de déterminer la structure des cristaux ou bien montrer l'état amorphe de matériau en question. Une autre exploitation via la détermination de structures des verres (à courte distance) représente l'aspect quantitatif de traitement des résultats issus des mesures de diffusion de rayons X [82].

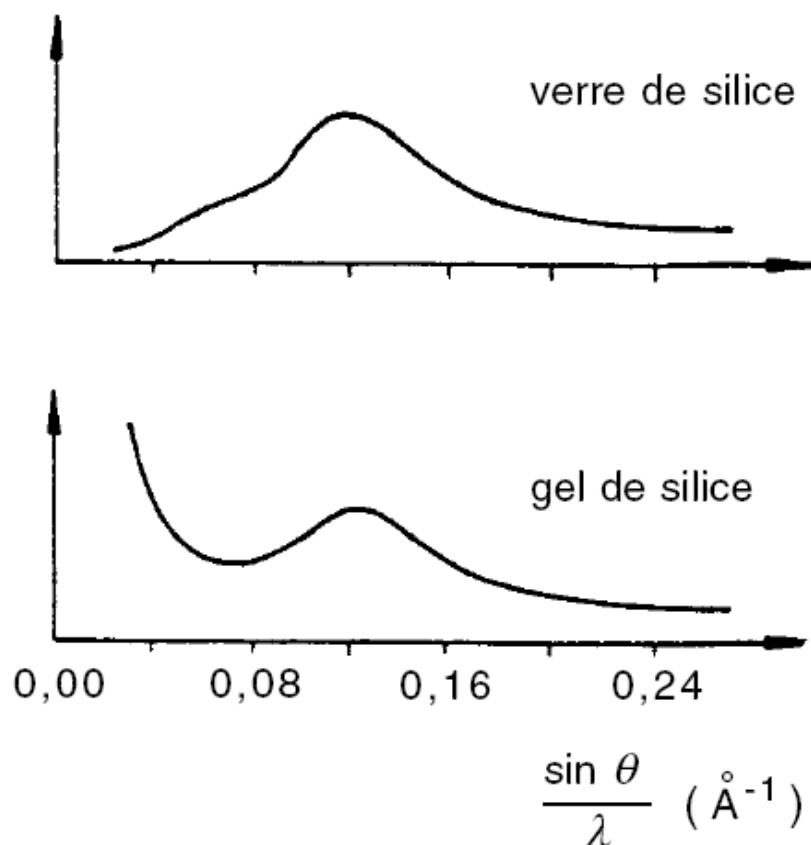
Dans le cas où la diffusion se fait le long des rangées atomiques (de même famille de plan cristallographique), il va y avoir un cumul d'intensité (diffusé) selon la même direction qui se prononce par un pic et connu sous l'appellation : phénomène de diffraction qui est régi par la fameuse loi de Bragg [83] :  $2d \sin \theta = n\lambda$ . Dans ce cas la structure des cristaux peut être déterminée. Nous citerons à titre d'exemple les variétés allotropiques de l'oxyde  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  : la sénarmonite et la valentinite [84] (figure : 2.1).

Par contre un matériau amorphe présente des diffractogrammes en forme de bosse plus ou moins aplatie sans aucune apparition de pics. Un exemple typique est représenté par le diffractogramme (figure : 2.2) d'un verre et d'un gel de silice [85]. Les diffractogrammes dans les deux cas portent en abscisse l'angle de diffraction  $2\theta$  et en ordonnée l'intensité diffractée, généralement en unité arbitraire.

Nous avons utilisé un diffractomètre de type Philips PW3020 pour confirmer l'état amorphe de nos échantillons.



**Figure 2.1 :** Spectres de diffraction des rayons X de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  commercial : a) représente la sénarmontite et c) la valentinite [84].



**Figure 2.2 :** Spectres de diffraction des rayons X de verre et de gel de silice [85]

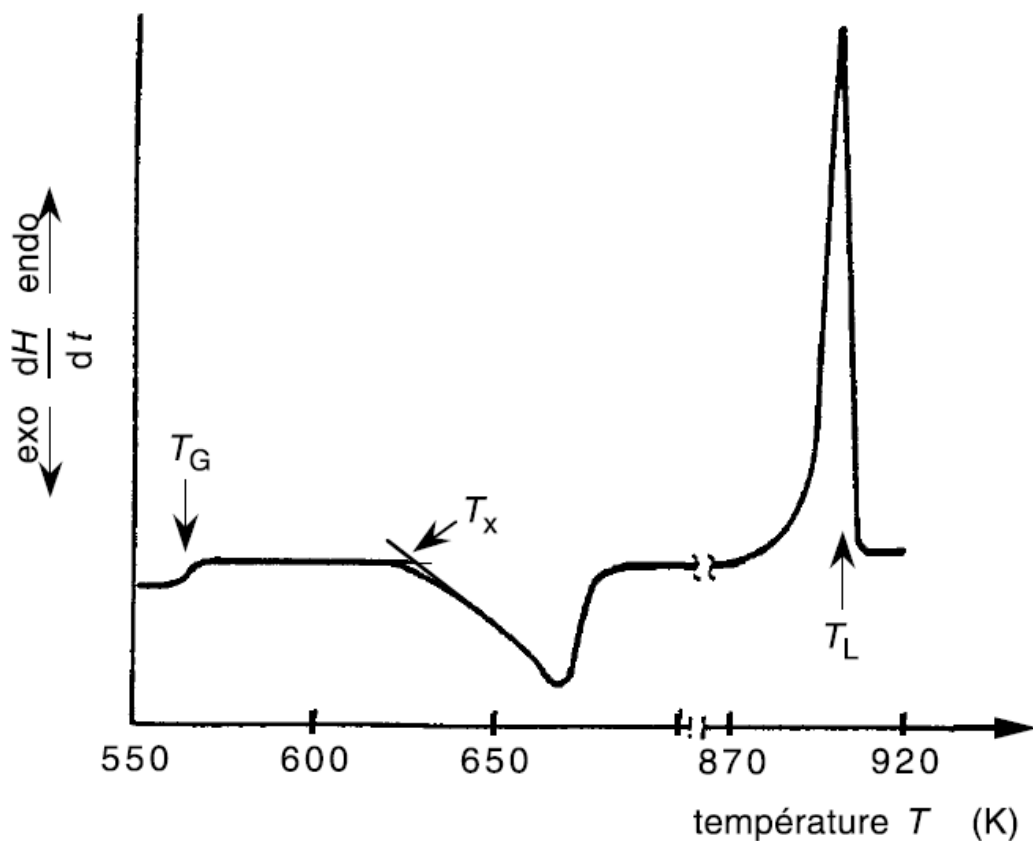
### 2.3.2 Calorimétrie différentielle à balayage “DSC” :

L'existence de la transition vitreuse peut être mise en évidence par l'analyse thermique. La figure 2.3 présente les phénomènes thermiques qu'on peut observer lorsqu'on élève régulièrement la température de verres. Le premier accident, endothermique, traduit l'accroissement de la chaleur massique lors de la transition vitreuse, à la température  $T_G$ . Le second pic, exothermique, correspond à la cristallisation du liquide qui débute à la température  $T_x$ . Enfin le troisième pic, endothermique, a lieu lors de la fusion des cristaux à la température de liquidus  $T_L$  [85].

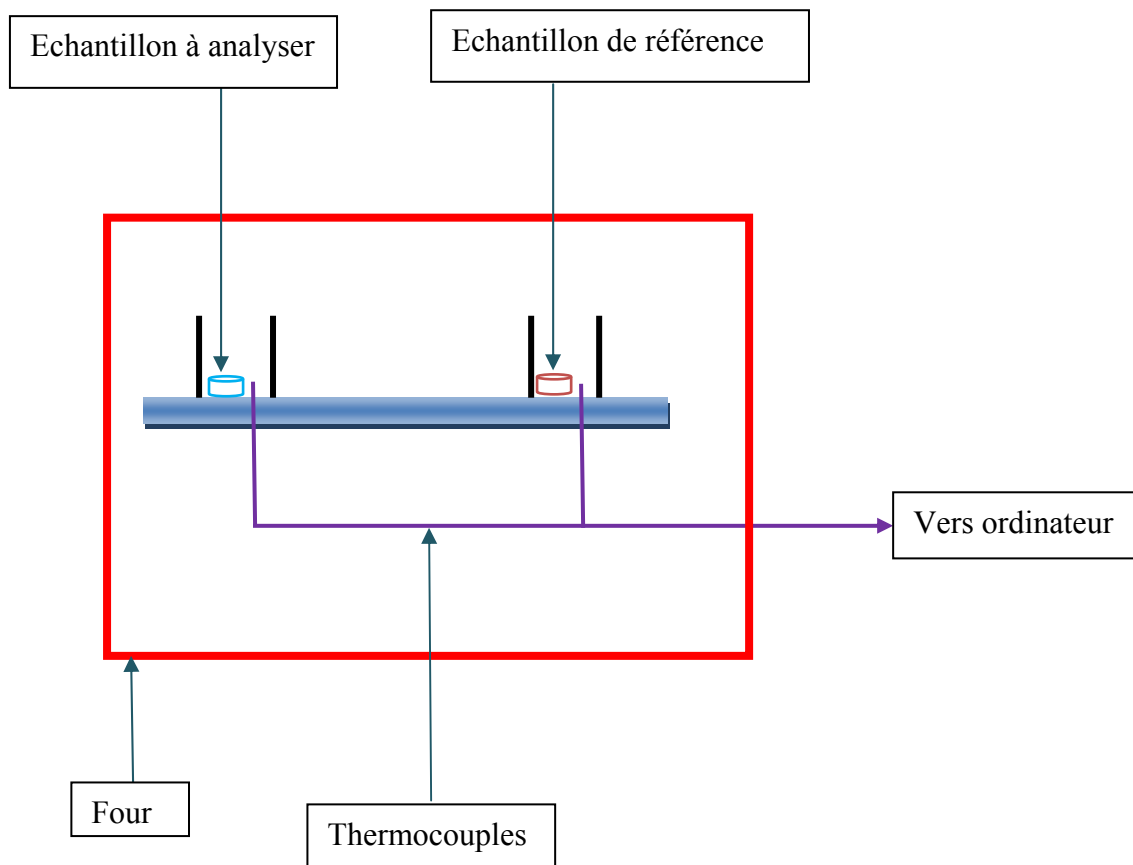
Cette technique donc permet de peindre l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En effet, l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir figure 2.4). 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.

L'analyse thermique de nos verres a été faite au moyen de "DSC 2010 TA Instruments" avec une vitesse de chauffe de  $20\text{ }^\circ\text{K}/\text{mn}$ . La sensibilité est supérieure à  $0.1\text{ }^\circ\text{C}$ . L'erreur de mesure des températures  $T_g$  (transition vitreuse) et  $T_x$  (début de cristallisation) est dans les limites de  $\pm 2\text{ }^\circ\text{K}$  et une erreur de  $\pm 1\text{ }^\circ\text{K}$  pour le pic de cristallisation.



**Figure 2.3:** exemple d'une courbe DSC [85]



**Figure 2.4 :** schéma d'une cellule DSC

### 2.3.3 Mesure de densité au moyen de pycnomètre :

La mesure de la densité avec le pycnomètre permet d'atteindre des valeurs de grande précision (quatrième décimale). Les mesures ont été effectuées sur un appareil 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 d'une (ou de deux billes) bille dont le volume est initialement connu. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. La précision usuelle de la mesure est de  $\pm 0.001$  cc soit 0.01% du volume maximum de la chambre.

## 2.4 Procédure de synthèse des verres :

### 2.4.1 Produits de départ :

Les produits de départ utilisés sont tous des produits commerciaux. La pureté et la provenance des poudres commercialisées sont présentées dans le tableau 2.1.

Produit	Pureté %	Produit
$Sb_2O_3$	$\geq 99$	Across
$SrCl_2$	$\approx 99$	Fluka
$CdCl_2$	$\approx 99.99$	WWR-Merck
$ZnCl_2$	$\geq 98$	Avocado
$NaCl$	$\geq 99.5$	Normapur From WWP-Prolabo
$LiCl$	$\geq 99.5$	WWR-Merck
$BaCl_2$	$\geq 98$	Prolabo
$CaCl_2$	$\approx 98$	Aldrich

**Tableau 2.1** : origine et pureté des produits de synthèse des verres

#### 2.4.2 Préparation des matériaux vitreux :

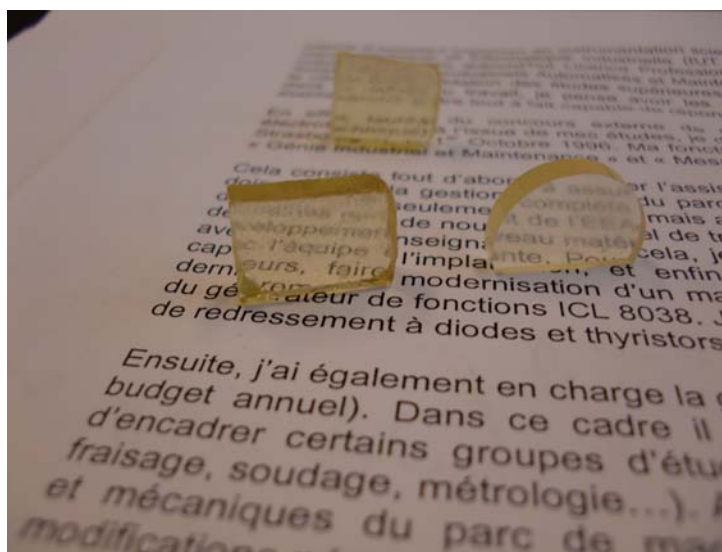
Les produits de départ sont mélangés en proportions définies et placés dans un creuset en carbone vitreux ou en silice. Ce dernier est chauffé à une température comprise entre 500 et 600°C pendant environ 4 à 7 minutes à cause des risques d'évaporation des divers constituants.

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

1. Le liquide affiné est coulée sur une plaque de laiton (on a parfois recours à un pressage par un marteau en laiton pour augmenter la vitesse de refroidissement), le verre obtenu est sous forme de billes de 2 à 3 mm d'épaisseur (voir photos à la figure 2.5 a).
2. Le liquide est coulé dans un moule en laiton préchauffé à une température inférieure de 20° à sa température de transition suivie immédiatement d'un recuit d'environ 8 h à cette même température pour relaxer les contraintes thermiques infligées aux matériaux lors de la tempe (figures 2.5 b).



**Figure 2.5 a :** photo du verre  $80 Sb_2O_3 10 CdCl_2 10 SrCl_2$  sous forme de billes de 2-3 mm



**Figure 2.5 b :** photo du verre  $80 Sb_2O_3 10 CdCl_2 10 SrCl_2$  en échantillons de 5 mm d'épaisseur coulés dans des moules en laiton et recuit 8 heures.

## 2.4.3 Résultats

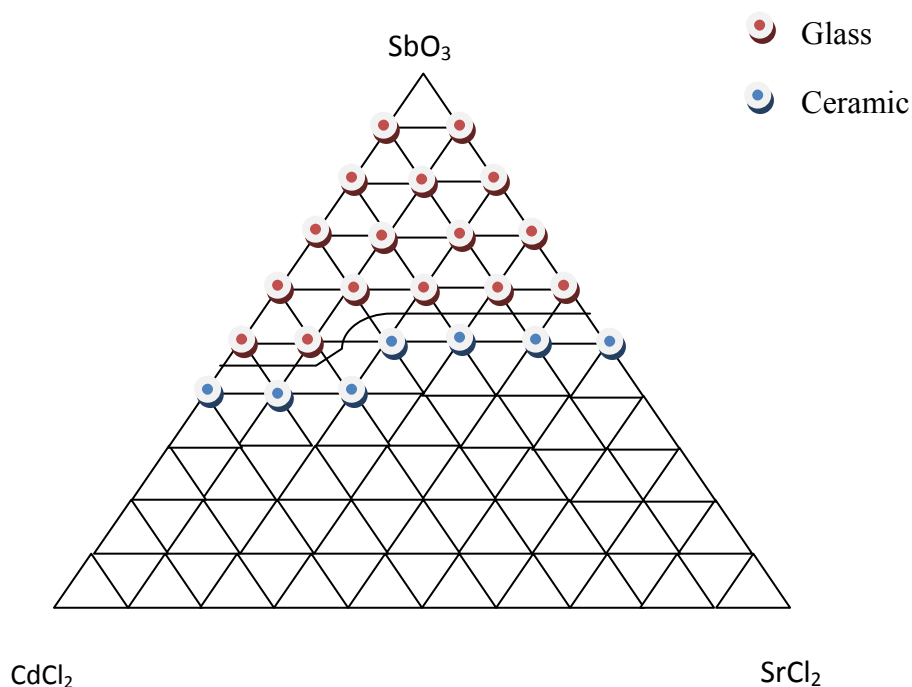
### 2.4.3.1 Domaine vitreux et températures caractéristiques de système $Sb_2O_3$ - $CdCl_2$ $SrCl_2$

La figure 2.6 montre le domaine vitreux de système de base  $Sb_2O_3$ -  $CdCl_2$ -  $SrCl_2$ . ce nouveau verre nous donne la possibilité de le préparer facilement sous forte épaisseur,

pouvant atteindre jusqu'à 15 mm pour certaines composition ; il résiste bien à l'humidité même pour les fortes teneurs en  $\text{SrCl}_2$ . Par contre des verres classiques de borate, phosphate et silicate sont devenus sensibles à l'humidité en présence des alcalins. C'est pour cette raison que leur composition chimique doit être optimisée. Souvent on préfère préparer des verres exempts d'alcalins.

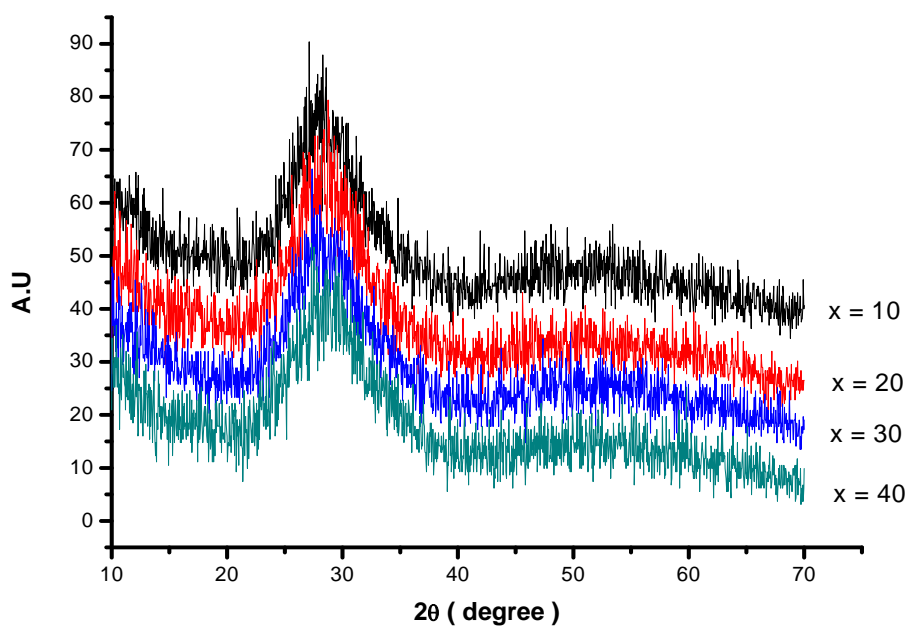
La figure 2.7 représente les diffractogrammes du système  $(90 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \ x \ \text{CdCl}_2 \ 10 \ \text{SrCl}_2$  ; où il apparait clairement le halo amorphe que présentent les verres.

A travers le tableau 2.2 on peut consulter les températures caractéristiques des verres ternaires. Elles sont dans les limites obtenues dans les travaux antérieurs sur les verres à base d'antimonites et spécialement les systèmes contenant des halogénures issus des résultats du Dubois.



**Figure 2.6** : Domaine vitreux du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -  $\text{CdCl}_2$ -  $\text{SrCl}_2$ .





**Figure 2.7 :** Diffractogramme X du système vitreux  $(90 - x) Sb_2O_3 x CdCl_2 10 SrCl_2$  en forme de halo amorphe.

	Tg	Tx	Tp
T1	306	425	478.5
T2	322	429.5	490
T3	325.5	403	432
T4	315	353.5	367
T5	286	362	383
T6	320	445	
T7	321	380	416

T1 : 80  $Sb_2O_3$  10  $CdCl_2$  10  $SrCl_2$

T2 : 70  $Sb_2O_3$  20  $CdCl_2$  10  $SrCl_2$

T5 : 70  $Sb_2O_3$  10  $CdCl_2$  20  $SrCl_2$

T3 : 60  $Sb_2O_3$  30  $CdCl_2$  10  $SrCl_2$

T6 : 60  $Sb_2O_3$  20  $CdCl_2$  20  $SrCl_2$

T4 : 50  $Sb_2O_3$  40  $CdCl_2$  10  $SrCl_2$

T7 : 60  $Sb_2O_3$  10  $CdCl_2$  30  $SrCl_2$

**Tableau 2.2 :** Températures caractéristiques du système  $Sb_2O_3 CdCl_2 SrCl_2$

### 2.4.3.2 Explorations des systèmes vitreux $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{CdCl}_2 x\text{SrCl}_2+y\text{RCl}_n$

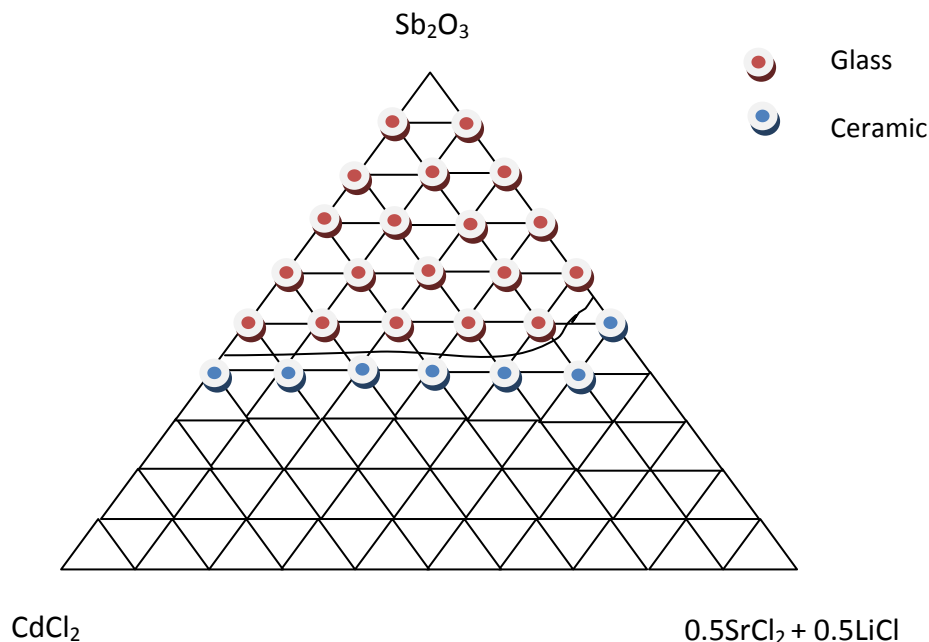
Dans cette série de verre nous avons procédé à l'exploration de nouveaux systèmes quaternaires qui sont dérivés du ternaire de base en remplaçant le Chlorure de Strontium avec  $0.5\text{LiCl}$ ;  $0.5\text{NaCl}$ ;  $0.5\text{CaCl}_2$ ;  $0.3\text{BaCl}_2$

#### a) Domaine vitreux et températures caractéristiques de système

##### $\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ CdCl}_2 \text{ 0.5 SrCl}_2 + \text{0.5LiCl}$

Le domaine vitreux du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ CdCl}_2 \text{ 0.5 SrCl}_2 + \text{0.5LiCl}$  est plus étendu que celui de système de base (figure 2.8). Les températures caractéristiques des points constituant la ligne :  $(100-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 \text{ } x \text{ CdCl}_2 \text{ 5 SrCl}_2 + \text{5LiCl}$ , ( $10 \leq x \leq 40$ ) sont mentionnés dans le tableau 2.3. Compte tenu de la limite imposée par l'appareillage ; (la température maximale de la cellule est limitée à  $500^\circ\text{C}$  en routine) on n'arrive pas à mesurer certaines températures  $T_p$ .

La littérature est relativement pauvre en étude sur les verres quaternaires basés sur  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ; et surtout les systèmes oxychlorés. Ce système conserve le comportement global des verres d'antimonites avec des températures  $T_g$  proches de  $300^\circ\text{C}$ .



**Figure 2.8** : domaine vitreux du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ CdCl}_2 \text{ 0.5 SrCl}_2 + \text{0.5LiCl}$

	$T_g$	$T_x$	$T_p$
T1Li	290	414	449
T2Li	303	453	
T3Li	310	423	
T4Li	277	364	380

T1Li : 80  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  10  $\text{CdCl}_2$  5 $\text{SrCl}_2$  +5 $\text{LiCl}$       T3Li : 60  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  30  $\text{CdCl}_2$  5 $\text{SrCl}_2$  +5 $\text{LiCl}$

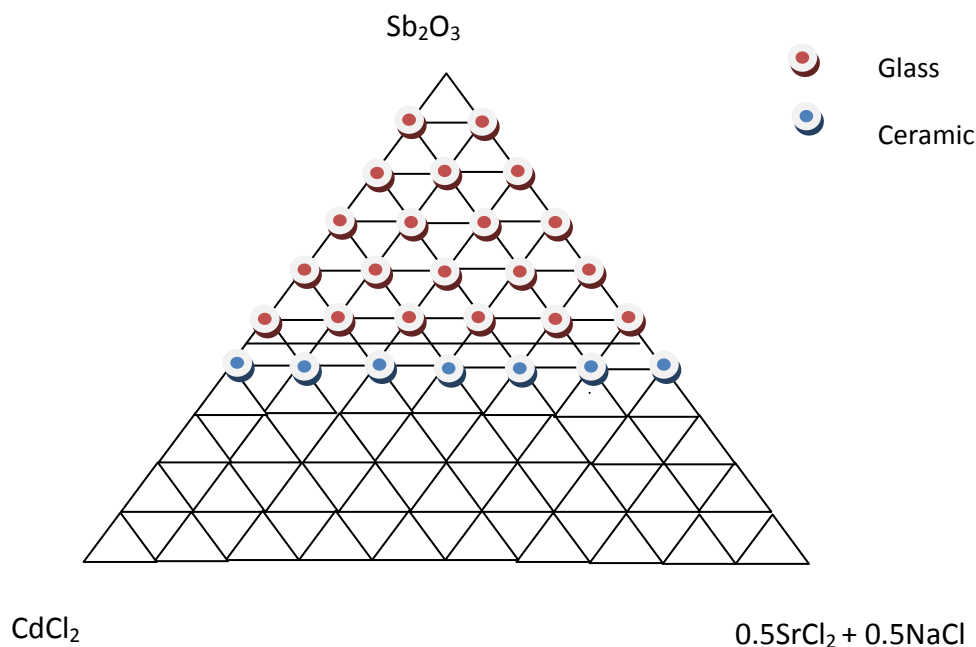
T2Li : 70  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  20  $\text{CdCl}_2$  5 $\text{SrCl}_2$  +5 $\text{LiCl}$       T4Li : 50  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  40  $\text{CdCl}_2$  5 $\text{SrCl}_2$  +5 $\text{LiCl}$

**Tableau 2.3** : Températures caractéristiques de la ligne  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$   $x\text{CdCl}_2$  5 $\text{SrCl}_2$  + 5 $\text{LiCl}$

**b) Domaine vitreux et températures caractéristiques du système**

**$\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$  0.5  $\text{SrCl}_2$  + 0.5 $\text{NaCl}$**

C'est comme précédemment la substitution de la moitié de  $\text{SrCl}_2$  par  $\text{NaCl}$ , conduit à l'élargissement de l'aire vitreuse comparativement au système de base (Figure 2.9). Les températures caractéristiques du nouveau système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$  0.5  $\text{SrCl}_2$  + 0.5 $\text{NaCl}$  sont rassemblées dans le tableau 2.4. L'évolution de ces températures est globalement similaire à celle des systèmes multicomposants basés sur  $\text{TeO}_2$  [9]. Cette comparaison est basée sur les similitudes structurales entre les deux formateurs vitreux  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{TeO}_2$  d'un point de vue cristallographique et électronique.



**Figure 2.9** : Domaine vitreux du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$  0.5  $\text{SrCl}_2$  + 0.5 $\text{NaCl}$

	T <sub>g</sub>	T <sub>x</sub>	T <sub>p</sub>
T1Na	336	390	406
T2Na	307	433	
T3Na	309	405	
T4Na	322	393	429
T5Na	335	382	392
T6Na	301	425	485
T7Na	301	425	485
T8Na	313	384	479

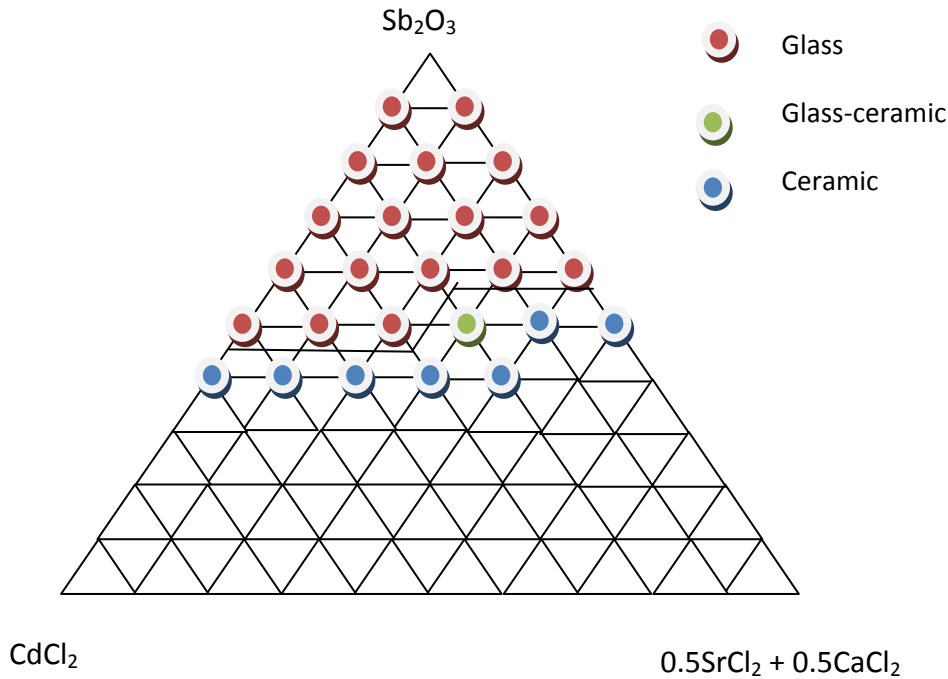
T1Na : 80 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 10 $\text{CdCl}_2$ 5 $\text{SrCl}_2$ +5 $\text{NaCl}$	T5Na : 70 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 10 $\text{CdCl}_2$ 10 $\text{SrCl}_2$ +10 $\text{NaCl}$
T2Na : 70 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 20 $\text{CdCl}_2$ 5 $\text{SrCl}_2$ +5 $\text{NaCl}$	T6Na : 60 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 20 $\text{CdCl}_2$ 10 $\text{SrCl}_2$ +10 $\text{NaCl}$
T3Na : 60 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 30 $\text{CdCl}_2$ 5 $\text{SrCl}_2$ +5 $\text{NaCl}$	T7Na : 50 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 30 $\text{CdCl}_2$ 10 $\text{SrCl}_2$ +10 $\text{NaCl}$
T4Na : 50 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 40 $\text{CdCl}_2$ 5 $\text{SrCl}_2$ +5 $\text{NaCl}$	T8Na : 60 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 10 $\text{CdCl}_2$ 15 $\text{SrCl}_2$ +15 $\text{NaCl}$

**Tableau 2.4 :** Températures caractéristiques du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$  0.5 $\text{SrCl}_2$ +0.5 $\text{NaCl}$

**c) Domaine vitreux et températures caractéristiques du système**

**$\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$  0.5  $\text{SrCl}_2$  + 0.5 $\text{CaCl}_2$**

Le Chlorure de Calcium est fortement hygroscopique, ce qui rend la pesée des mélanges relativement délicate. Du même l'ajout de  $\text{CaCl}_2$  induit un gain en aire vitreuse (figure 2.10) par rapport à la référence. Dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$  0.5  $\text{SrCl}_2$  + 0.5 $\text{CaCl}_2$ , on constate la présence d'un point vitro-céramique. Cela peut être la conséquence d'un effet intrinsèque, ou résulter d'une cristallisation partielle, assistée par l'eau. Les résultats de l'analyse DSC des compositions appartenant à la ligne :  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$   $x \text{CdCl}_2$  5  $\text{SrCl}_2$  + 5  $\text{CaCl}_2$  sont réunies dans le tableau 2.5.



**Figure 2.10** : domaine vitreux du système  $Sb_2O_3$   $CdCl_2$   $0.5 SrCl_2 + 0.5CaCl_2$

	Tg	Tx	Tp
T1Ca	297	445	477
T2Ca	317	410	
T3Ca	358	408	425
T4Ca	319	395	441

T1Ca : 80  $Sb_2O_3$  10  $CdCl_2$  5 $SrCl_2$  +5 $CaCl_2$

T3Ca : 60  $Sb_2O_3$  30  $CdCl_2$  5 $SrCl_2$  +5 $CaCl_2$

T2Ca : 70  $Sb_2O_3$  20  $CdCl_2$  5 $SrCl_2$  +5 $CaCl_2$

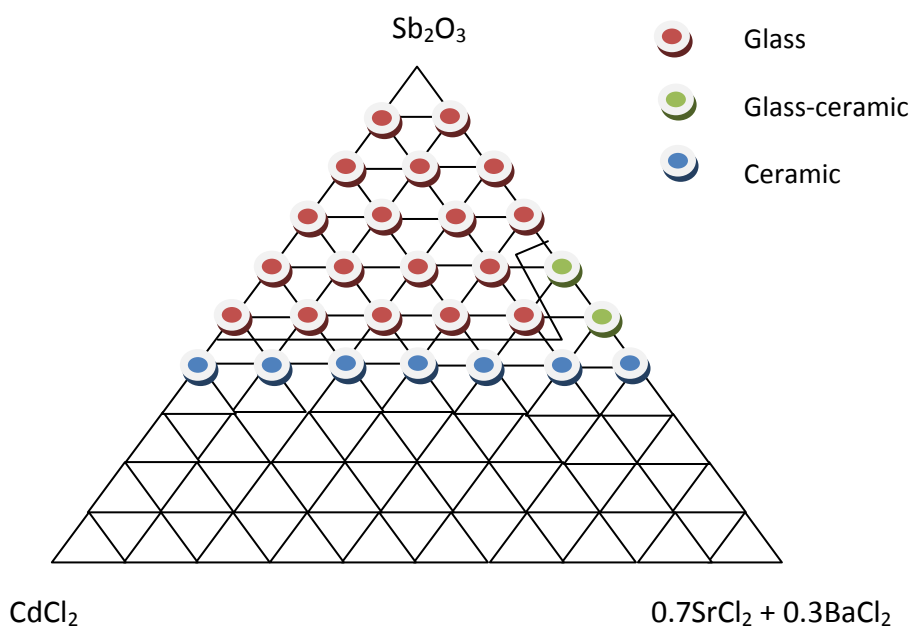
T4Ca : 50  $Sb_2O_3$  40  $CdCl_2$  5 $SrCl_2$  +5 $CaCl_2$

**Tableau 2.5** : Températures caractéristiques du système  $Sb_2O_3$   $CdCl_2$   $0.5SrCl_2 + 0.5CaCl_2$

#### d) Domaine vitreux et températures caractéristiques du système

##### $Sb_2O_3$ $CdCl_2$ $0.7 SrCl_2 + 0.3BaCl_2$

Ce qui différencie ce système des précédents : le chlorure de strontium a été substitué à hauteur de 30 % seulement par  $BaCl_2$ . Avec des valeurs supérieures on n'arrive pas à fusionner les mélanges. L'outil de chauffe est le bec Mecker. Peut être la procédure de fusion serait-elle plus maîtrisable avec un four électrique. Les deux vitrocéramiques qui apparaissent sur l'arrête  $Sb_2O_3$   $0.7 SrCl_2 + 0.3BaCl_2$  sont constituées principalement d'une phase vitreuse et une partie d'infondus. On constate qu'après l'adjonction de  $CdCl_2$  les infondus disparaissent, et donc  $CdCl_2$  joue le rôle de fondant. Aussi le domaine vitreux quaternaire  $Sb_2O_3$   $CdCl_2$   $0.7 SrCl_2 + 0.3BaCl_2$  est plus large que le ternaire de référence  $Sb_2O_3$   $CdCl_2$   $SrCl_2$  (voir la figure 2.11). Le tableau 2.6 résume les résultats de l'analyse Thermique (DSC).



**Figure 2.11 :** Domaine vitreux du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$   $0.7 \text{SrCl}_2 + 0.3\text{BaCl}_2$

	$T_g$	$T_x$	$T_p$
T1Ba	293	441	473
T2Ba	317	412	472
T3Ba	348	437	492
T4Ba	367	429	441
T5Ba	380	431	439
T6Ba	348	406	453
T7Ba	333	406	
T8Na	348	416	435

T1Ba : 80  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  10  $\text{CdCl}_2$  7 $\text{SrCl}_2$  +3 $\text{BaCl}_2$

T2Ba: 70  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  20  $\text{CdCl}_2$  7 $\text{SrCl}_2$  +3 $\text{BaCl}_2$

T3Ba: 60  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  30  $\text{CdCl}_2$  7 $\text{SrCl}_2$  +3 $\text{BaCl}_2$

T4Ba: 50  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  40  $\text{CdCl}_2$  7 $\text{SrCl}_2$  +3 $\text{BaCl}_2$

T5Ba: 70  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  10  $\text{CdCl}_2$  14 $\text{SrCl}_2$  +6 $\text{BaCl}_2$

T6Ba: 60  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  20  $\text{CdCl}_2$  14 $\text{SrCl}_2$  +6 $\text{BaCl}_2$

T7Ba: 50  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  30  $\text{CdCl}_2$  14 $\text{SrCl}_2$  +6 $\text{BaCl}_2$

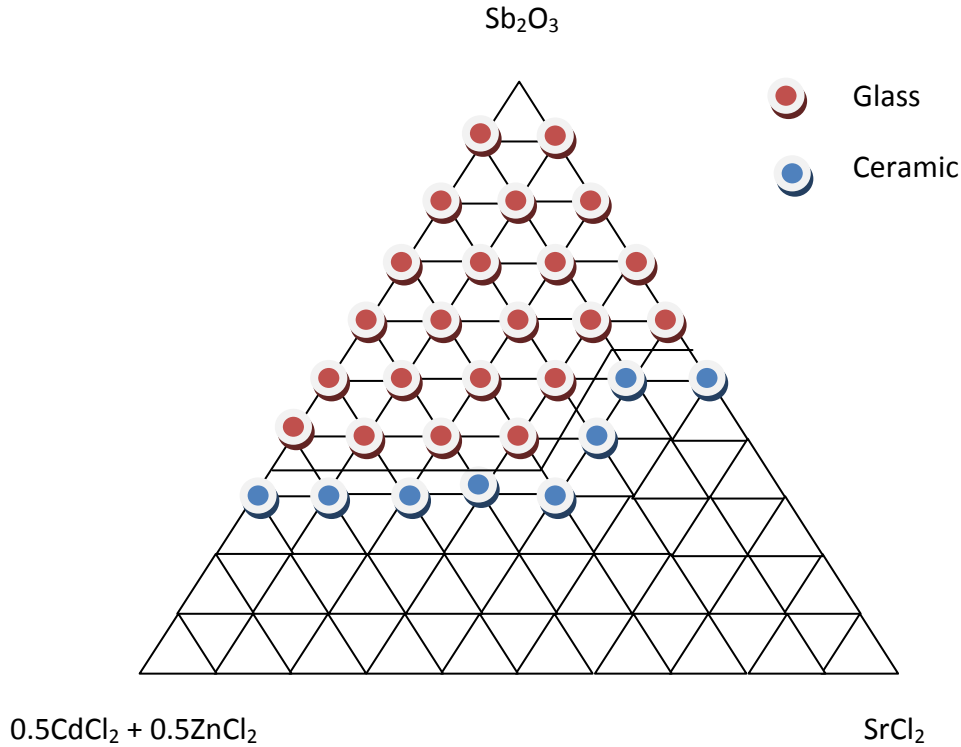
T8Ba: 60  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  10  $\text{CdCl}_2$  21 $\text{SrCl}_2$  +9 $\text{BaCl}_2$

**Tableau 2.6 :** Températures caractéristiques du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$   $0.7\text{SrCl}_2+0.3\text{BaCl}_2$

**e) Domaine vitreux et températures caractéristiques du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $0.5 \text{CdCl}_2+ 0.5 \text{ZnCl}_2$   $\text{SrCl}_2$**

La figure 2.12 montre un nouveau quaternaire, obtenu par substitution de la moitié de  $\text{CdCl}_2$  par  $\text{ZnCl}_2$ . C'est le système vitreux le plus large. Cet effet est la conséquence directe du

caractère formateur de Chlorure de Zinc [73]. Ses températures caractéristiques (Tableau 2.7) sont proches aux celles des verres multicomposants contenant  $ZnCl_2$  et basés sur  $TeO_2$  [9].



**Figure 2.12** : domaine vitreux du système  $Sb_2O_3$  -  $0.5 CdCl_2 + 0.5 ZnCl_2$  -  $SrCl_2$

	$T_g$	$T_x$	$T_p$
T1Zn	297.26	426.48	
T2Zn	296.92	414.73	
T3Zn	306.49	399.11	447.47
T4Zn	303.87	391.37	412.02
T5Zn	295.1	366.69	383.14
T6Zn	323.92	465.72	
T7Zn	324.13	407.78	416.68
T8Zn	339.46	392.43	405.54

T1Zn : 80  $Sb_2O_3$  5 $CdCl_2$ +5 $ZnCl_2$  10 $SrCl_2$

T2Zn : 70  $Sb_2O_3$  10 $CdCl_2$ +10 $ZnCl_2$  10 $SrCl_2$

T3Zn : 60  $Sb_2O_3$  15 $CdCl_2$ +15 $ZnCl_2$  10 $SrCl_2$

T4Zn : 60  $Sb_2O_3$  10 $CdCl_2$ +10 $ZnCl_2$  20 $SrCl_2$

T5Zn : 50  $Sb_2O_3$  20 $CdCl_2$ +20 $ZnCl_2$  10 $SrCl_2$

T6Zn : 40  $Sb_2O_3$  25 $CdCl_2$ +25 $ZnCl_2$  10 $SrCl_2$

T7Zn : 70  $Sb_2O_3$  5 $CdCl_2$ +5 $ZnCl_2$  20 $SrCl_2$

T8Zn : 50  $Sb_2O_3$  15 $CdCl_2$ +15 $ZnCl_2$  20 $SrCl_2$

**Tableau 2.7** : Températures caractéristiques du système  $Sb_2O_3$  -  $0.5CdCl_2 + 0.5ZnCl_2$  -  $SrCl_2$

#### **2.4.4 Interprétation de la formation vitreuse sous l'objet des critères d'oxydes et le principe de confusion**

Les critères de vitrification que nous avons déjà détaillés au chapitre précédant peuvent être appliqués aux verres sans oxygène. Rappelons le critère de Dietzel fondé sur la notion ‘‘d'intensité de champ’’ et que l'on peut traduire par ‘‘pouvoir polarisant’’. Les cations qui prennent des valeurs moyennes peuvent espérer former du verre.

Sun, de son côté, considère que la formation de chaînes ou de réseaux dans la fonte est la condition fondamentale de la vitrification. Afin de l'évaluer, il a introduit un paramètre appelé force de liaison. Les formateurs vitreux en oxydes possèdent  $F_L = 420 \text{ KJ/mol}$  ou davantage.

Rawson a amélioré encore plus le concept proposé par Sun où il a ajouté l'effet de l'énergie thermique nécessaire pour rompre les liaisons. Donc le rapport  $F_L / T_f$  est opté comme critère de vitrification.

Ces critères dans leurs versions originales ont été introduits afin d'évaluer la vitrification des oxydes. Par la suite ils ont été extrapolés pour d'autres verres sans oxygène. A titre d'exemple si on fait appel à la notion de ‘‘pouvoir polarisant’’ nous pouvons interpréter la vitrification des verres de fluorozirconate.[86].

Par contre dans notre cas de verres à anion mixte  $\{\text{O}^{2-}; \text{Cl}\}$  l'on a un formateur de pouvoir polarisant limité (par rapport aux formateurs conventionnels) qui est l'antimoine, ce qui explique en partie la difficulté pour  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de vitrifier seul. L'introduction d'anions Cl diminue le pouvoir polarisant moyen des anions. Selon M. Poulain, la vitrification nécessite un rapport optimal entre les pouvoirs polarisants respectifs des cations et des anions. La diminution du pouvoir polarisant anionique augmente la valeur de ce rapport qui se rapproche ainsi de celle des meilleurs vitrificateurs. On ajoutera que l'introduction d'un nouvel anion va dans les sens du principe de confusion que l'on a évoqué plus haut. Ce principe trouve d'ailleurs une confirmation dans l'élargissement observé de la zone vitreuse dans tous les systèmes quaternaires que nous rapportons dans ce mémoire.

Il serait par ailleurs intéressant de vérifier que les zones vitreuses se situent à proximité des points eutectiques dans les diagrammes de phases. Malheureusement il y a peu de données accessibles sur les diagrammes oxychlorés.

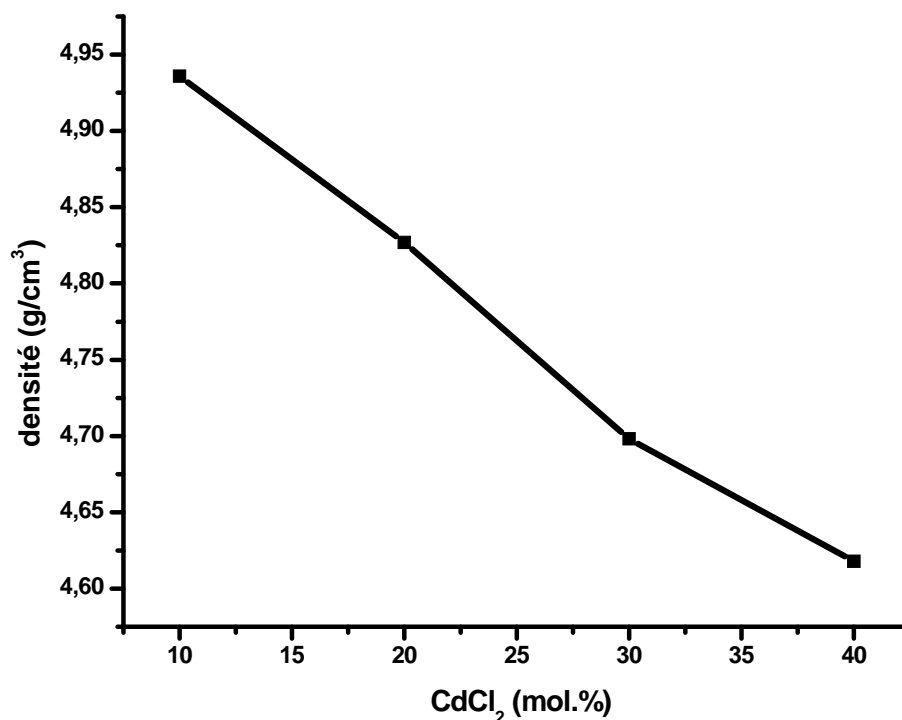


### 2.4.5 Evolution de la densité de système vitreux $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x \text{CdCl}_2 \cdot 10\text{SrCl}_2$ en fonction de $\text{CdCl}_2$ mol. %

La densité d'un matériau est le rapport entre sa masse et son volume. Elle constitue une propriété physique élémentaire, que l'on utilise pour déterminer d'autres grandeurs physiques du matériau (verre). Elle dépend des éléments présentant dans le verre ; en outre elle est d'autant plus grande que les cations sont plus lourds et possèdent des rayons ioniques plus petits, avec un arrangement structural d'un maximum de compacité.

La densité nous donne des informations sur le volume libre excédentaire du verre. Une structure hautement lacunaire telle celle du verre de silice qui se caractérise par un faible taux de remplissage spatial ( $\sim 50\%$ ), possède une faible densité ( $2.2 \text{ g/cm}^3$ ) [16 :§I].

La figure 2.13 nous montre la variation de la densité du verre ternaire en fonction de la substitution  $\text{CdCl}_2 / \text{Sb}_2\text{O}_3$ , tout en gardant  $\% \text{SrCl}_2 = 10 \text{ mol}\%$ . La densité diminue de 4.936 jusqu'au  $4.618 \text{ g / cm}^3$  selon une allure quasi- linéaire. Cette diminution peut être due à la perte relative d'un composant lourd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de système vitreux. Ces valeurs sont plus grandes que celles des verres de silice, tandis qu'elles sont proches de celles des verres d'oxydes lourds ou des verres fluorés à base d'éléments lourds.



**Figure 2.13 :** Evolution de la densité du système vitreux  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 x \text{CdCl}_2 10 \text{SrCl}_2$  ( $10 \leq x < 40$ ) en fonction du pourcentage molaire de  $\text{CdCl}_2$

## 2.5 Conclusion

Nous avons exploré un nouveau système vitreux à base d'antimonite :  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ CdCl}_2 \text{ SrCl}_2$ . Son domaine vitreux et ses températures caractéristiques ont été rapportés. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  et celles associées aux pics de cristallisations ( $T_x$  ;  $T_p$ ) sont dans les limites des verres d'antimonite présentés par Dubois.

Par l'adjonction de chlorure de  $\{\text{Li} ; \text{Na}\}$ ,  $\{\text{Ca} ; \text{Ba}\}$ ,  $\{\text{Zn}\}$  au ternaire de base, les domaines vitreux ont été élargis. Cet élargissement peut être expliqué, généralement par le principe de confusion et particulièrement avec l'aspect formateur de  $\text{ZnCl}_2$ .

Les températures caractéristiques des systèmes quaternaires coïncident à celles des verres multicomposants basés sur  $\text{TeO}_2$ . Cette comparaison est fondée sur les similitudes existantes entre les deux formateurs vitreux.

La densité diminue d'une manière quasi-linéaire avec le taux de substitution  $\text{CdCl}_2 / \text{Sb}_2\text{O}_3$  lié au système :  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x \text{CdCl}_2 \cdot 10 \text{SrCl}_2$ . Elle se situe dans les limites des verres d'oxydes lourds (HMOG).

**Bibliographie**

- [1] M. Poulain / *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 (2003) 87–94.
- [2] J.C. Lapp / *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992) 1543.
- [3] W.H. Dumbaugh / *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 121–125.
- [4] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp / *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315–2326.
- [5] K. Nassau, D.L. Chadwick / *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.
- [6] E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, G. Le Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse / *J. Non-Cryst. Solids* 203 (1996) 96.
- [7] J.S. Wang, E.E. Vogel, E. Snitzer / *Opt. Mater.* 3 (1994) 187–203.
- [8] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq / *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4694.
- [9] R. El Mallawany, Tellurite Glass Handbook, CRC Press, Boca Raton, USA, 2002.
- [10] C.J. Hill, A. Jha / *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1372–1376.
- [11] B.V. Raghavaiah, N. Veeraiah / *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1153–1164.
- [12] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain / *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symposia* 1 (2009) 339–342.
- [13] G.D. Khattak, N. Tabet / *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* 136 (2004) 257–264.
- [14] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera / *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 11 (2009) 34–40.
- [15] B. Aitken, M. Djeneke, Tungstate, molybdate and vanadate based glass, US Patent 6,376,399 B1, April 23 (2002).
- [16] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller / *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1317.
- [17] B. Dubois, J.J. Videau, M. Couzi, J. Portier / *J. Non-Cryst. Solids* 88 (1986) 355.
- [18] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq / *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 110–116.
- [19] J.F. Bednarik, A.J. Neely / *Glasstech. Br.* 55 (1982) 126–129.
- [20] A. Winter / *Verres Refract* 36 (1982) 353–356.
- [21] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain / *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 2307–2312.
- [22] M.A. Poulain, M. Matecki, J.L. Mouric, M.J. Poulain / *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 631–636.
- [23] B. Bridge / *Phys. Chem. Glasses* 28 (1987) 70–77.

- [24] B. Ihssardier et al. / *Optical Materials* 4 (1995) 565-573
- [25] C. Benhamidèche et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 366 (2004) 233–240.
- [26] Y. Kawamoto et al. / *J. Fluorine Chemistry* 96 (1999) 135-139
- [27] G. Rault et al. / *J. Fluorine Chemistry* 110 (2001) 165-173.
- [28] P. Hammer et al. / *J. Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3653-3658.
- [29] H. Takahashi et al. / *J. Fluorine Chemistry* 129 (2008) 1114-1118.
- [30] J. M. Bobe et al. / *Solid State Ionics* 82 (1995) 39-52.
- [31] M. Kwa et al. / *J. Alloys and Compounds* 300-301(2000) 341-347.
- [32] R. Sen et al. / *Optical Materials* 29 (2007) 1035-1040.
- [33] D.G. Kotsifaki, A.A. Serafetinides / *Optics & Laser Technology* 43 (2011) 1448-1452.
- [34] E. Josse et al. / *Materials Research Bulletin* 32 (1997) 1139-1146.
- [35] J. Lousteau et al. / *J. Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3877-3886.
- [36] Marcel Poulain / *Thermochimica Acta* 280-281(1996) 343-351.
- [37] A. Bouaggad / *Materials Research Bulletin* 22 (1987) 685-689.
- [38] X. Zhang et al. / *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 16 (2009) 108-111.
- [39] M. Yan et al. / *J. Alloys and Compounds* 381(2004) 86-90.
- [40] L. Luo et al. / *J. Rare Earths* 26 (2008) 813-816.
- [41] Z. Wang et al. / *J. Rare Earths* 28 (2010) 158-160.
- [42] C. Zhang, K. Yao / *J. University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* 14 (2007) 68-72.
- [43] Y. Wang et al. / *Materials Letters* 61 (2007) 2066-2070.
- [44] O. N. Senkov, J. M. Scott / *Scripta Materialia* 50 (2004) 449-452.
- [45] W. Chen et al. / *Acta Materialia* 51 (2003) 1899-1907.
- [46] J. Li et al. / *J. University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* 14 (2007) 23-25.
- [47] J. Fu et al. / *J. University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* 14 (2007) 36-38.
- [48] F. Yuan et al. / *Mechanics of Materials* 42 (2010) 248-255.
- [49] J.-H. Kim et al. / *Materials Science and Engineering A* 386 (2004) 186-193.
- [50] H. Cho et al. / *Materials Science and Engineering A* 449-451 (2007) 118-121.
- [51] E. Kordes, *Z. Phys. Chem., B* 43 (1939) 173-190.
- [52] Koster, Werner, Braumann, Franz. "The phase diag  $Sb_2O_3$ - $Sb_2S_3$ ". *Zeitschrift fuer Metallkunde* (1951), 42, 269-271.

- [53] W.A. Hedden et B.W. King / *J.Am.Ceram. Soc.* 39 (1956)218.
- [54] A. Winter, Glass formation, *J Amer Ceram Soc*, 40 (1957) 54-58
- [55] King, W. Burnham; Kelly, D. George. / *J. Am. Cer. Soc.*, (1958).
- [56] King, W. Burnham; Hedden, Walter.A (Bradley mining Co). (1959).
- [57] W. A.Hedden, Walter.A; King, W. Burnham. *J. Am. Cer. Soc.*, (1959), 39, 218-222.
- [58] W. A. Hedden, J. F. Kircher, B.W. King. *J. Am. Cer. Soc.*, (1960) 43, 413-415.
- [59] S. Nielson, W.D. Lawson, A.F. Fray. *Infrared Physics*, V1, Issue 1, March (1961), Page 21-26
- [60] A. M. Bishay et P. Askalani, VII Inter. Glaskongre  $\beta$ , Brusel (1965).
- [61] R. Olshansky et G.W. Scherer, Proc. 5th ECOC and 2<sup>nd</sup> IOOC, Amsterdam, The Netherlands, p.12-5-1 (1979).
- [62] S. Shibata et al., *Electron Lett.*, 17, 21, p.776 (1981).
- [63] H. Hasegawa, M.Sone, M. Imaoka. *Phys. Chem. Glasses*, 19, 2, P.28 (1978).
- [64] I.W. Donald, D.W. Mac Millan. *J. Mater. Sci.*, 13, p. 2301 (1978).
- [65] C.A. Cody, L. Di Carlo, R.K. Darlington, *Inorg. Chem.*, 18, p. 1572 (1979).
- [66] M. Poulain, *J. Non Cryst. Solids*, 56 p.1 (1983).
- [67] J. Duffy and M. D. Ingram, *J. Non Cryst. Solids*, 58 (1983) 143-144.
- [68] B. Dubois et J. Portier, Brevet Français N° 8400724 (1984).
- [69] M. M. Ahmed et D. Holland, *Glass Techn*, 28 (1987) 141
- [70] M. Poulain, XI Internat. Symposium on Non Oxide and New Optical Glasses Sheffield, (1998).
- [71] M. P. Glémot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [72] P. Charton, P. Armand, *J. of Non-Cryst. Solids* 316 (2003) 189
- [73] M.Legouera et al. / *J.Physics and Chemistry of Solids* 65(2004) 901-906
- [74] D. Holland et al. / *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 26 (2004) 172–179
- [75] M. Amano, et al / *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4325.
- [76] T. Suyoshi Honma, et al / *J. Non-Cryst. Solids* 272 (2000) 1.
- [77] E. Fargin, et al / *J. Non-Cryst. Solids* 203 (1996) 96.
- [78] A. Mori, et al / *Proc.O F C 97* (1997) 1.
- [79]M. Nalin, et al / *Optoelectron. Adv. Mater.* 3 (2001) 553.
- [80] F.S. De Vicente, et al / *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) 168.
- [81] J.Dumont-Fillon / *Controle Non Destructif; Technique de l'Ingénieur R1* 400-24.
- [82] S.R. Elliott / *Physics of Amorphous Materials; Longman Group Limited* (1984).
- [83] C.Kittel / *Introduction to Solid State Physics; By John Wiley & Sons. Inc.* (1996).

[84] R.G. Orman, D. Holland / J. Solid State Chemistry 180 (2007) 2587–2596

[85] J. Barton, C. Guillemin / Le Verre Science et Technologie; EPD Sciences (2005).

[86] Marcel Poulain. / Nature 293(1981), 279-280.

## Chapitre III : Analyse thermique des verres d'oxychlorure d'antimonite

---



### III.1 Introduction :

Dans la discipline verrière la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ; l'analyse thermomécanique (TMA), et la viscosité s'inscrivent sous la même thématique d'analyse thermique. Les phénomènes thermo- physiques observés au cours de telles analyses sont régies par le passage des flux thermiques à travers l'échantillon vitreux, et par conséquent de l'évolution de la température.

En pratique, le phénomène de transition vitreuse est mis en évidence par une courbe (DSC) ; mais en même temps on peut définir la température de transition au moyen de la dilation thermique ou de la mesure de la viscosité ( $T_g$  vers  $10^{14}$  poise).

L'oxyde d'antimoine (III)  $Sb_2O_3$  forme une large gamme de compositions vitreuses, si on lui associe des alcalins, des alcalino-terreux, des métaux de transitions et des métaux lourds, que ce soit sous forme d'oxydes, d'halogénures ou de sulfures. Aussi bien évidemment il forme des verres avec les formateurs vitreux conventionnels. Les systèmes peuvent être binaires, ternaires ou complexes. On peut atteindre facilement un écart entre  $T_x$  et  $T_g$  supérieur à 100 K dans la région riche en antimoine et certains de ces verres ne présentent pas de pic de cristallisation dans leur courbe (DSC). Cette aptitude à la formation vitreuse de l'oxyde d'antimoine a été confirmée par les résultats de plusieurs chercheurs, au fil des années au sein de laboratoire des matériaux photoniques de l'Université de Rennes I.

A travers ce cumul important de résultats on conclut que les verres d'antimonite possèdent une bonne stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

Le coefficient de dilatation de verres d'antimonite est compris entre  $17$  et  $20 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Les courbes de viscosité des verres d'antimonite sont rares dans la littérature. Dans ce présent travail nous avons observé que, dans un domaine thermique restreint, la viscosité suit le modèle de Vogel-Tammann-Fulcher et les énergies d'activation ont été tabulées. La technique de mesure utilisée est celle des plateaux parallèles.

### 111.2 La micro-analyse "EDS"

La microanalyse électronique est effectuée au moyen d'une sonde associée à un microscope électronique à balayage. Cette investigation a été faite au sein de Service Central d'Analyse "CNRS" de l'université de Rennes1.

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

Les électrons du faisceau qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume d'interaction électrons-échantillon appelé « poire de diffusion ». Le volume de cette poire dépend essentiellement du numéro atomique moyen de l'élément en question et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant plusieurs phénomènes secondaires parmi lesquelles nous citons la réémission d'électrons et de photons :

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental (désexcitation). Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie (EDS) ou leur longueur d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

#### III.2.1 Préparation des échantillons

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

Le MEB utilisé est de type : JEOL JSM 840 fonctionnant sous 35 kV avec une résolution de 5 nm. Ce microscope est couplé à un microanalyseur X KEVEX série Delta.

### III.2.2 Résultats

Nous avons procédé à la microanalyse X afin de comparer les compositions vitreuses nominales et celles analysées dans le système  $(100-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x \text{CdCl}_2 \cdot 10 \text{SrCl}_2$  ( $10 \leq x \leq 30$ ). Le tableau 3.1 montre qu'elles sont en bonne concordance, tandis que les écarts sont plus grands pour les anions. Cela peut être expliqué par la précision limitée de la technique EDS pour les éléments légers, en particulier l'oxygène [50 : §I].

Composition nominale moléculaire (%.mole)			Composition atomique nominale					Composition atomique analysé				
			Cation %			Anion %		Cation %			Anion %	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	Sb	Cd	Sr	O	Cl	Sb	Cd	Sr	O	Cl
80	10	10	88.88	5.55	5.55	85.71	14.28	86.73	6.14	7.11	82.62	17.27
75	15	10	85.71	8.57	5.71	81.81	18.18	85.66	8.58	5.74	73.84	26.15
70	20	10	82.35	11.76	5.88	77.77	22.22	81.28	11.92	6.78	76.68	23.31
60	30	10	75	18.75	6.25	69.23	30.77	74.36	18.7	6.93	62.26	37.73

**Tableau 3.1** : Comparaison entre les compositions nominales et analysés des verres  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x \text{CdCl}_2 \cdot 10 \text{SrCl}_2$  ( $10 \leq x \leq 30$ ).

### III.3 Evolution de la température de transition vitreuse et la stabilité

L'aptitude à la formation vitreuse (GFA), est un paramètre très important dans l'étude de stabilité des verres. Les critères de vitrification se regroupent en quatre classes [1] :  
 1) Indicateurs basés sur les températures caractéristiques ; 2) Indicateurs fondés sur des facteurs structurales ; 3) Indicateur issue de modèle de Miedema ; 4) Indicateur lié aux diagrammes de phases.

Historiquement c'est dans les années 1970 qu'apparaissent les deux critères les plus connus [2 ; 3] formulés ainsi :

$$\Delta T_{xg} = T_x - T_g \quad \text{et} \quad T_{rg} = T_g / T_l$$

$T_g$  : température de transition vitreuse ;  $T_x$  : température de début de cristallisation

$T_l$  : température de liquidus.

Suite au développement des matériaux vitreux, la nécessité de fonder des nouveaux critères est devenue primordiale. Hruby [4] a proposé le facteur :  $H = (T_x - T_g) / (T_l - T_x)$  ; puis Saad et Poulain [5] ont introduit le facteur :  $S = (T_x - T_g) (T_p - T_x) / T_g$  ; ce dernier rend

bien compte de la stabilité des verres, par exemple ceux possédant un pic de cristallisation étroit.

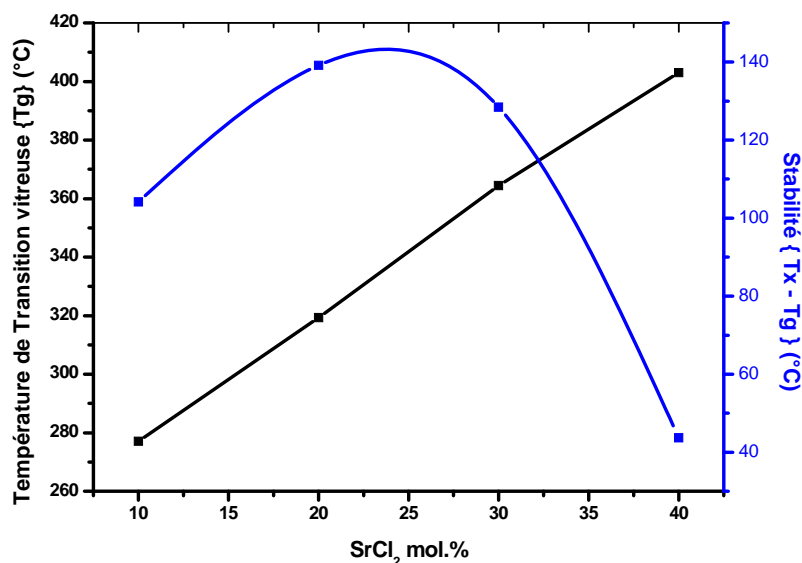
Les différentes combinaisons des températures caractéristiques aboutissent à une large variété de critères :

$$\begin{aligned} \gamma &= T_x / (T_g + T_l) \text{ [6,7]}, & \Delta T_{rg} &= (T_x - T_g) / (T_l - T_g) \text{ [8]}, & \alpha &= T_x / T_l \text{ [9]}, \\ \beta &= (T_x / T_g) + (T_g / T_l) \text{ [9]}, & \delta &= T_x / (T_l - T_g) \text{ [10]}, & \varphi &= T_{rg} (\Delta T_x / T_g)^{0.143} \text{ [11]}, \\ \gamma_m &= (2T_x - T_g) / T_l \text{ [12]}, & \beta &= T_x \cdot T_g / (T_l - T_x)^2 \text{ [13]}, & \xi &= (\Delta T_{xg} / T_x) + (T_g / T_l) \text{ [14]}. \end{aligned}$$

La validité de tel critère est appréciée par rapport à sa corrélation avec la vitesse de trempe critique ou l'épaisseur maximale de vitrification [15-25]. Parmi ces formules il n'y a pas un critère universel, à cause des limites dans les cadres théoriques sous lesquelles ils ont été traités [1]. L'indicateur  $\Delta T_{xg}$  reste toutefois le critère le plus utilisé [21].

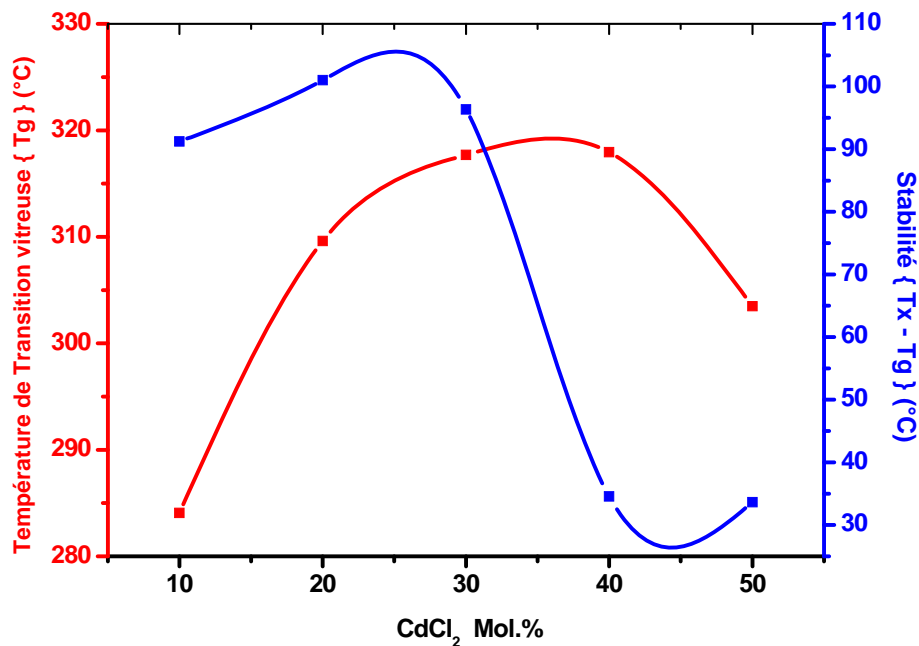
### III.3.1 Résultats

Au début nous voulons mettre l'accent sur l'évolution de  $T_g$  et  $(T_x - T_g)$  (transition vitreuse et stabilité) des deux binaires  $Sb_2O_3 - SrCl_2$  et  $Sb_2O_3 - CdCl_2$ , puisqu'ils sont parties intégrantes du système de référence  $Sb_2O_3 - CdCl_2 - SrCl_2$ . La figure 3.1 montre l'évolution des ces deux paramètres pour les verres :  $Sb_2O_3 - SrCl_2$ . On constate que la température  $T_g$  augmente de façon linéaire avec le pourcentage molaire en  $SrCl_2$ . La stabilité s'élève en un premier temps jusqu'à un maximum aux alentours de 25 mol %  $SrCl_2$ , puis elle diminue régulièrement. On considère que les verres de compositions  $10 \leq x \leq 35$  (pourcentage molaire de  $SrCl_2$ ) sont stables puisque  $100 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_x - T_g \leq 140 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.1 :** Evolution de la température de transition vitreuse et la stabilité en fonction de  $SrCl_2$  mol.% du système vitreux  $Sb_2O_3 - SrCl_2$

La figure 3.2 rapporte la variation des mêmes paramètres cette fois ci pour les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2$ .  $T_g$  augmente rapidement pour atteindre un maximum puis diminue à l'extrême du domaine vitreux. La stabilité tend à croître lentement pour les verres riches en  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $10 \leq x \leq 15$ ) jusqu'à atteindre son maximum ( $T_x - T_g = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ ) correspondant à  $x = 28 \text{ mol.}\%$ . La stabilité se dégrade rapidement à partir de  $x = 32 \text{ mol.}\%$  ; avec les valeurs les plus basses à l'extrémité de domaine vitreux.

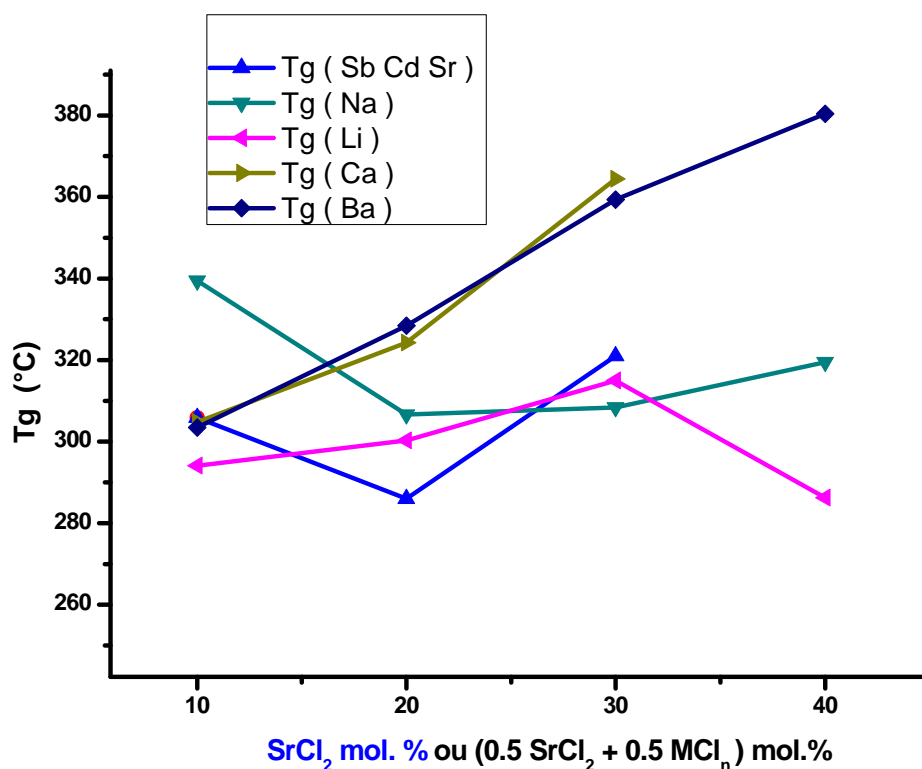


**Figure 3.2 :** Evolution de la température de transition vitreuse et de la stabilité en fonction de la teneur en  $\text{CdCl}_2$  du système vitreux  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2$

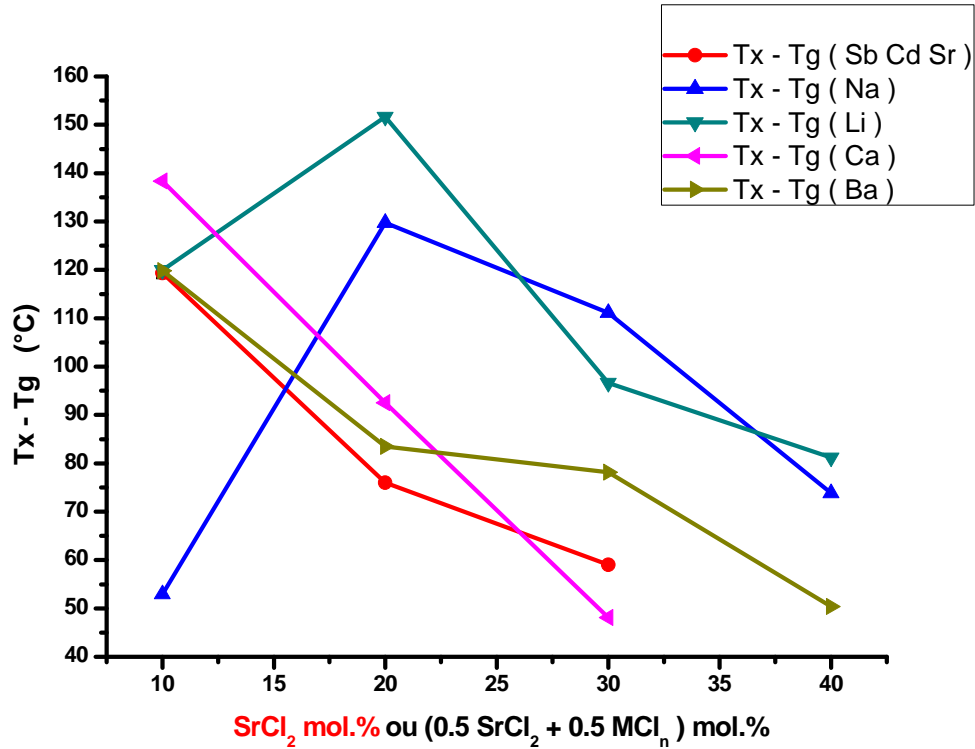
Le comportement thermique rapporté à  $T_g$  et  $T_x - T_g$  des quaternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2 - (0.5 \text{ SrCl}_2 + 0.5 \text{ MCl}_n)$  ( $\text{M} = \text{Li} ; \text{Na} ; \text{Ca} ; \text{Ba}$  avec  $n = 1 ; 2$ ) est représenté dans les figures 3.3 et 3.4. Dans ces deux cas on considère le ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{SrCl}_2$  en tant que référence de comparaison. Dans la première figure on constate que les courbes  $T_g$  des deux alcalino-terreux Ca et Ba ont une forte tendance à se superposer. Par contre l'effet est moindre pour les deux alcalins Li et Na. De façon globale, on peut définir trois sous groupes classés par niveau décroissant de  $T_g$  : le 1<sup>er</sup> groupe (Ca, Ba) ; le 2<sup>ème</sup> (Li, Na) et enfin le système de référence.

Dans le premier groupe  $T_g$  marque une nette augmentation avec la quantité en  $(0.5 \text{ SrCl}_2 + 0.5 \text{ MCl}_2)$  ( $M = \text{Ca}, \text{Ba}$ ). Les deux autres groupes montrent des hauts et des bas de  $T_g$  si on augmente  $(0.5 \text{ SrCl}_2 + 0.5 \text{ MCl}_2)$  ; avec  $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) ou  $\text{SrCl}_2$ .

En terme de stabilité le groupe le plus stable est celui des alcalins ( $\text{Li}, \text{Na}$ ), puis le groupe d'alcalino-terreux ( $\text{Ca}, \text{Ba}$ ) vient en deuxième position, alors que le système de référence est le moins stable. Ce jugement se justifie pour des concentrations en  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \leq 70 \text{ mol.}\%$  dans les systèmes quaternaires.



**Figure 3.3 :** Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du % molaire en  $\text{SrCl}_2$  ou  $(0.5 \text{ SrCl}_2 + 0.5 \text{ MCl}_n)$   $\{M = \text{Li} ; \text{Na} ; \text{Ca} ; \text{Ba} \text{ avec } n = 1 ; 2\}$  du système de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $\text{CdCl}_2$   $(0.5 \text{ SrCl}_2 + 0.5 \text{ MCl}_n)$  en comparaison avec la référence.

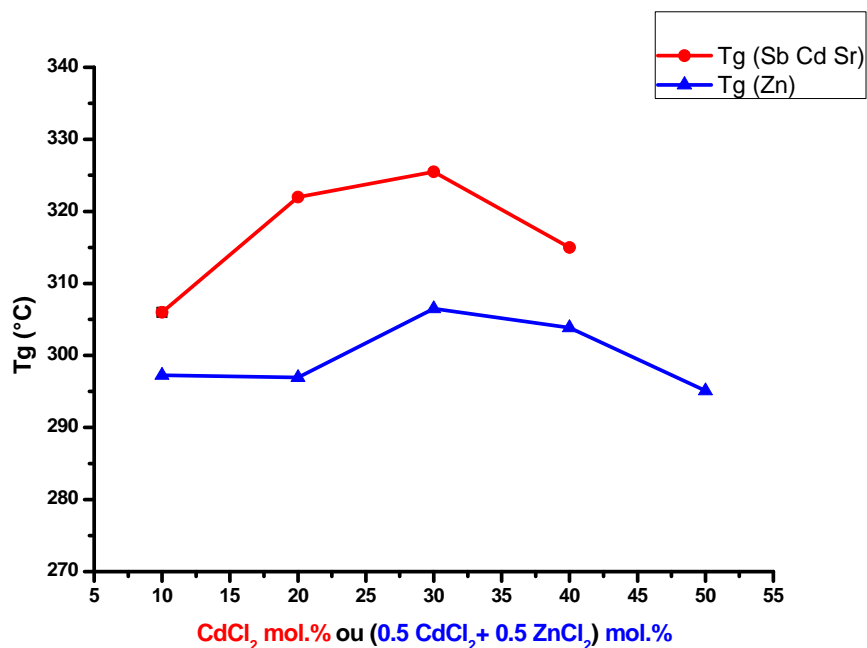


**Figure 3.4 :** Evolution de la stabilité en fonction du % molaire en  $\text{SrCl}_2$  ou  $(0.5 \text{SrCl}_2 + 0.5 \text{MCl}_n)$   $\{M = \text{Li} ; \text{Na} ; \text{Ca} ; \text{Ba} \text{ avec } n = 1 ; 2\}$  du système de  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ CdCl}_2 (0.5 \text{SrCl}_2 + 0.5 \text{MCl}_n)$  en comparaison avec la référence.

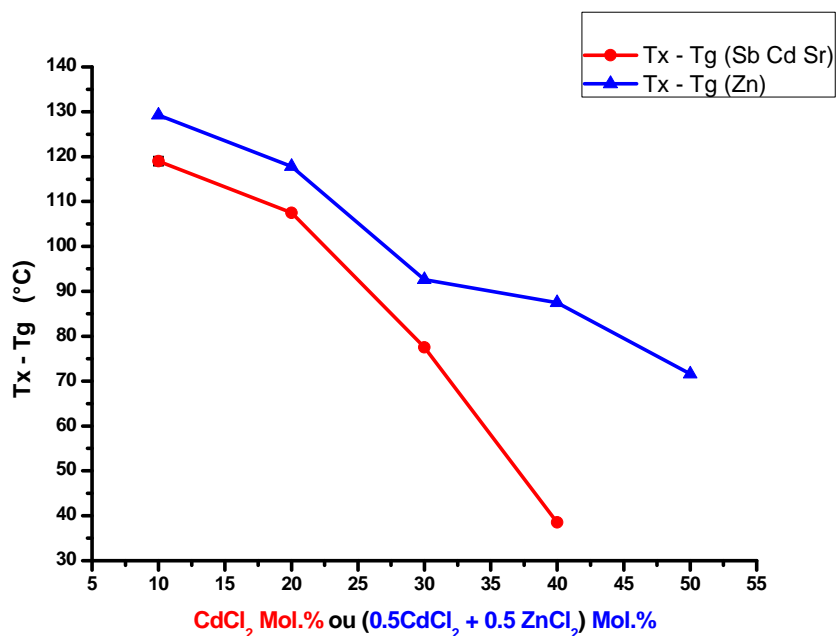
Par ailleurs, la  $T_g$  des verres du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - (0.5 \text{CdCl}_2 + \text{ZnCl}_2) - \text{SrCl}_2$  est strictement inférieure aux valeurs de  $T_g$  associées au système de base. Mais elles manifestent presque la même variation en croissance puis en décroissance (figure 3.5).

Ce système quaternaire est plus stable que celui de référence pour toutes les compositions. Dans les deux cas la stabilité décroît d'une manière monotone (figure 3.6)

En conclusion les nouveaux systèmes quaternaires sont plus stables que le nouveau système ternaire de référence. Ce résultat vient de s'inscrire dans la même harmonie d'élargissement des domaines vitreux ; que nous avons exploré au chapitre II, conformément au principe « de confusion » déjà évoqué.



**Figure 3.5 :** Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage molaire en  $\text{CdCl}_2$  ou  $(0.5 \text{ CdCl}_2 + 0.5 \text{ ZnCl}_2)$  du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $(0.5\text{CdCl}_2 + 0.5 \text{ ZnCl}_2)$   $\text{SrCl}_2$  en comparaison avec la référence.



**Figure 3.6 :** Evolution de la stabilité en fonction du % molaire en  $\text{CdCl}_2$  ou  $(0.5 \text{ CdCl}_2 + 0.5 \text{ ZnCl}_2)$  du système de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   $(0.5\text{CdCl}_2 + 0.5 \text{ ZnCl}_2)$   $\text{SrCl}_2$  en comparaison avec la référence.

### III.3.2 Discussion

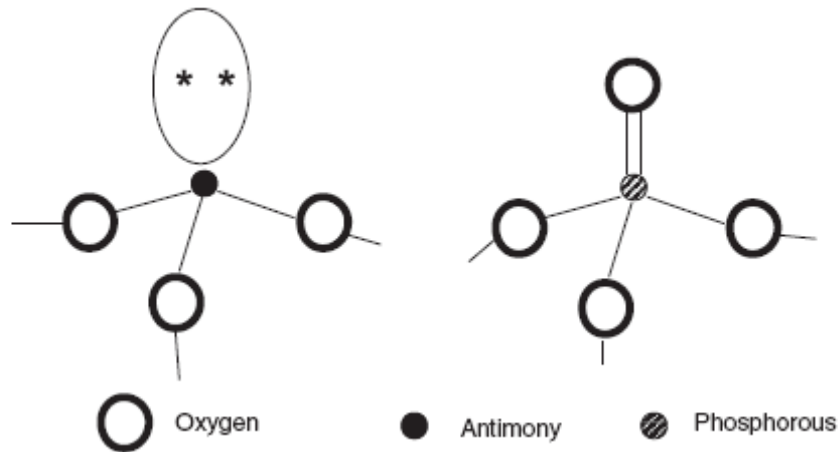


Le changement des propriétés physiques (thermiques) en fonction de la composition chimique, se relie au changement de la force de liaison moyenne et également à la structure. Réciproquement, puisque la structure de verre est imparfaitement connue cette variation peut apporter de nouvelles informations structurales. La valeur de la température de transition vitreuse  $T_g$  est en relation avec la force de liaison ainsi qu'à la structure. On peut supposer que les liaisons Sb – O sont plus fortes que les liaisons  $M^{n+} - Cl^-$  ( $n = 1; 2$ ), des chlorures divalent (ou monovalent) participant à la composition du verre.

En plus le modèle de réseau prévoit que  $T_g$  doit diminuer lorsque la connectivité décroît ; ou alternativement, lorsque la concentration en modificateur augmente. Un exemple classique c'est la différence structurale entre la silice et les verres sodo-calciques. On escomptera donc que l'addition de en chlorures bivalents (ou monovalents) modificateurs au formateur vitreux  $Sb_2O_3$  mène à la diminution de  $T_g$ . Dans la pratique, la variation de  $T_g$  en fonction de la composition dans ces systèmes ne se conforme pas à cette simple vision.

Bien que la structure de ces verres ne soit pas parfaitement connue ; il y a une forte présomption que le réseau vitreux se compose de pyramides  $SbO_3$  partageant des sommets. Ces pyramides peuvent être considérées comme des unités pseudo tétraédriques, avec la paire électronique  $s^2$  des cations  $Sb^{3+}$  localisée le long du quatrième axe du tétraèdre.

Dans une certaine mesure le  $Sb_2O_3$  vitreux idéal ressemble au  $P_2O_5$  vitreux, avec la paire libre remplaçant l'oxygène non pontant. Il en résulte un réseau bidimensionnel (figure : 3.7) où l'incorporation de  $SrCl_2$  – ou de toute autre chlorure – correspond à l'introduction des modificateurs dans le réseau  $SbO_3$ . Cependant il ne provoque pas nécessairement la dépolymérisation de ce réseau. Plutôt il peut être décrit comme processus d'intercalation d'espèces ioniques ( $M^{n+} + Cl^-$ ) entre les N couches  $SbO_3$ . Puis l'interaction électrostatique entre les anions  $Cl^-$  et les cations  $M^{n+}$  augmente la stabilité globale du matériau. En conséquence l'énergie thermique exigée pour atteindre la transition vitreuse a également augmenté. Dans une certaine mesure, on observe un mécanisme semblable aux verres de polyphosphate  $[M(PO_3)_n]_m$  : le composé  $MO_{n/2}$  "donne" son oxygène au réseau de phosphate, menant à la dépolymérisation partielle de réseau vitreux. Ainsi la dimensionnalité qui est de 2 dans  $PO_5$  descend à 1 en polyphosphate vitreux ; qui correspond à la transition d'une structure en couche à une structure en chaînes. Néanmoins, l'insertion des cations  $M^{n+}$  finalement à comme conséquence une valeur de  $T_g$  plus grande que celle de  $P_2O_5$  pur. La valeur de  $T_g$  suit la même tendance dans les verres  $(90 - x) Sb_2O_3 \cdot x CdCl_2 \cdot 10 SrCl_2$  : elle augmente pendant que  $Sb_2O_3$  est substitué par  $CdCl_2$  [50 :§I].



**Figure 3.7 :** Schémas représentant la pyramide  $\text{SbO}_3$  et le tétraèdre  $\text{PO}_4$  avec trois atomes d'oxygène non pontant. La paire libre d'électrons  $5s^2$  de cation  $\text{Sb}^{3+}$  occupe le même volume que celui de l'oxygène pontant de tétraèdre  $\text{PO}_4$ . Les deux unités élémentaires conduisent à une structure bidimensionnelle [50 :§I].

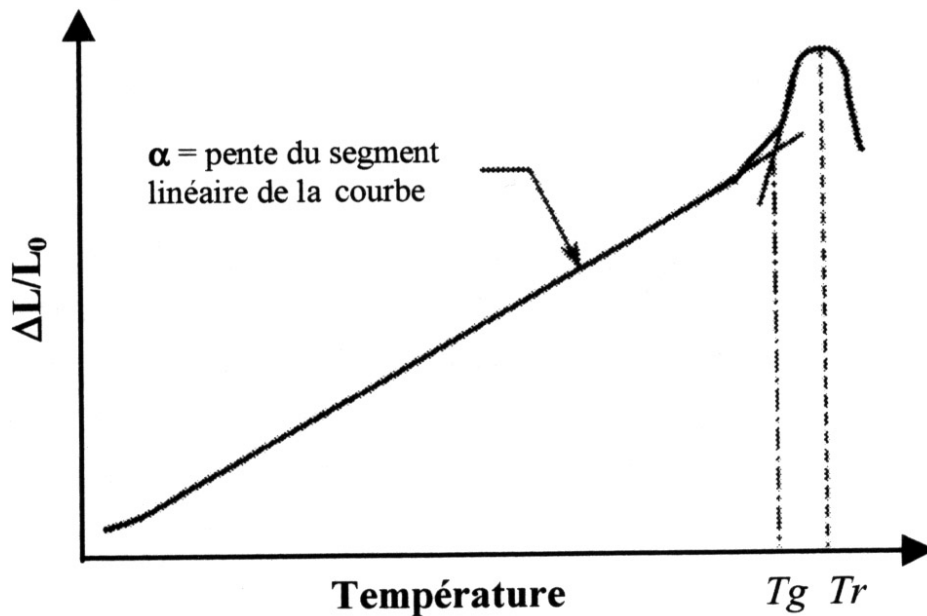
#### III.4 Analyse thermomécanique (TMA)

L'analyse Thermo Mécanique (TMA) permet de déterminer non seulement le coefficient linéaire de dilatation thermique ( $\alpha$ ), mais aussi les températures de transition vitreuse et de ramollissement dilatométriques. Dans notre cas, cette analyse nous a permis d'estimer les coefficients de dilatation thermique des échantillons vitreux étudiés et de corrélérer ces valeurs avec la composition chimique.

Les mesures de dilatation ont été effectuées via l'analyseur thermomécanique 'TMA 2940 : Thermal Analysis Instruments'. Un soin particulier est apporté à la préparation des échantillons qui doivent présenter deux faces parfaitement parallèles. Les échantillons sont de forme cylindrique d'un diamètre compris entre 5-10 mm et d'une hauteur variable entre 2-8 mm. L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale est mesurée à l'aide de la sonde (en silice). L'ensemble sonde échantillon est chauffé graduellement à une vitesse constante de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  qui donne en général des résultats fiables. Le chauffage est effectué sous atmosphère neutre d'argon (Ar) entre l'ambiante et une température  $T < T_g$ , (avant ramollissement de l'échantillon) puisque notre but n'est pas de déterminer les températures de transition et de ramollissement dilatométriques, mais seulement les coefficients de dilatation thermique.

En fonction du chauffage, on suit le déplacement de la sonde qui reste en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce déplacement correspond à l'allongement de l'échantillon

sous influence du chauffage. Les résultats sont exprimés de telle façon que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyenne de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation du couple dimension-température ( $\Delta L/L_0=f(T)$ ) et cela avec une erreur d'environ  $\pm 2 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ . Pour chaque échantillon, nous avons effectué trois mesures en moyenne. La figure 3.8 illustre une courbe typique de dilatométrie avec l'évolution de la dilatation relative  $\Delta L/L_0$  suivant la température.



**Figure 3.8 :** Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques  
 $T_g$  : température de transition vitreuse dilatométrique  
 $T_r$  : température de ramollissement dilatométrique

#### III.4.1 Résultats et discussion

Dans un solide les atomes possèdent une énergie thermique et vibrent autour de leur position moyenne. Cette vibration dépend de la température, mais aussi du voisinage des atomes, plus précisément du potentiel créé par les atomes environnants.

A basse température, les potentiels interatomiques peuvent être décrits de façon harmonique : pour des températures proches de  $T = 0 \text{ K}$ , les atomes restent centrés sur leur position

moyenne  $r_0$  ce n'est plus le cas pour des températures élevées : l'anharmonicité des potentiels interatomiques introduit une dépendance de la position moyenne des atomes avec la température, ce qui cause le phénomène de dilatation thermique. Pour tous les matériaux isotropes on observe donc une variation de longueur donc de volume en fonction de la variation de température [26] :

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T$$

$\Delta L$  : la dilation (m)

$L_0$  : longueur initial de l'échantillon (m)

$\alpha$  : le coefficient de dilatation ( $K^{-1}$ )

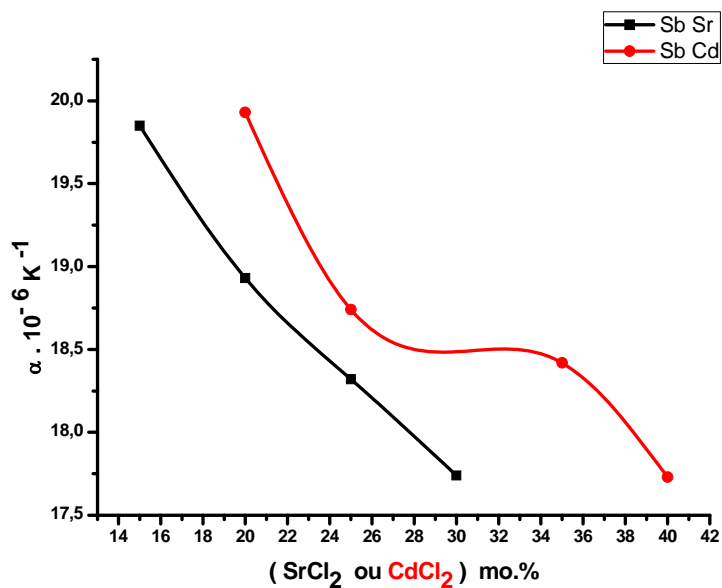
$\Delta T$  : différence de température (K)

Dans les années 1951 Hummel [27] a découvert un matériau dont l'expansion volumique est nulle. Il est composé d'agrégats cristallins de  $\beta$ -eucryptite ( $Li_2O - Al_2O_3 - 2SiO_2$ ). Immédiatement les chercheurs ont pensé au développement de nouveaux matériaux ; avec une dilatation nulle.

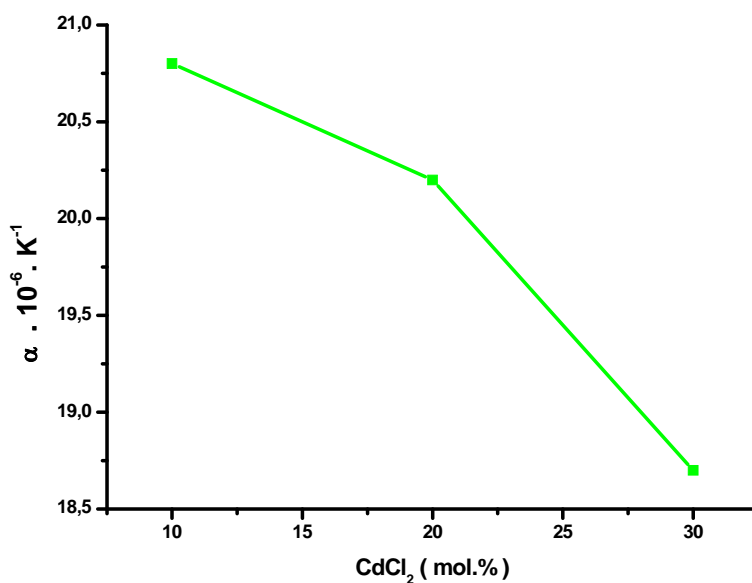
Dans ce contexte les efforts se sont orientés vers des vitrocéramiques issues de la même famille ( $Li_2O - Al_2O_3 - 2SiO_2$ ) ; où la céramisation se fait par un agent favorisant la nucléation. Il s'est avéré que le plus efficace c'est  $TiO_2$ . Sur le plan pratique on arrive à fabriquer des matériaux résistant au choc thermique, et des composants de haute stabilité dimensionnelle travaillant dans des intervalles thermiques étendus [28].

Les figures 3.9 – 3.10 montrent respectivement les variations de coefficient de dilatation thermique des deux binaires ainsi que la ligne ternaire  $(90 - x) Sb_2O_3 - x CdCl_2 - 10 SrCl_2$  ( $10 \leq x \leq 30$ ). D'une manière globale l'expansion varie dans l'intervalle  $175 \cdot 10^{-7} K^{-1} \leq \alpha \leq 210 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Cet ordre de grandeur concorde avec des travaux récents sur les verres d'oxychlorure d'antimoine via la caractérisation du système  $Sb_2O_3 - MoO_3 - PbCl_2$  [29]. Avec ces valeurs nos verres sont classés au tant que verres tendres ( $\alpha > 60 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ) [5 :§I].

Le coefficient de dilatation diminue, avec la substitution de  $Sb_2O_3$  dans les trois cas. Cela traduit la résistance croissante de ces verres au mouvement thermique. Nous expliquons ce phénomène par la saturation des sites d'insertions entre les couches  $SbO_3$  [50 :§I]. La corrélation entre l'expansion thermique et  $T_g$  a déjà été rapportée par Van Uiter [30].



**Figure 3.9 :** Variation du coefficient de dilatation en fonction des pourcentages molaires de SrCl<sub>2</sub> ou CdCl<sub>2</sub> des deux systèmes binaires Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SrCl<sub>2</sub> et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CdCl<sub>2</sub>



**Figure 3.10 :** Variation de coefficient de dilatation dans le ternaire en fonction du % en CdCl<sub>2</sub>.

### III.5 La viscosité :

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte

de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière, ce qu'exprime la fameuse loi de Newton :  $\tau = \eta (dv/dt)$ .

Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Pour un liquide la viscosité tend à diminuer lorsque la température augmente [30].

Dans le domaine de transition vitreuse, qui couvre une plage de température d'une cinquantaine de degrés, on observe le passage progressif de l'état de liquide visqueux (liquide de Newton) à celui de solide élastique (solide de Hooke).

La viscosité du liquide précurseur est associée à des valeurs particulières au fur et à mesure que se développent les étapes technologiques successives, par exemple 10 Pa.S pour la fusion et l'affinage,  $10^3$  Pa.S pour le formage,  $10^{12}$  Pa.S pour la cuisson.

La relation entre la viscosité et la température dépend de la fonte vitreuse ; mais généralement suit une loi d'Arrhenius [31] :  $\eta = \eta_0 \exp (\Delta H/RT)$ . On a R : constante des gaz parfaits ; T : température absolu ;  $\Delta H$  : énergie d'activation de flux visqueux ; et  $\eta_0$  : paramètre pré-exponentielle. Cette équation ne décrit pas l'évolution de la viscosité dans un large domaine de température. Pratiquement la meilleure formulation pour certaines fontes vitreuses [32- 39], est la relation empirique de Vogel-Fulcher-Tammann [40- 42] (VFT) :

$$\text{Log } \eta = -A + [B/(T-T_0)], \quad \text{dans laquelle } A, B, T_0 \text{ sont des constantes empiriques.}$$

### III.5.1 Mesure de Viscosité ; Méthode de Plateaux Parallèles :

La viscosité de liquide couvre environ 14 décades, sa mesure s'effectue par des méthodes qui varient selon le domaine concerné (Tableau 3.2) [85:§II].

Dans notre cas nous avons utilisé la méthode des plateaux parallèles. Elle consiste à comprimer uniaxialement un échantillon cylindrique de volume  $V$  et de hauteur  $h$  entre deux plateaux parallèles et à mesurer la vitesse d'écrasement  $dh/dt$  sous la charge verticale  $F$ . On peut supposer qu'il y a glissement latéral parfait, si par exemple, la surface de contact est en graphite. Dans cette hypothèse, la viscosité s'obtient par l'équation [43] :

$$\eta = \frac{-F}{dh/dt} \frac{h^2}{3V}$$

Méthode	Domaine de viscosité (Pa.S)
Cylindres coaxiaux	$\eta < 10^4$
Chute d'une bille	$\eta < 10^4$
Vitesse d'allongement d'une Baguette	$10^5 < \eta < 10^{14}$
Plateaux parallèles	$10^5 < \eta < 10^{14}$
Flexion d'une barre prismatique	$\eta > 10^9$

**Tableau 3.2 :** Techniques de mesure de la viscosité [85:§II].

Le viscosimètre utilisé est de type ‘‘ Rheotronic Theta industries, inc’’ muni d’un four tubulaire et un système de thermocouples contrôlant l’uniformité de température entre le centre et les deux bouts de l’échantillon. Le taux de déformation est mesuré avec un transformateur linéaire différentiel variable (LVDT). Nous avons chauffé à une vitesse de 5°C/min. les échantillons en forme cylindrique ont été pris à 8 mm de diamètre et 6 mm de hauteur. On considère que les mesures sont valides si les conditions suivantes sont satisfaisantes [44] :

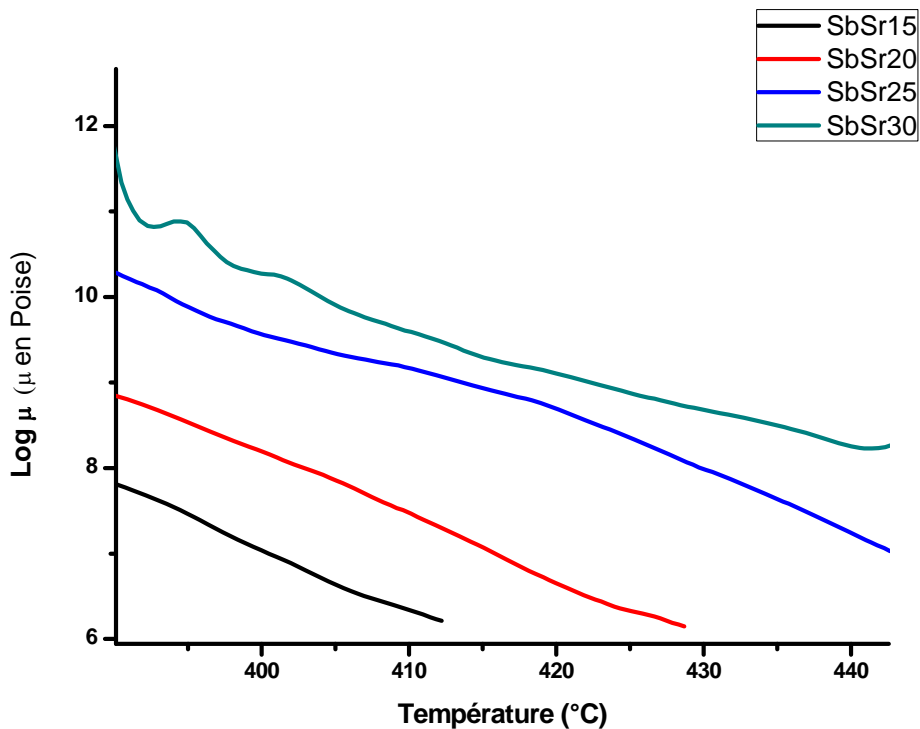
- Les échantillons sont incompressibles à l’état visqueux
- Le flux visqueux est de comportement Newtonien
- Une fois l’échantillon déformé ne remplit pas complètement l’espace (latéral) entre les plateaux.
- L’échantillon reste cylindrique pendant l’écoulement
- En fin de mesure l’échantillon se réduit en disque ; de diamètre au moins dix fois l’épaisseur.

### III.5.2 Résultats

Les figures 3.11 et 3.12 montrent l’allure de la viscosité en fonction de la température dans les deux systèmes binaires  $Sb_2O_3 - SrCl_2$  et  $Sb_2O_3 - CdCl_2$ . L’ordonné est porté en ‘‘Log<sub>10</sub> η’’ (η en Poise) et la température est en °C. La viscosité diminue systématiquement si la

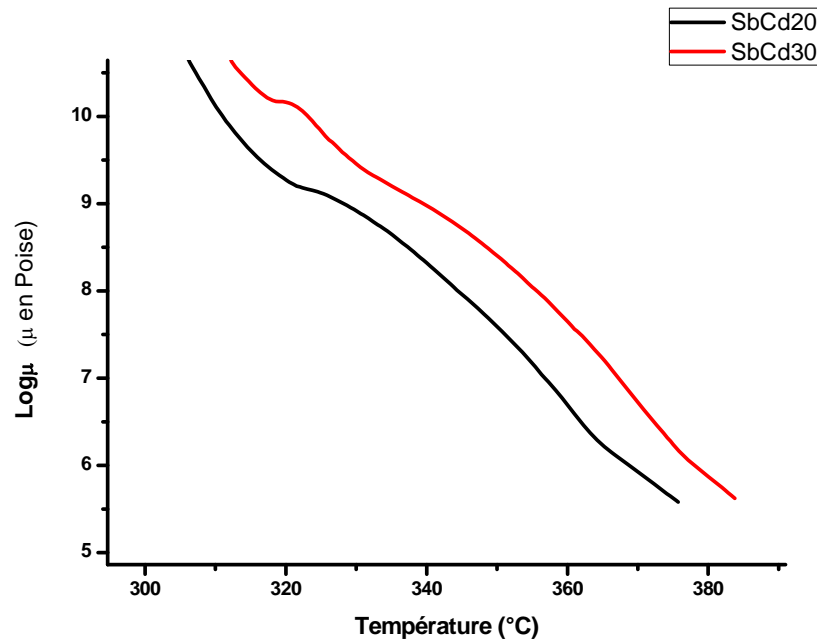
température croît. Mais elle s'élève lorsque la teneur en  $\text{SrCl}_2$  augmente. Nous soulignons que cet effet est toute à fait l'inverse de ce qu'on observe avec les verres de Silice et d'oxyde de Germanium. Il est bien connu que les oxydes alcalins et alcalino-terreux jouent le rôle de fluidisant pour ces verres [16 :§I]. Nous avons abouti au même constat si en porte de 10 à 20 le pourcentage molaire de  $\text{CdCl}_2$  dans le deuxième système.

Le modèle d'Arrhenius simule bien l'évolution de la viscosité en fonction de la température pour toutes les compositions étudiées ; où les coefficients de corrélations sont très élevés ( $R > 99\%$  pour la plus part des cas). Les résultats d'analyse statistique sont rapportés dans les figures 3.13 et 3.14 et le tableau 3.3 contient les paramètres de la relation d'Arrhenius et les valeurs de coefficient de corrélation.

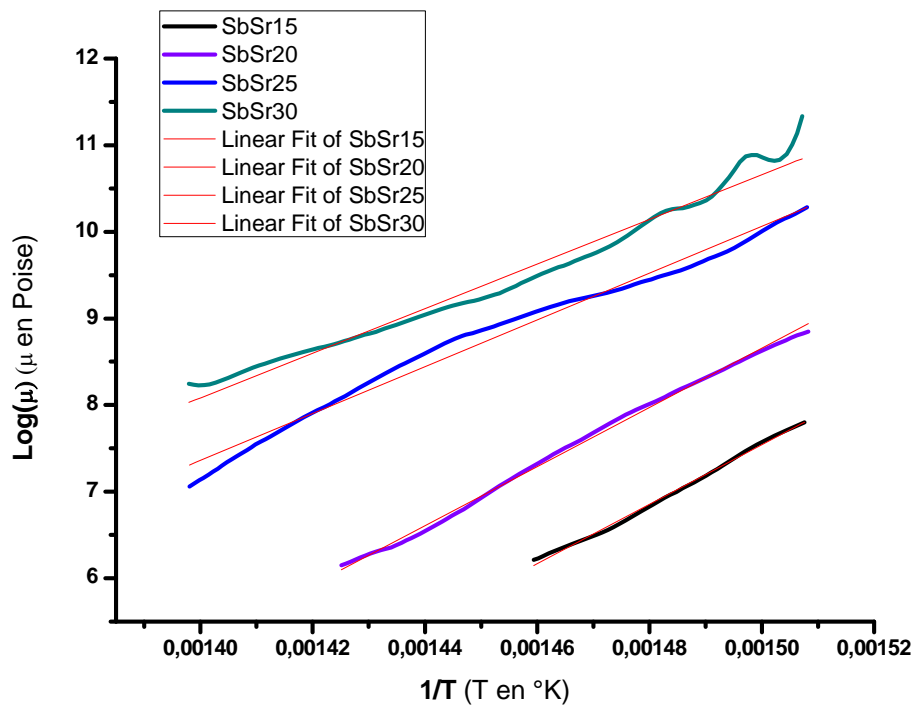


**Figure 3.11** : Evolution de la viscosité en fonction de la température des verres  $(100 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SrCl}_2$  ( $15 \leq x \leq 30$ ).

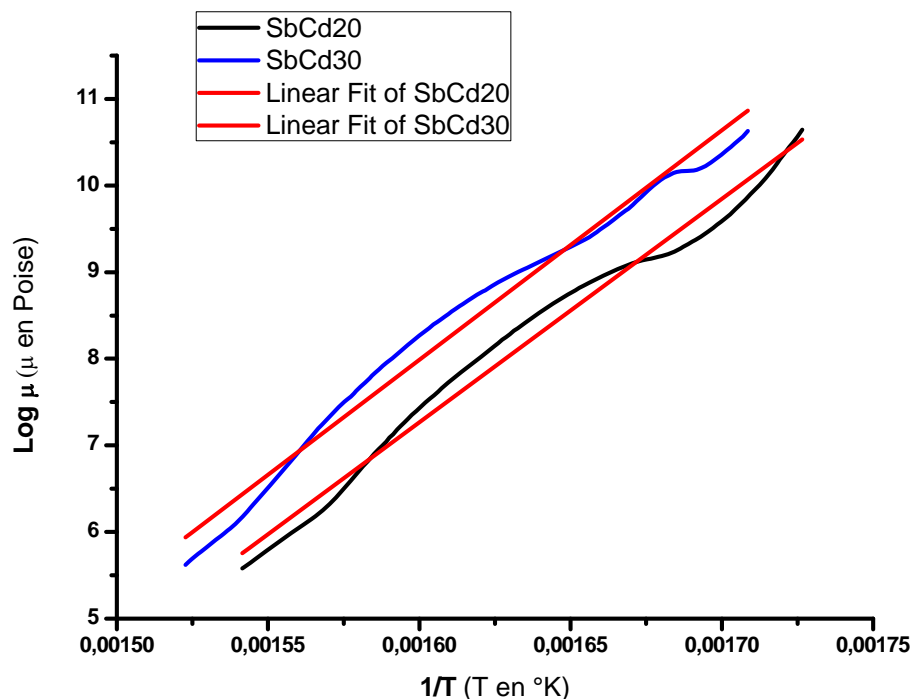




**Figure 3.12 :** Evolution de la viscosité en fonction de la température des verres  $(100 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3 x \text{CdCl}_2$  ( $x = 20 ; 30$ ).



**Figure 3.13 :** Ajustement linéaire de  $\log \mu = f(1/T)$  des verres  $(100 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3 x \text{SrCl}_2$  ( $15 \leq x \leq 30$ ).



**Figure 3.14 :** Ajustement linéaire de  $\log \mu = f(1/T)$  des verres  
 $(100 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 \ x \ \text{CdCl}_2$  ( $x = 20 ; 30$ )

Verre	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\log \eta_0$ ( $\eta_0$ : Poise)	R (facteur de corrélation)
85Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15SrCl <sub>2</sub>	667.085	- 43.94	0.9983
80Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20SrCl <sub>2</sub>	653.987	- 42.58	0.9987
75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25SrCl <sub>2</sub>	517.654	- 30.49	0.9919
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30SrCl <sub>2</sub>	493.253	- 27.98	0.9885
80Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20CdCl <sub>2</sub>	494.212	- 34.03	0.9916
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30CdCl <sub>2</sub>	507.448	- 34.42	0.9902

**Tableau 3.3 :** Paramètres d'Arrhenius et facteurs de corrélations linéaires des verres  
 $(100 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 \ x \ \text{SrCl}_2$  ( $15 \leq x \leq 30$ ) et  $(100 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 \ x \ \text{CdCl}_2$  ( $x = 20 ; 30$ ).

### III.5.3 Discussion

Le caractère fluidisant que produisent les oxydes Alcalins et Alcalino-terreux, dans les verres de Silice et de Germanium est lié au changement structural. L'aspect modificateur de

ces éléments provoque des discontinuités, voire des blocs isolés ce qui facilite l'écoulement. Donc ces verres deviennent plus fluides [16 :§I]. Par contre nos verres (à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) ont leurs propres spécificités. Ils sont constitués en couches tétraédriques  $\text{SbO}_4$ ; entre lesquelles les chlorures  $\text{SrCl}_2$  et  $\text{CdCl}_2$  s'insèrent [50 :§I]. Cet édifice structural conserve sa cohérence et l'introduction de ces chlorures élève les interactions électrostatiques; par conséquent la viscosité augmente.

Le fait que les deux systèmes vitreux  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2$  suivent une loi d'Arrhenius (en terme de viscosité) amène à les classer comme "Strong" selon Angell. Ce comportement est déjà vérifié pour les formateurs vitreux ordinaires  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  et  $\text{BeF}_2$ . Ils sont qualifiés "Strong" à l'inverse de "Fragile" en matière de caractère visqueux. Tandis que certains verres ioniques comme  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et des verres organiques comme o-terphenyl et le Bromure de i-butyl présentent, dans l'évolution de leur viscosité de large déviation à la simple loi d'Arrhenius. Ils obéissent à d'autres lois empiriques parfois plus complexes que celle de Vogel-Tammann-Fulcher [45].

### III.6 Conclusion

Une caractérisation thermique des nouveaux verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{SrCl}_2$  a été rapportée. L'analyse EDS a montré que les compositions nominales et expérimentales sont raisonnablement proches. Les températures caractéristiques des verres binaires et ternaires ont été mesurées. Les températures de transition vitreuse varient en fonction de la composition chimique, selon un mécanisme structural complètement différent du modèle classique.

Le modèle que nous avons suggéré pour les verres d'antimonite, consiste en couches tétraédriques  $\text{SbO}_4$  entre lesquelles s'intercalent les composés en chlorures. Cette hypothèse structurale explique l'évolution de l'ensemble des propriétés thermiques que nous avons étudiées : stabilité ; dilatation, et viscosité.

**III.7 Bibliographie :**

- [1] Y. Bing et al. / *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 78 – 84.
- [2] D. TURNBULL / *J. Contemp Phys*, 1969, 10(5): 473 – 488.
- [3] H A. DAVIES, B G. LEWIS / *J. Scripta Met*, 1975, 9(10): 1107 – 1112.
- [4] A. HRUBY / *J. Czch J Phys*, 1972, B22: 1187 – 1193.
- [5] M. SAAD, M. POULAIN / *J. Mater Sci Forum*, 1987, 19/20: 11 – 18.
- [6] Z.P. Lu, C.T. / Liu, *Acta Mater.* 50 (2002) 3501.
- [7] Z.P. Lu, C.T. Liu, / *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 115505.
- [8] X.S. Xiao, et al. / *J. Alloys Compd.* 376 (2004) 145.
- [9] K. Mondal, B.S. Murty / *J. Non-cryst. Solids* 351 (2005) 1366.
- [10] Q.J. Chen, et al. / *Mater. Sci.Eng.A* 433 (2006) 155.
- [11] G.J. Fan, et al / *J. Non-cryst. Solids* 353 (2007) 102.
- [12] X.H. Du, et al. / *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 086108.
- [13] Z.Z. Yuan, et al. / *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 251.
- [14] X.H. Du, J.C. Huang, / *Chin. Phys. Soc.* 17 (2008) 249.
- [15] Z. Long et al. / *Materials Science and Engineering A* 509 (2009) 23–30
- [16] Z.P. Lu, C.T. Liu / *Acta Materialia* 50 (2002) 3501–3512
- [17] Z.Y. Suo et al. / *Materials Science and Engineering A* 528 (2010) 429–433
- [18] Q. Chen et al. / *Materials Science and Engineering A* 433 (2006) 155–160
- [19] W.Y. Liu et al. / *Materials Science and Engineering A* 459 (2007) 196–203
- [20] Z.P. Lu et al. / *Scripta mater.* 42 (2000) 667–673
- [21] P. Zhang et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2183–2189
- [22] S. Guo et al. / *Intermetallics* 18 (2010) 883–888
- [23] C. Suryanarayana et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 355–360
- [24] Z.-Z. Yuan et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 459 (2008) 251–260
- [25] Z.P. Lu et al. / *Intermetallics* 15 (2007) 618e624
- [26] John Frederick Nye / *Physical Properties of Crystals* ; Paris, Dunod, 1961.
- [27] F.A. Hummel: *J. Am. Ceram. Soc.* 34, 235–239 (1951)
- [28] H. Bach, D.Krause “ Low Thermal Expansion Glass Ceramic ” Schott AG Hattenbergstraße 10 D-55122 Mainz, Germany.
- [29] F. Goumeidane et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 3572–3577
- [30] L. David Pye; Angelo Montenero; Innocent Joseph. *Properties of Glass-Forming Melts* / CRC Press Taylor & Francis Group (2005).

- [31] S. Arrhenius, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*, Zeit / Phys. Chem. 4, 226-248 (1889).
- [32] L. Shartsis, et al. / J. Am. Ceram. Soc. 36 (10) 319–326 (1953).
- [33] A. Napolitano, et al. / J. Am. Ceram. Soc. 48 (12) 613–616 (1965).
- [34] R.A. Eppler. / J. Am. Ceram. Soc. 49 (12) 679–680 (1966).
- [35] G. Urbain, et al. / Acta, 46 1061 (1982).
- [36] P. Kozakevitch. / Rev. Metall., Paris, 57 (2) 149–160 (1960).
- [37] J.P. Poole. / J. Am. Ceram. Soc. 32 (7) 230–233 (1949).
- [38] J.P. Poole, M. Gensamer. / J. Am. Ceram. Soc. (1949) 32 (7) 220–229.
- [39] L. Shartsis, et al. / J. Am. Ceram. Soc. 35 (6) 155–160 (1952).
- [40] G.S. Fulcher. / J. Am. Ceram. Soc. 8 (6) 339–355 (1925).
- [41] H. Vogel. / Phys.Z., 22 645 (1921).
- [42] G. Tamman, et al. / Chem. 156 245 (1926).
- [43] A. Varshneya et al. / *Glastech. Ber.* 63K, 447–459 (1990).
- [44] Eugen H. Fontana. / American Ceramic Society Bulletin, 49 - 6, (1970).
- [45] S.R. Elliot; *Physics of Amorphous Materials*. / Longman Group Limited (1983).

# Chapitre IV : Caractérisations physiques et analyse structurale par MAS NMR de $^{113}\text{Cd}$

---

### IV.1 Introduction :

De façon générale, les propriétés des matériaux sont classées en six catégories : mécaniques ; thermiques ; chimiques ; électriques ; optiques et magnétiques. La détermination de telle ou telle propriété passe par une série d'analyses physico-chimiques, appliquée au matériau en question. A travers ces investigations nous pouvons connaître l'impact structural sur les propriétés et les fonctions.

A première vue, il vient à l'esprit que le verre doit trouver uniquement des applications optiques. Mais de nos jours les verres trouvent leur place dans les champs qui couvrent les propriétés dans les six catégories. Les caractéristiques d'un verre dépendent de sa composition chimique, de sa température et de son histoire thermique.

Les verres d'antimonite sont réputés pour leurs propriétés optiques non linéaires, et de leur transmission dans l'infrarouge moyen. Par ailleurs, leur faible énergie de phonon leur confère un intérêt croissant dans l'optique active.

L'objectif de ce chapitre est de mettre en œuvre une série d'analyses physiques pour les verres que nous avons déjà synthétisés et dont nous avons déterminé les propriétés thermiques au chapitre précédent. Du même ces analyses toucheront les compositions les plus basiques notamment les binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2$ .

Les analyses proprement dites sont classées en plusieurs catégories : optique (indice de réfraction ; transmission UV-visible et infrarouge), mécanique (module élastique ; microdureté) ; structurale (MAS RMN  $^{113}\text{Cd}$ )

La description structurale que nous avons déjà détaillée au chapitre précédent sera rediscutée de nouveau au vu des résultats d'analyse MAS RMN  $^{113}\text{Cd}$ .

## IV.2 Module élastiques :

Si une contrainte de traction est appliquée sur un matériau élastique, il se déforme généralement en respectant la loi de Hooke :  $\sigma = E \cdot \varepsilon$  ;  $E$  est la constante élastique de Hooke.

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

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

Il y a d'autres sollicitations (mécanique) simples qu'un matériau peut subir, notamment un cisaillement pur :  $\tau = G \cdot \gamma$  ; où  $G$  : est le module de Coulomb et  $\gamma$  la déformation angulaire.

Dans le cas où il y a un changement de pression hydrostatique  $\Delta P$  exercée sur un matériau élastique ; cela entraîne une variation relative de volume  $\varepsilon_v$  :  $\Delta P = K \cdot \varepsilon_v$  ;  $K$  : est le module élastique volumique.

Ces trois modules sont reliés au coefficient de Poisson comme suit [1] :

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

### IV.2.1 Mesure des Modules Élastiques par Echographie Ultrasonore :

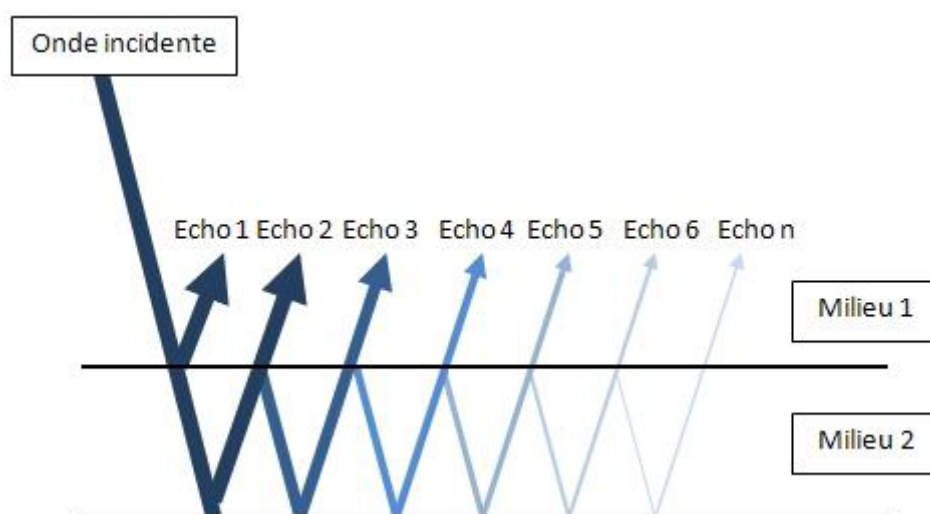
L'ultrason est une onde sonore dont la fréquence est située entre 20 kHz et 1GHz, inaudible par l'homme. Celle-ci correspond comme pour les autres ondes sonores à un déplacement d'une faible variation de pression, cela explique le fait qu'elle ne puisse se propager dans le vide [2; 3].

On appelle onde longitudinale, une onde dont la direction de la déformation est identique à celui de la propagation. Les ondes sonores sont longitudinales dans les fluides. En effet, elles correspondent à un déplacement de proche en proche et non de matière ; or dans un fluide les entités ne sont ni fixes ni trop espacées, et de ce fait, la déformation va s'effectuer dans le sens de la propagation.

On appelle onde transversale, ou onde de cisaillement, toute onde dont la déformation a pour direction la normale à la direction de propagation. Les ondes ultrasonores transversales peuvent se propager dans des milieux solides, et non liquides. En effet, ce milieu n'étant pas rigide, le coefficient de Lamé  $\mu$ , correspondant à l'une des propriétés de rigidité du matériau, est nul. Selon les différents milieux utilisés, la vitesse de l'onde sera différente, ce qui va permettre de caractériser les différents matériaux par l'analyse des ondes réfléchies [2- 4].



Ces analyses sont possibles si l'émetteur envoie un signal sous forme de pulsations récupérées par un capteur puis retransmises à l'oscilloscope. On observe alors des suites d'échos (voir figure : 4.1) correspondant au phénomène suivant :



**Figure 4.1 :** Schéma représentant l'écho d'une onde ultrasonore lors de son passage entre les deux milieux 1 et 2 .

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

Lorsque le faisceau arrive avec une inclinaison normale à la séparation des deux milieux la direction des ondes transmises et réfléchies, est identique à celle du rayon incident, les échos sont toujours observables mais il faut que le capteur se trouve au niveau de l'émetteur, c'est le principe de l'échographie [5].

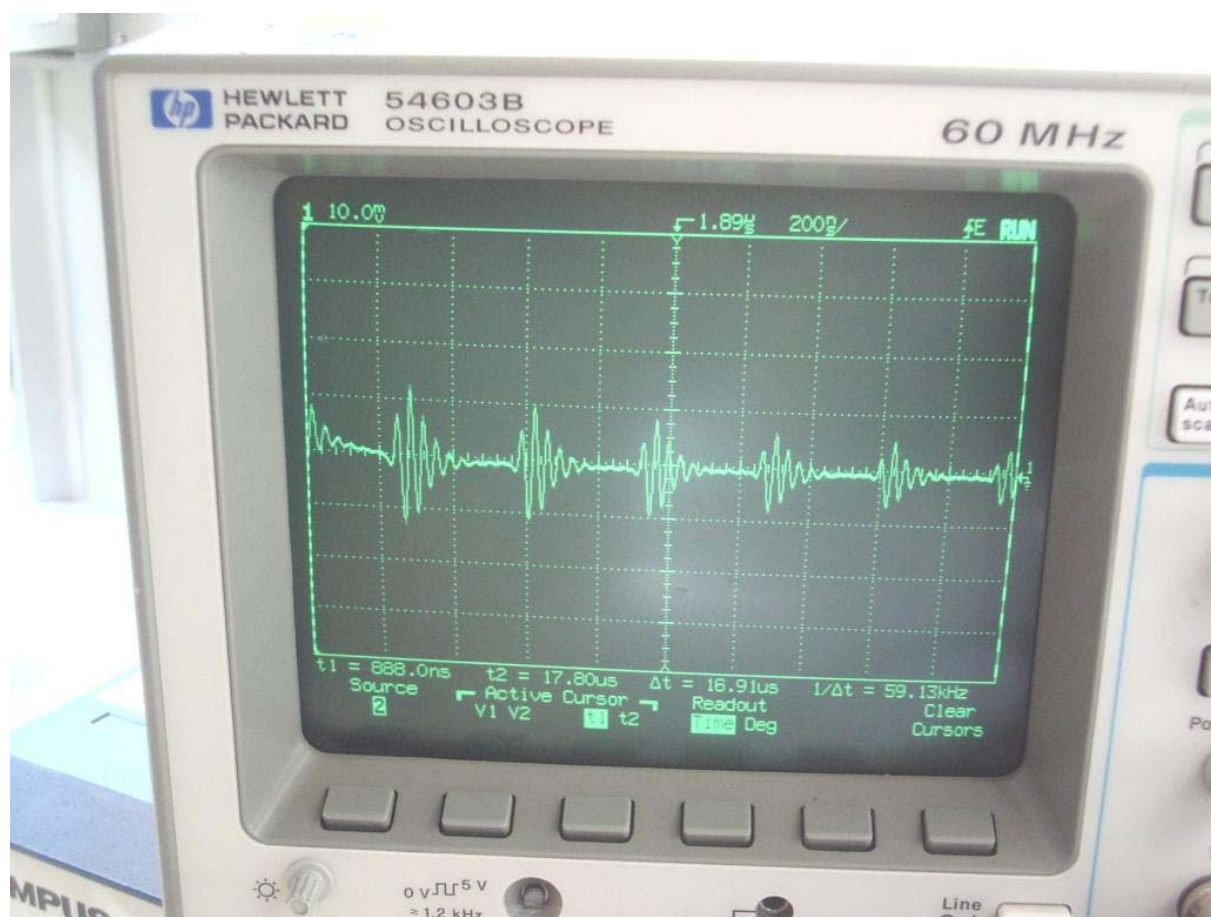
#### IV.2.2 Matériel utilisé

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

### IV.2.3 Principe de fonctionnement et de l'enregistrement d'échos

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

L'échogramme (figure : 4.2) permet donc la visualisation du pic électrique de départ et des différents échos générés. On constate que l'amplitude d'un écho croît jusqu'à un maximum puis décroît. Ceci s'explique du fait de l'excitation puis de la désexcitation progressive du piézoélectrique. L'oscilloscope nous donne la possibilité de mesurer les temps séparant les différents échos ; chose nécessaire au calcul des vitesses de propagation de l'onde dans le verre.



**Figure 4.2** : Photo montrant l'enregistrement d'écho d'une onde U.S longitudinale sur écran d'oscilloscope numérique.

### IV.2.4 Détermination et mesure des vitesses longitudinales

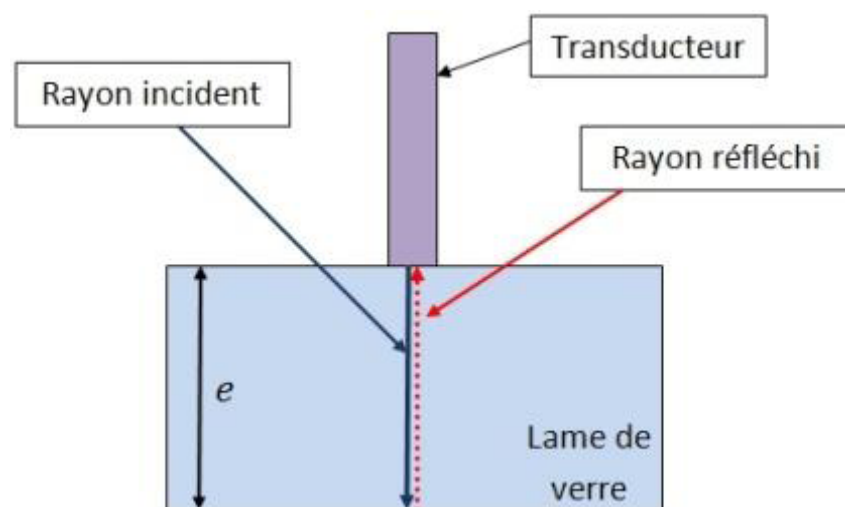
Nous avons réalisé le montage avec le générateur et l'oscilloscope afin de pouvoir mesurer expérimentalement les vitesses des ondes longitudinales dans différents verres grâce à des transducteurs longitudinaux. Il faut noter que nous avons dû ajouter une fine couche de gel (ou d'eau) entre le transducteur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

A l'aide d'un pied à coulisse nous avons mesuré l'épaisseur  $e$  de la lame de verre (à noter que l'épaisseur de lame est constante) et obtenu  $e = 1 \pm 0.01 \text{ mm}$ .

Voici un schéma permettant de calculer la vitesse longitudinal  $V_l$  avec les grandeurs mesurées jusqu'ici.

Le temps moyen entre deux échos correspond au temps d'aller et retour du rayon émis par le transducteur dans la lame de verre (figure : 4.3). Ainsi le rayon a parcouru deux fois l'épaisseur de la lame de verre. D'où  $d = 2e$ ,  $d$  étant la distance parcourue par le rayon entre deux échos.

On en déduit alors la vitesse longitudinale  $V_l = \frac{d}{t} = \frac{2e}{t}$



**Figure 4.3** : Représentation schématique de cycle aller-retour d'une onde U.S longitudinale dans une lame de verre.

### IV.2.5 Détermination et mesure des vitesses transversales

Nous avons remplacé les transducteurs longitudinaux par des transducteurs transversaux qui nous permettront de déterminer les vitesses des ondes transversales dans les différents verres à étudier. Les ondes transversales ultrasonores ne se propagent pas dans les liquides comme on l'a vu précédemment. De plus, un solide serait trop difficile à manipuler car il faudrait exercer une pression très importante pour avoir une couche extrêmement fine de matériau de couplage et pour chasser l'air à l'interface transducteur matériau (figure : 4.4). Il faut donc un matériau visqueux (mi liquide, mi solide). Comme précédemment, pour déterminer les vitesses transversales dans les différentes compositions vitreuses nous avons mesuré la position temporelle à l'oscilloscope de plusieurs échos. Ensuite nous en avons déduit un temps moyen entre les échos, ce qui nous a ensuite permis de trouver les vitesses transversales.

Le milieu visqueux est un milieu non élastique. Il se crée donc un décalage de temps lors de sa traversée qui doit être pris en compte lors du calcul du temps moyen entre deux échos.

L'angle d'incidence étant égal à 0, on peut écrire :

$$t_1 = \frac{2e}{V_t}$$

Du fait de la viscosité du matériau de couplage un certain temps  $\delta$  est perdu lorsque l'onde traverse ce milieu. Alors on écrit :

$$t_2 = \frac{4e}{V_t} + \delta$$

$$t_3 = \frac{6e}{V_t} + 2\delta$$

On en déduit alors la valeur de  $t$  à l'ordre  $n$  :

$$t_n = n \frac{2e}{V_t} + (n-1)\delta = n \left( \frac{2e}{V_t} + \delta \right) - \delta$$

Si on trace le graphe  $t$  en fonction du numéro d'écho  $n$ , on obtient alors une droite passant par l'ordonnée à l'origine  $\delta$  et ayant pour pente  $[(4e/V_t) + \delta]$ . La valeur de  $\delta$  permet de trouver les propriétés de viscosité du matériau de couplage utilisé et nous permet de trouver la vitesse transversale  $V_t$ .

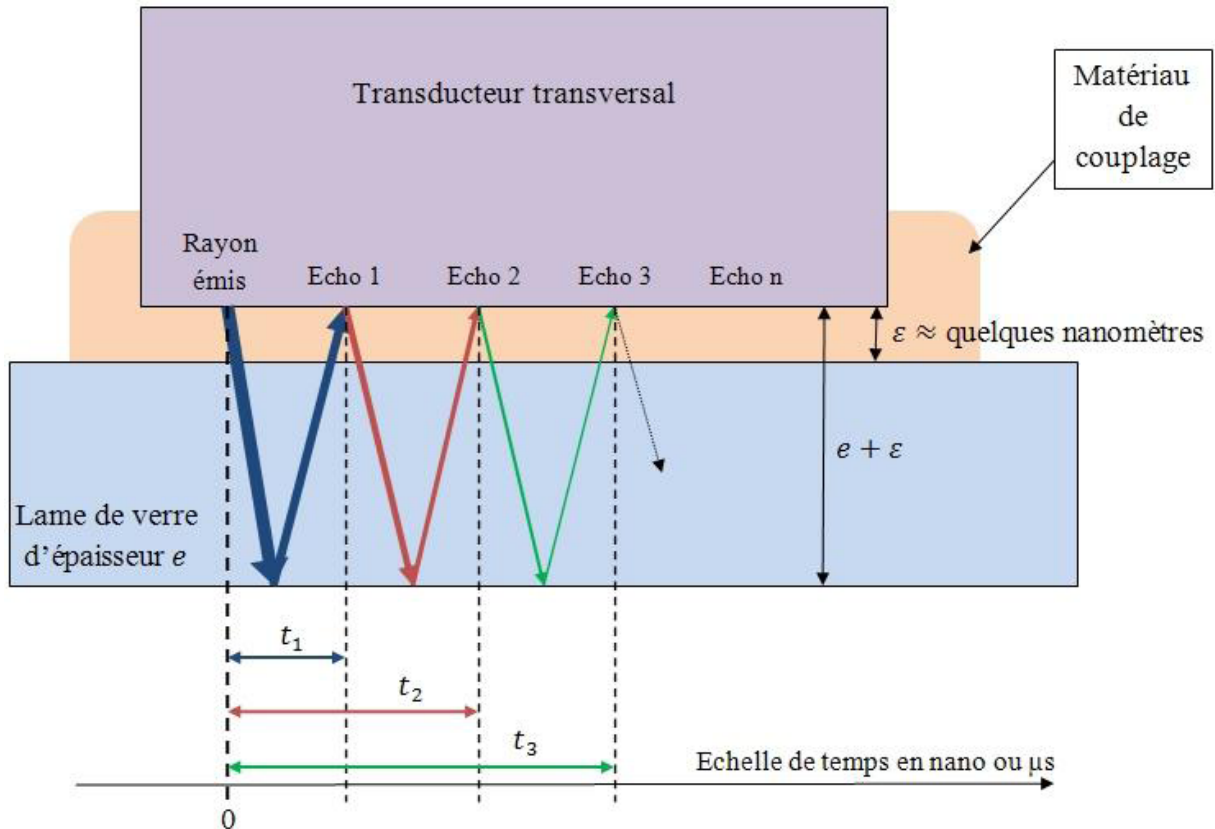
L'incertitude est estimée à  $\pm 1\%$ , ce qui est dû à plusieurs effets comme les réflexions internes avec le transducteur, l'épaisseur de l'échantillon, et les anomalies d'impédance acoustique entre l'échantillon et l'appareil.

Les modules élastiques  $E$ ,  $G$ ,  $K$  sont déduits des vitesses de propagation longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  d'après les expressions suivantes [50 :§I] :

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad ; \quad G = \rho V_T^2 \quad ; \quad K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2)/3$$

$V_L$  : vitesse de propagation longitudinale

$V_T$  : vitesse de propagation transversale ; et  $\rho$  : masse volumique



**Figure 4.4:** Représentation schématique de la propagation d'une onde U.S. transversale dans une lame de verre sous couplage visqueux.

#### IV.2.6 Résultats et Discussion :

Les tableaux (4.1 – 3) rapportent les vitesses longitudinales et transversales ainsi que les densités nécessaires au calcul des modules élastiques. Ces derniers sont illustrés par les figures (4.5 – 7). On constate que l'évolution du module de Young  $E$ , et celui de Coulomb  $G$ , est très limitée vis-à-vis la composition chimique. Ce type de comportement est omniprésent dans les verres silicatés [6 – 9], contrairement à la rigidité volumique  $K$  pour laquelle le changement est significatif. En fait, le verre binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$ , devient de plus en plus incompressible sous contrainte hydrostatique si la teneur en  $\text{SrCl}_2$  s'élève.

Le binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2$  et le ternaire  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CdCl}_2 - 10 \text{SrCl}_2$  voient leur sensibilité à la pression hydrostatique s'accroître lorsque la teneur en  $\text{CdCl}_2$  augmente.

La croissance monotone du module hydrostatique dans le premier cas peut être due à l'effet de la force de champ élevée du cation  $\text{Sr}^{+2}$ . Elle limite les degrés de liberté oscillatoires des liaisons – O – Sb – O – sous pression hydrostatique. Avec l'insertion continue de  $\text{Sr}^{+2}$  entre les couches tétraédriques  $\text{SbO}_4$  l'interaction devient de plus en plus forte et la rigidité hydrostatique s'élève. On parle d'effet de blindage de liaison ; il est souvent rencontré dans les verres de silice contenant des cations à force de champ élevé [10].

La dégradation de la rigidité hydrostatique suite à l'adjonction de  $\text{CdCl}_2$  est attribuée à la diminution de la force de liaison moyenne dans les systèmes vitreux [50 :§I].

$\text{SrCl}_2$ (Mol.%)	Densité ( $\text{Kg.m}^{-3}$ )	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)
15	5027	3331,37	1870,66
20	4975	3797,58	1794,01
25	4895	4043,70	1778,77
30	4829	4278,40	1768,84
35	4799	4292,74	1774,06

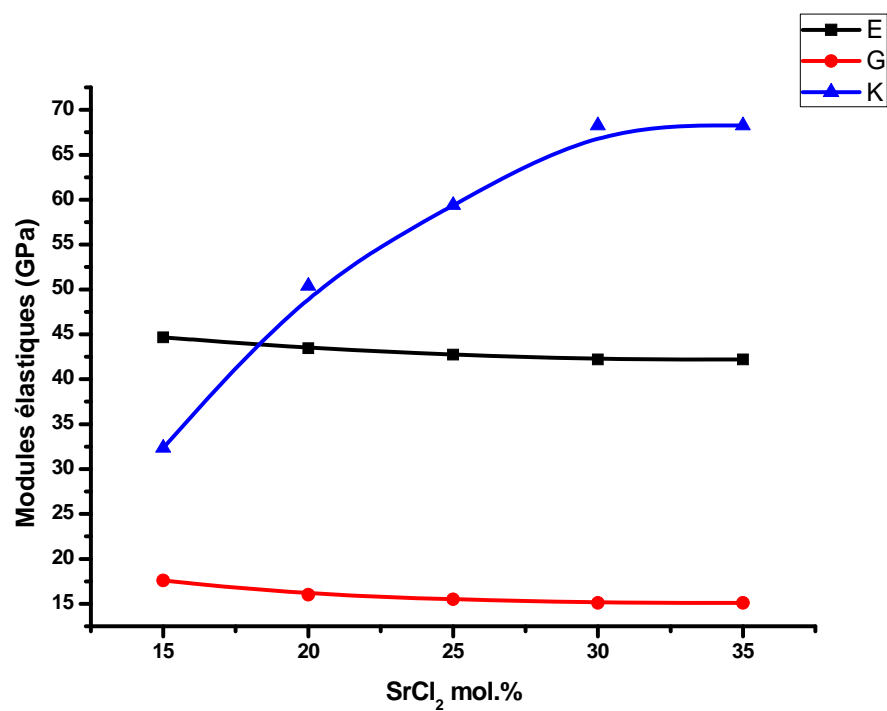
**Tableau 4.1 :** Vitesses ultrasonores ( $V_L$  et  $V_T$ ) et densité dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SrCl}_2$

$\text{CdCl}_2$ (Mol.%)	Densité ( $\text{Kg.m}^{-3}$ )	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)
20	4373	3659,48	1674,59
25	4317	3131,09	1732,45
30	4264	2977,13	1767,50
40	4101	2726,71	1847,91

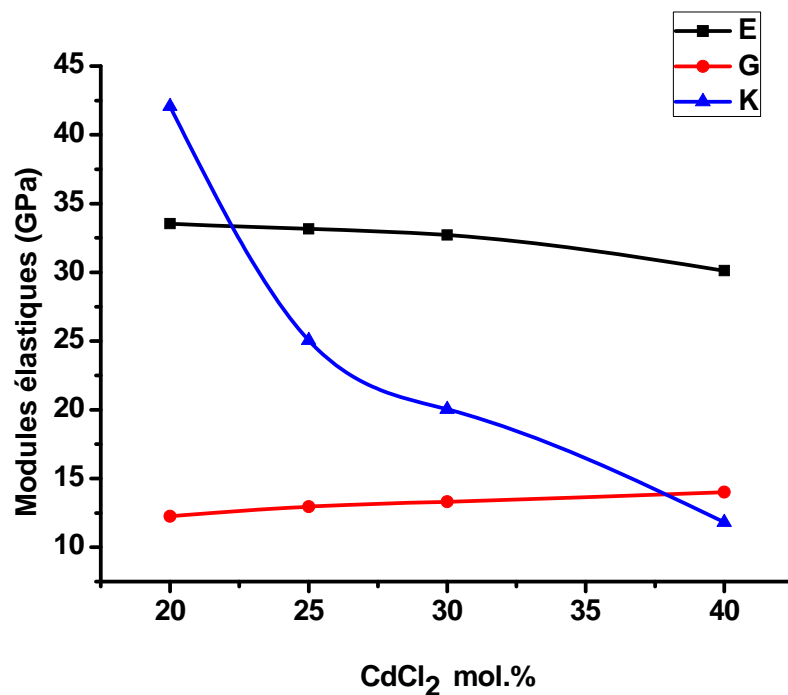
**Tableau 4.2 :** Vitesses ultrasonores ( $V_L$  et  $V_T$ ) et densité du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CdCl}_2$

$\text{CdCl}_2$ (Mol.%)	Densité ( $\text{Kg.m}^{-3}$ )	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)
20	4373	3659,48	1674,59
25	4317	3131,09	1732,45
30	4264	2977,13	1767,50
40	4101	2726,71	1847,91

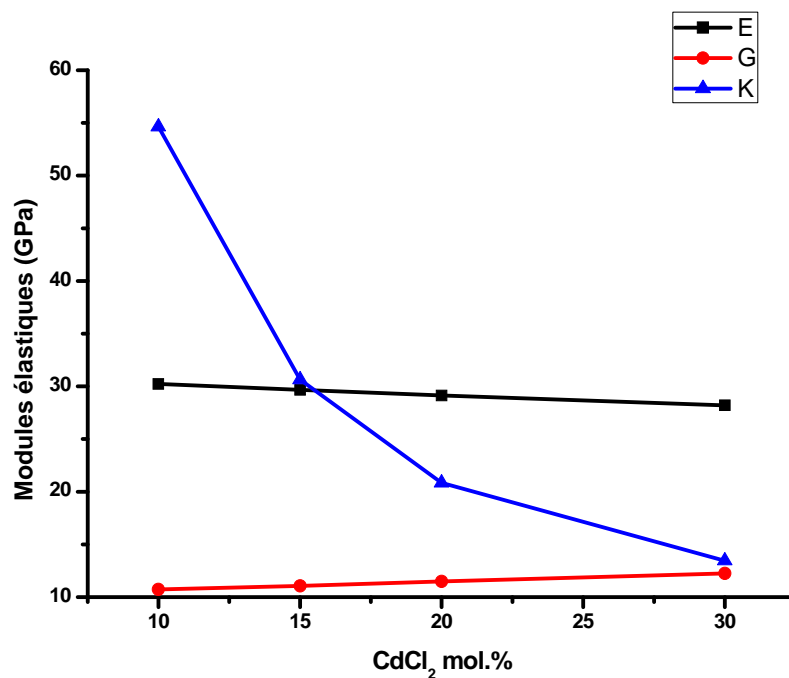
**Tableau 4.3 :** Vitesses ultrasonores ( $V_L$  et  $V_T$ ) et densité dans le système  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{CdCl}_2 - 10\text{SrCl}_2$



**Figure 4.5 :** Variation des modules élastiques en fonction de pourcentage de  $\text{SrCl}_2$  dans le binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$



**Figure 4.6 :** variation des modules élastiques en fonction du pourcentage de CdCl<sub>2</sub> dans le binaire Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CdCl<sub>2</sub>



**Figure 4.7 :** Variation des modules élastiques en fonction de pourcentage de CdCl<sub>2</sub> dans le ternaire (90-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – x CdCl<sub>2</sub> – 10 SrCl<sub>2</sub>



### IV.3 Microdureté Vickers :

La dureté exprime la résistance d'un matériau soumis à une déformation plastique localisée (petite indentation). Selon les techniques de mesure quantitative de dureté mises au point au fil des ans, un petit pénétrateur entre de force dans la surface du matériau, dans des conditions contrôlées de charge et de vitesse d'application. Plus le matériau est mou plus l'indentation est grande ; et le nombre d'indexation de dureté est petit. Dans l'essai Vickers on introduit un très petit pénétrateur en diamant de forme pyramidale dans la surface. Les charges appliquées vont de 1g à 1000 g. elle s'exprime avec la formule suivante [11]:

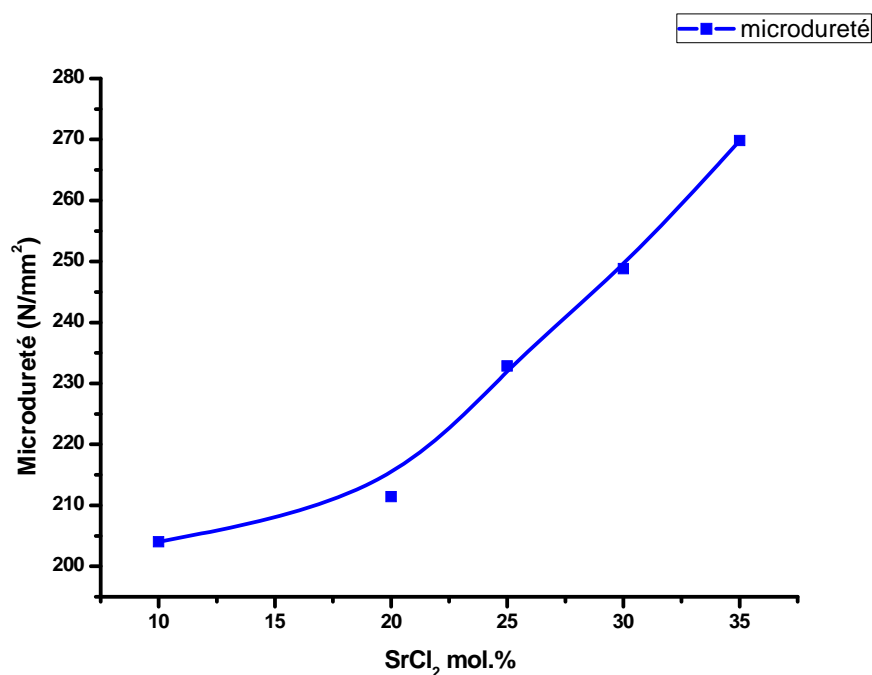
$HV = 1.854 P/d^2$  ; tel que  $P$  : la charge ; et  $d$  : le diamètre de l'empreinte ( $\mu\text{m}$ ).

#### IV.3.1 Résultat et discussion

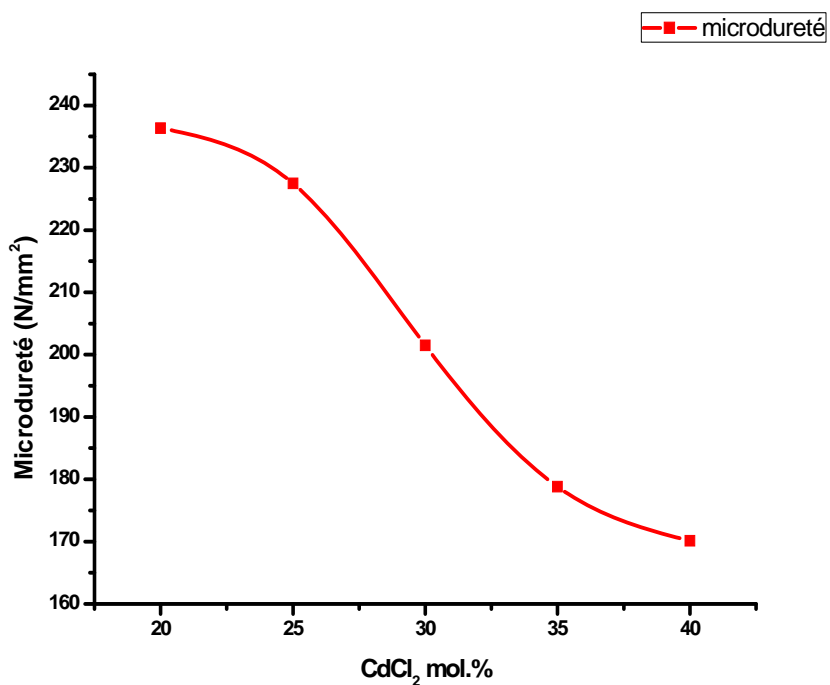
A la différence des modules élastique la microdureté constitue une propriété locale. L'essai de dureté, facile à pratiquer ; est couramment appliqué aux verres. La valeur de la microdureté des verres de Silice dépend de la composition chimique, de la durée du chargement, de l'environnement et aussi de l'ordre de grandeur de la charge. En faite cette propriété semble régie par un ensemble de mécanismes : densification ; fluage inhomogène ; densification plus fluage inhomogène; et fluage assimilé en caractère plastique [85 :§II].

Nous avons mesuré la microdureté dans les systèmes binaires et ternaire, au moyen d'un microduromètre de type " Matzuzawa MXT 70" sous charge de 100 grammes, et durant de 10 secondes. La mesure de diamètre de l'empreinte, exprimée en micromètre, se fait au moyen d'un dispositif optique intégré à l'appareil. Après l'introduction de la taille de l'empreinte au calculateur la valeur de la dureté s'affiche sur l'écran de visualisation. Chaque valeur de dureté est la moyenne de dix mesures.

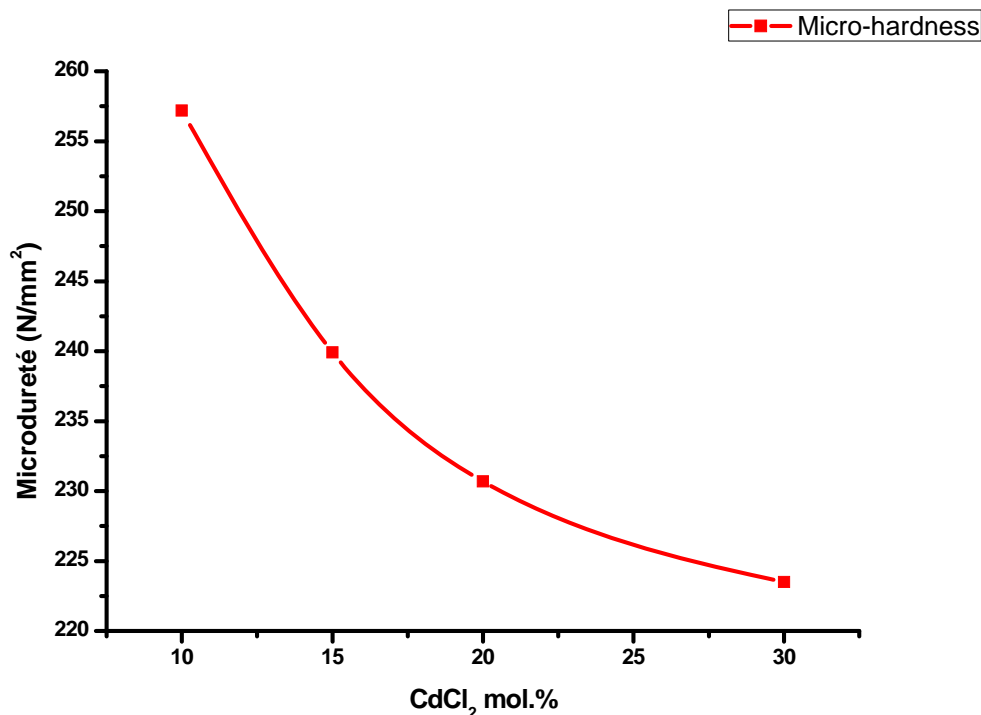
Les figures 4.8 – 10 représentent respectivement l'évolution de la microdureté du binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2$  et enfin celle du ternaire. Dans le premier cas on constate que la microdureté augmente lentement entre 10 et 20 mol.% de  $\text{SrCl}_2$  ; puis l'accroissement se produit avec une ampleur plus marquée. De notre point de vue cette allure est régie par une densification limitée suivie d'un fluage, qu'en a pu voir ces lignes développées sous l'empreinte par examen microscopique. L'ampleur de la dureté augmente du fait de l'interaction électrostatique qui augmente suite à l'insertion continue de  $\text{SrCl}_2$  entre les couches  $\text{SbO}_3$ . Dans le deuxième et le troisième cas la dureté diminue en fonction de pourcentage de  $\text{CdCl}_2$  ; cela est du à la diminution de la force de liaison moyenne consécutive au remplacement de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par  $\text{CdCl}_2$  [50 : §I].



**Figure 4.8 :** Variation de la microdureté Vickers en fonction de pourcentage de  $\text{SrCl}_2$  dans le binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2$ .



**Figure 4.9 :** Variation de la microdureté Vickers en fonction de pourcentage de  $\text{CdCl}_2$  dans le binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2$ .



**Figure 4.10 :** Variation de la microdureté Vickers en fonction de pourcentage de CdCl<sub>2</sub> dans le ternaire (90-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - x CdCl<sub>2</sub> - 10 SrCl<sub>2</sub>.

#### IV.4 Propriétés Optiques :

La transmission de la lumière est considérée comme la propriété du verre la plus connue. Elle est défini 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 [12].

L'absorption de la lumière est formulée par la loi Beer-Lambert [13,14] ; de telle sorte que l'intensité d'un rayonnement électromagnétique traversant un matériau subit une dégradation exponentielle en fonction de l'épaisseur et la concentration des espèces absorbantes :

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

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

La valeur du coefficient d'absorption  $\alpha$  varie entre différents matériaux et aussi avec la longueur d'onde pour un matériau particulier. Elle est définie par l'équation :

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

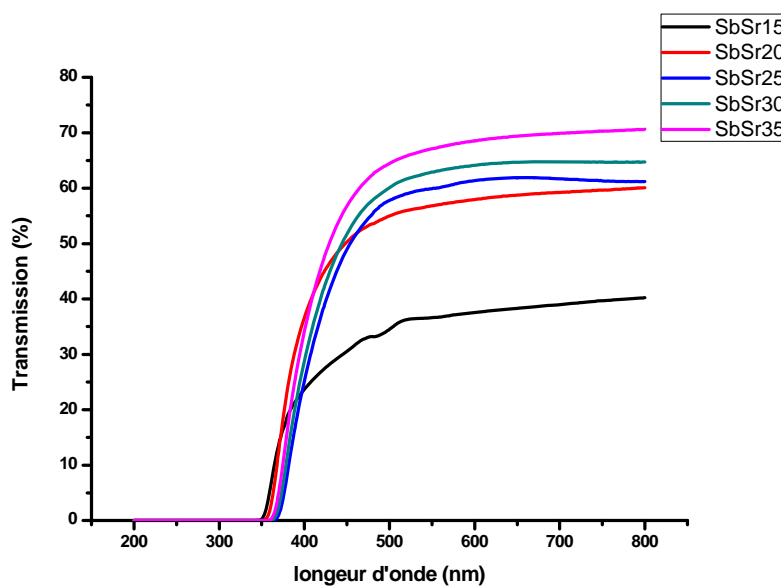
- $\omega$ : est la pulsation angulaire du rayonnement électromagnétique.
- $k$ : est le coefficient d'extinction linéique, il exprime l'atténuation de l'énergie du rayonnement électromagnétique à travers le milieu.
- $c$ : est la célérité du rayonnement électromagnétique dans le vide.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la transmission optique dans les spectres Visible et infrarouge moyen de nos verres binaires et ternaire, ainsi qu'à la variation de l'indice de réfraction.

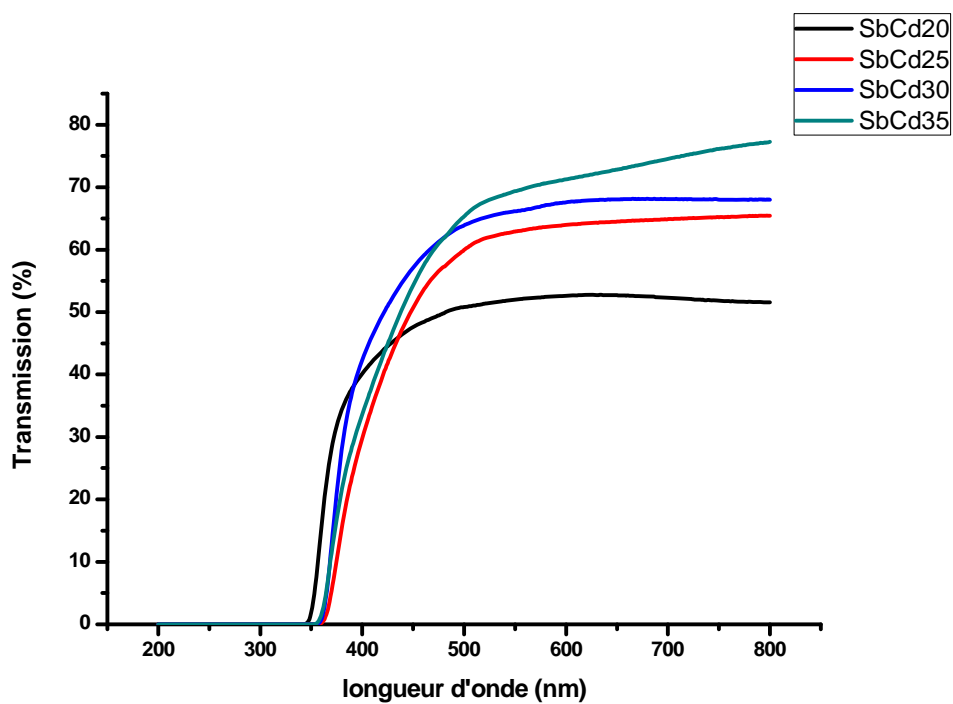
#### IV.4.1 Transmission dans le visible :

Les mesures UV-Visible ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre double faisceau de type "VARIAN CARY 5" ; où l'intervalle balayé est entre 200 – 800 nm. Le spectre du ternaire 80  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 20  $\text{CdCl}_2$  – 20  $\text{SrCl}_2$  (Figure 4.13) possède une frontière d'absorption (cut-off à 50% T) à la longueur d'onde 415 nm sous une épaisseur de 2.5 mm. De ce fait il absorbe la lumière bleue et apparaît jaune. D'un autre côté le niveau de transmission s'élève si  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est substitué par  $\text{CdCl}_2$  ou  $\text{SrCl}_2$  comme le montrent les figures 4.11 – 12 des systèmes binaires. Cela est dû aux pertes de Fresnel ; qui prennent une ampleur significative pour un indice de réfraction élevé comme c'est le cas des verres d'antimonite.

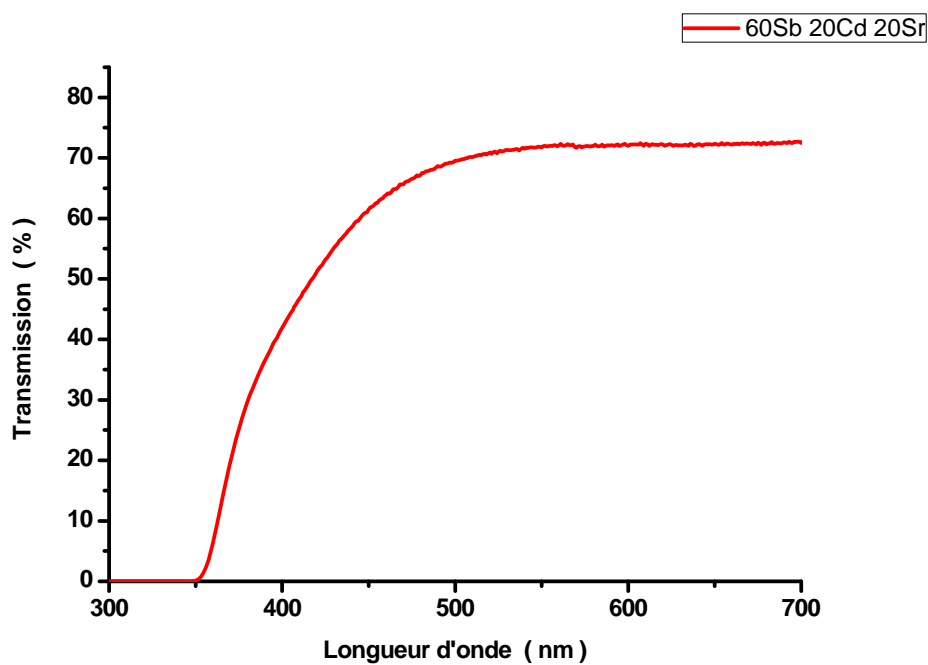
Nos verres sont complètement opaques dans l'ultraviolet ; contrairement aux verres de silice qui possèdent une part de transmission dans ce domaine. Les autres verres d'oxydes d'éléments lourds présentent une similitude optique notable avec nos verres.



**Figure 4.11 :** Transmission dans le visible des verres  $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{SrCl}_2$  ( $15 \leq x \leq 35$ )



**Figure 4.12 :** Transmission dans le visible des verres  $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CdCl}_2$   
( $20 \leq x \leq 35$ )

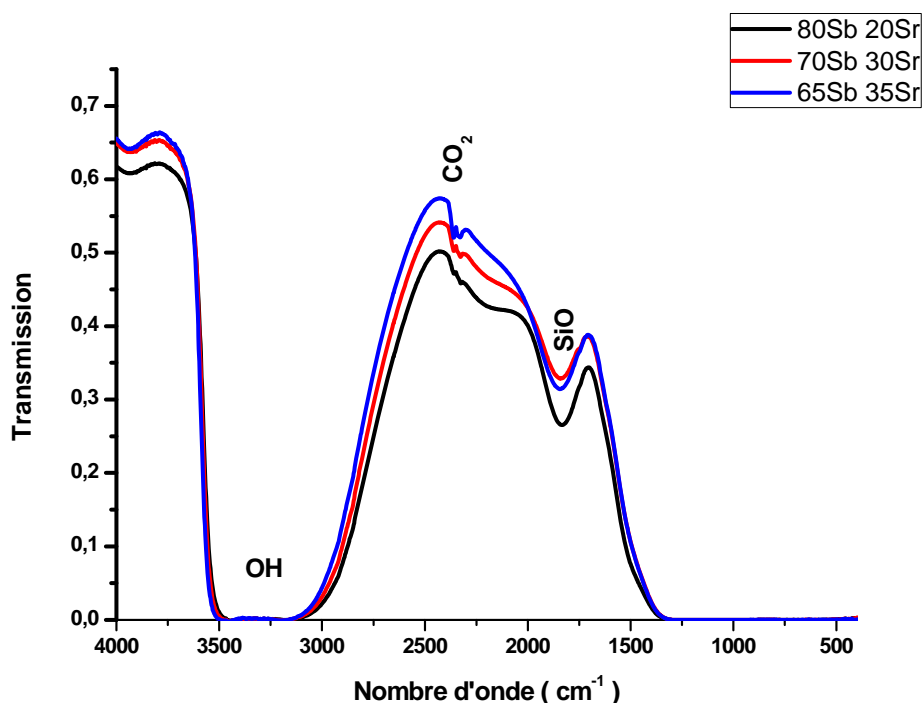


**Figure 4.13:** Transmission dans le visible du verre  $60 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{CdCl}_2 - 20 \text{SrCl}_2$

#### IV.4.2 Transmission dans l'infrarouge :

Les spectres de transmission infrarouge ont été enregistrés avec un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type "TENSOR 37 FTIR" dans l'intervalle  $400 \leq \lambda^{-1} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Les figures 3.27 – 29, montrent la transmission infrarouge des systèmes binaires  $\{(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2); (\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2)\}$  ainsi que celle du ternaire  $80 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 20 \text{ CdCl}_2 - 20 \text{ SrCl}_2$ . Des bandes d'absorption extrinsèques ont été observées ; elles sont associées au groupement OH autour de  $3 \mu\text{m}$ , au gaz  $\text{CO}_2$  atmosphérique à  $4,2 \mu\text{m}$  et aux liaisons Si – O autour de  $5,5 \mu\text{m}$ . Elles résultent des conditions d'élaboration, l'atmosphère environnante, et le tube de silice. La coupure multiphonon se situe à  $6,5 \mu\text{m}$  (on obtient 50 % de transmission à une épaisseur moyenne de 2.5 mm). La relaxation multiphonon est assistée par la faible énergie de phonon de la liaison Sb – O [50 :§I]. En effet la fenêtre optique de nos verres est plus étendue comparativement aux verres classiques de silice, phosphate et borate qui sont opaques en infrarouge. Par contre ils transmettent moins loin dans l'Infra Rouge que les verres de chalcogénures.

Les pertes de Fresnel déterminent le niveau de transmission de la ligne de base dans les zones de transparence.



**Figure 4.14 :** Transmission dans l'infrarouge des verres  $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{SrCl}_2$   
( $20 \leq x \leq 35$ )

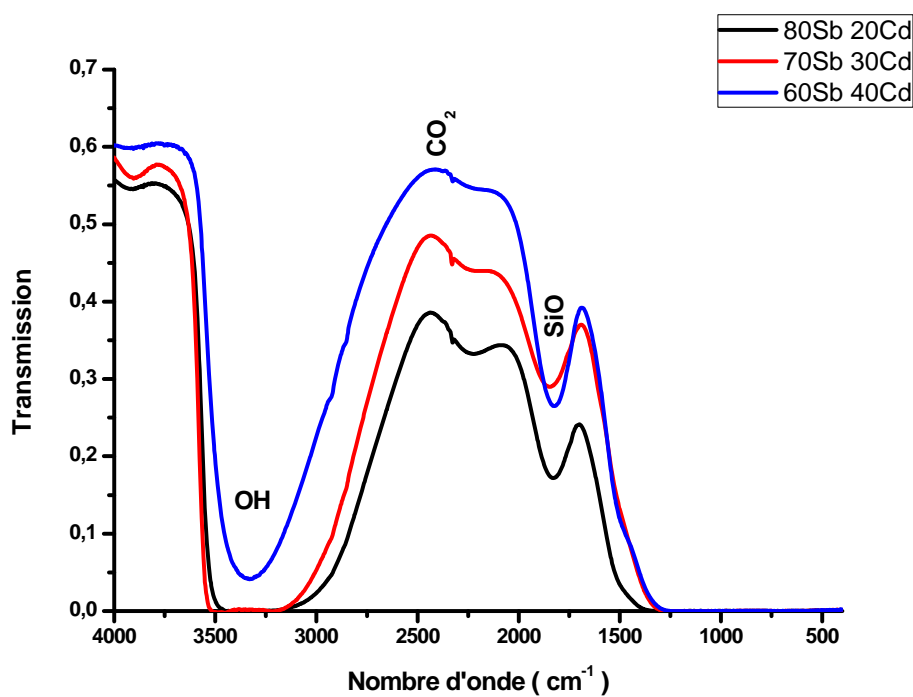


Figure 4.15 : Transmission dans l'infrarouge des verres  $(100-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CdCl}_2$   
( $20 \leq x \leq 40$ )

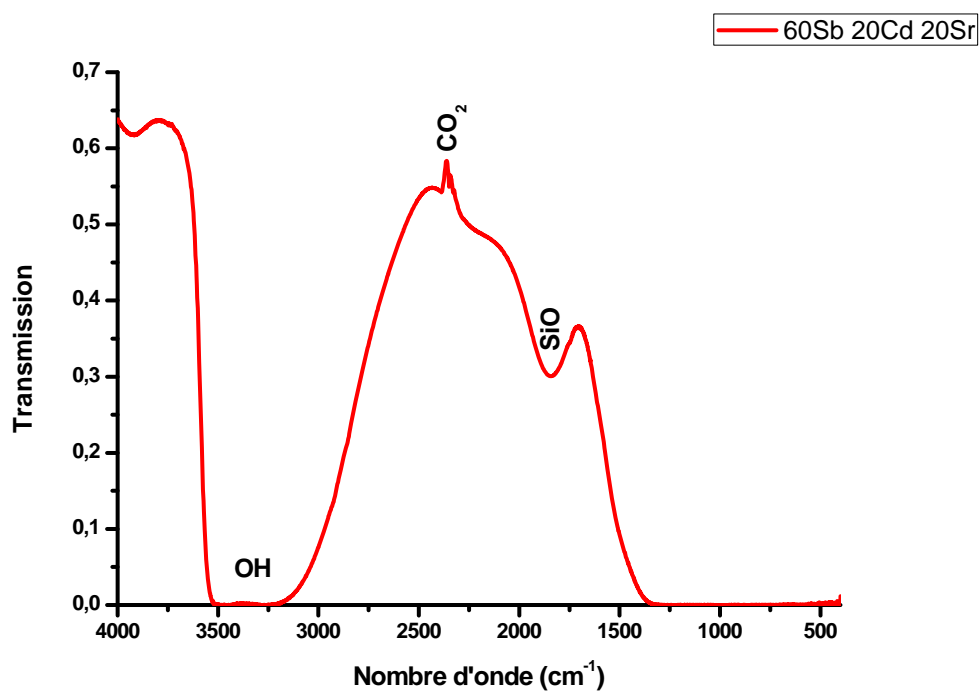
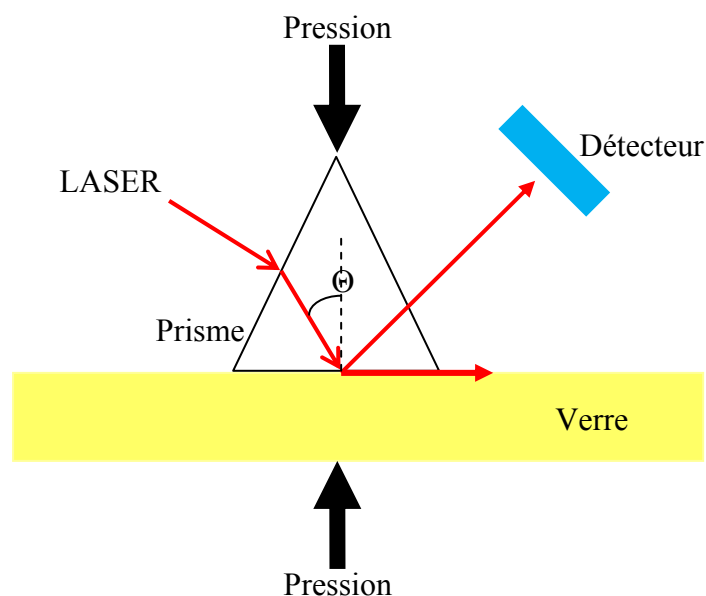


Figure 4.16 : Transmission dans l'infrarouge du verre 60 Sb $_2$ O $_3$  - 20 CdCl $_2$  - 20 SrCl $_2$

#### IV.4.3 Indice de réfraction :

Les indices de réfraction des verres ternaires ont été mesurés à l'angle critique  $\Theta_c$  correspondant au couple échantillon / prisme (figure : 4.17). Le réfractomètre est de type ‘‘ Metricon 2010’’ doté de plusieurs sources LASER à différentes longueurs d'onde ; où nous avons sélectionné  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . La précision dans les mesures est estimée à  $\pm 0.001$ .



**Figure 4.17 :** schéma montre le principe de mesure de l'indice de réfraction avec le couple prisme / verre à l'angle critique ( $N_{\text{prisme}} > N_{\text{verre}}$ ).

Un bon couplage prisme / échantillon se fait si les conditions suivantes sont réunies :

- Un bon état de surface de l'échantillon ; avec une épaisseur de 1mm.
- Les mesures doivent être faites dans une chambre blanche.
- Pression échantillon / prisme optimisée afin de chasser l'air à l'interface.
- L'indice de réfraction du prisme doit être légèrement supérieur à celui de l'échantillon.

Pratiquement on juge l'établissement de couplage après l'apparition de Spot LASER ; sur la surface de l'échantillon.

Sur le plan théorique l'appareil travaille sur le principe de la réflexion interne totale ; qui commence à partir d'un angle critique  $\Theta_c$ . Ce phénomène apparaît si un rayon lumineux monochromatique passe d'un milieu I d'indice  $n_1 > n_2$  du milieu II (voir figure : 4.18).

L'angle critique se calcule par la loi de Snell-Descartes :

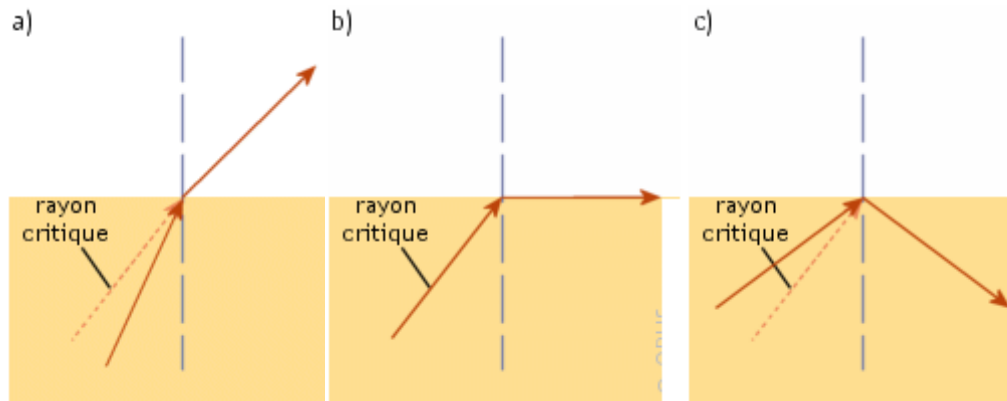


$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

Si  $\theta_1 = \theta_C \longrightarrow \theta_2 = 90^\circ$

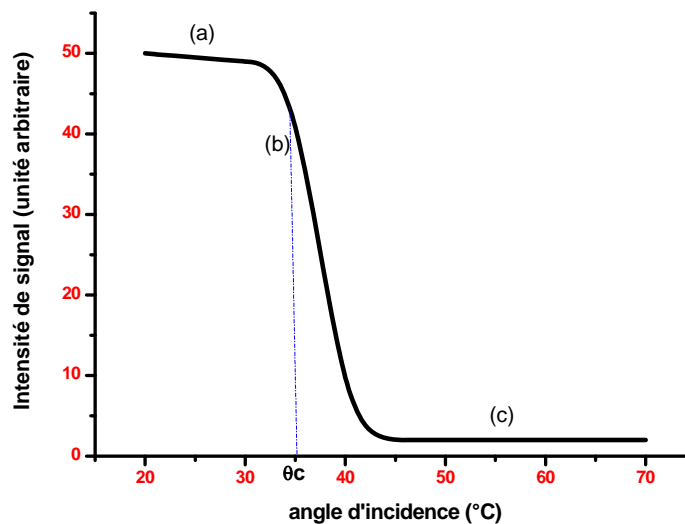
Donc :  $n_1 \sin \theta_C = n_2$

Alors  $n_{\text{verre}} = n_{\text{prisme}} \sin \theta_C$



**Figure 4.18 :** Propagation d'une onde lumineuse du milieu I vers le milieu II d'indice plus faible : (a) si  $\theta < \theta_C$  l'onde passe en milieu II par réfraction. (b)  $\theta = \theta_C$  le rayon réfracté se propage à l'interface. (c)  $\theta > \theta_C$  réflexion interne totale.

L'intensité du signal recueilli par le détecteur se maintient à un niveau supérieur, puis chute brutalement au niveau zéro (bruit de fond). Cette chute a lieu à l'angle  $\theta_C$  (figure : 4.19).



**Figure 4.19 :** l'intensité de signal chute à  $\theta \geq \theta_C$  où se produit la réflexion totale interne.

#### IV.4.3.1 Résultats et discussion :

Le tableau 4.4 rapporte les mesures de l'indice de réfraction des verres ternaire contenant 10 mol.% en  $\text{SrCl}_2$  et où la teneur en  $\text{CdCl}_2$  prend les valeurs {10 ; 15 ; 20 ; 30 mol. %}. Il est clair que l'indice diminue avec la substitution de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par  $\text{CdCl}_2$ .

L'indice de réfraction élevé caractérisant les verres d'antimonite résulte de la grande polarisabilité des cations  $\text{Sb}^{+3}$ . Il est lié à la paire d'électrons libres que possède l'antimoine. Cette propriété le distingue des verres ordinaires de silicates ; borate ; et phosphate et lui confère une place primordiale dans les applications d'optique non linéaire [5].

<b>x</b> <b>(mol.%)</b>	<b>n</b> <b>(±0.001)</b>
<b>10</b>	<b>2.0183</b>
<b>15</b>	<b>1.9847</b>
<b>20</b>	<b>1.9502</b>
<b>30</b>	<b>1.9385</b>

**Tableau 4.4 :** Variation de l'indice de réfraction des verres  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{CdCl}_2 - 10\text{SrCl}_2$  mesuré par le minimum de déviation.

#### IV.5 Analyse structurale par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire :

La spectroscopie RMN repose sur la détection du phénomène RMN, qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique externe généralement uniforme et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

La fréquence de résonance  $\nu_0$  (appelée fréquence de Larmor) est en première approximation directement proportionnelle au champ appliqué  $B_0$ :

$$\nu_0 = \gamma B_0$$

Où  $\gamma = 2\pi\gamma$  est le rapport gyromagnétique (ou magnétogyrique).

Le fait que chaque isotope possède un rapport gyromagnétique unique permet à la technique RMN de pouvoir être réglée sur un élément particulier. Il suffit d'ajuster la fréquence d'excitation et d'observation sur le noyau ciblé [15].

La fréquence de résonance des noyaux dépend aussi de leur environnement, les spins étant en interaction avec celui-ci. Ces interactions sont appelées interactions internes par opposition aux interactions externes des spins avec le champ magnétique externe et le rayonnement radiofréquence. Ces interactions intra- ou intermoléculaires peuvent être magnétiques comme c'est le cas pour le déplacement chimique et les couplages dipolaires, encore ou électriques, ce qui est le cas de l'interaction quadripolaire[16].

#### IV.5.1 L'anisotropie des interactions dans les liquides et solides :

Dans la majeure partie des cas, les électrons n'ont pas une distribution sphérique autour du noyau. Cette distribution dépend beaucoup de la géométrie de la molécule, il en résulte que les interactions internes sont en général anisotropes.

Dans les solutions liquides, ce n'est pas important, car on n'observe qu'une valeur moyenne à cause des rapides réorientations moléculaires (mouvement brownien). Dans les solides par contre, la position des raies de résonance est alors fortement modifiée suivant l'orientation de la molécule, du cristal ou plus généralement de la cristallite.

Dans le cas du déplacement chimique par exemple, la constante d'écran ne sera plus représentée par un simple scalaire  $\sigma$ , mais par un tenseur du second ordre,  $\overline{\sigma}$  qui définit les composantes de la constante d'écran selon les différentes directions de l'espace. Il existe toujours trois directions particulières orthogonales, c'est-à-dire un système d'axes principaux, qui peuvent être choisies comme référentiel pour décrire l'interaction de telle sorte que le tenseur soit diagonal dans ce système d'axes. Ainsi :

$$\overline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Les trois scalaires  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zz}$ , correspondent à la valeur de la constante d'écran selon les trois directions principales. Ce tenseur peut se représenter sous forme d'un ellipsoïde dont la forme dépend de la symétrie de l'interaction. Notamment, si l'interaction est de symétrie axiale ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} < \sigma_{zz}$ ), l'ellipsoïde est un ellipsoïde de révolution. Si les trois valeurs sont égales, le système est isotrope et peut alors être décrit par une seule constante d'écran  $\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$ .

La fréquence de résonance de chaque noyau dépendra directement du tenseur d'écran et pourra s'écrire :

$$\nu_L(\alpha, \beta) = \nu_0 \left( 1 - \frac{1}{3} [\sigma_{xx} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{yy} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{zz} \cos^2 \beta] \right)$$

où les angles  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coordonnées angulaires sphériques donnant l'orientation de l'axe principal  $z$  par rapport au champ magnétique  $B_0$ , et  $\nu_0$  est la fréquence de Larmor,  $\nu_0 = -\gamma B_0$

Les échantillons solides sont souvent analysés sous forme de poudre, c'est-à-dire qu'ils contiennent un ensemble de cristallites dont les orientations sont aléatoires. Le spectre de résonance observé correspondra alors à la superposition des résonances de toutes les cristallites présentes. Un tel spectre est appelé spectre de poudre et présente des formes caractéristiques de la symétrie du tenseur d'écran.

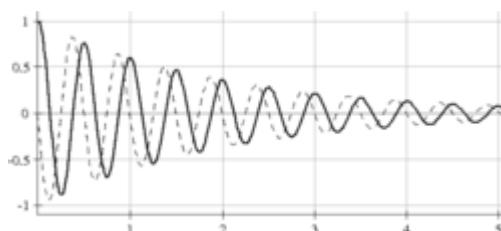
L'anisotropie de déplacement chimique est en général désignée par l'acronyme anglais **CSA** (pour *chemical shift anisotropy*).

L'interaction dipolaire est aussi anisotrope dans les solides, mais a la particularité d'être de symétrie axiale [17]

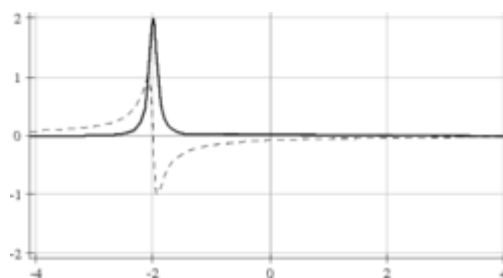
#### IV.5.2 Technique d'impulsion via l'obtention du spectre RMN :

La technique la plus simple pour obtenir un spectre RMN consiste en l'application d'une impulsion de champ radiofréquence optimisée. Cette impulsion a une durée permettant d'obtenir le signal maximum dans la bobine de détection. Ceci est obtenu lorsque la direction de l'aimantation nucléaire est amenée dans le plan perpendiculaire au champ  $B_0$ . A la suite de cette impulsion, le signal est mesuré tandis qu'il diminue du fait de la relaxation. Deux types de relaxation peuvent être différenciés. L'un, la relaxation  $T_2$  représente la décroissance de l'aimantation dans le plan perpendiculaire à  $B_0$ , tandis que l'autre, la relaxation  $T_1$ , représente le recouvrement de l'aimantation le long de  $B_0$  (voir figure ci-contre).

Le signal mesuré est souvent appelé **FID** (d'après l'anglais *Free Induction Decay*) et se présente comme une sinusoïde ou une superposition de sinusoïdes selon qu'il y a une ou plusieurs résonances présentes dans le spectre RMN. Afin de connaître le signe de la fréquence de résonance, il est nécessaire de faire une détection synchrone en quadrature, c'est-à-dire la mesure de deux signaux décalés temporellement d'un quart de période de Larmor (traits plein et pointillé sur la figure ci-dessous).

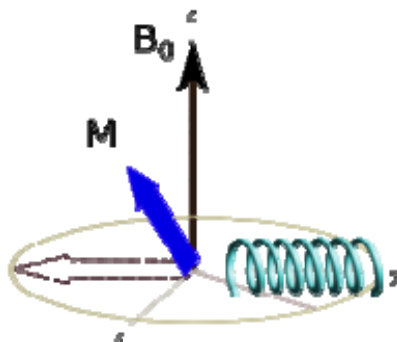


Une transformée de Fourier de ce signal mesuré produit un spectre RMN en fréquence.



La décroissance apparente du FID est due à la relaxation  $T_2$ , mais aussi à des effets expérimentaux liés par exemple à l'inhomogénéité des champs magnétiques utilisés et aux différences de susceptibilités magnétiques internes à l'échantillon. Ceci fait que la relaxation apparente est souvent plus rapide que la relaxation physique des spins. La constante de temps décrivant cette décroissance sera plutôt nommée  $T_2^*$  pour la différencier du « vrai »  $T_2$ . Plus la constante  $T_2^*$  est faible, plus le FID est court et plus le signal transformé en fréquence est large. C'est donc un facteur important dans la résolution spectrale: Il est primordial de préparer des échantillons les plus homogènes possible et d'utiliser des aimants pour produire le champ magnétique externe les plus homogènes et stables possible. La géométrie de la bobine utilisée pour produire les impulsions de champs radiofréquence est aussi d'une importance cruciale.

Si la séquence d'impulsion la plus simple se résume à une seule impulsion suivie de la mesure du FID résultant, la spectroscopie RMN moderne fait aussi largement appel à des séquences d'impulsions beaucoup plus sophistiquées, c'est-à-dire des enchainements d'impulsions qui permettent une manipulation à volonté des spins nucléaires. Une extension importante de ces séquences d'impulsion est la spectroscopie 2D (à deux dimensions) et même nD (multidimensionnelle) qui permettent en particulier d'établir des corrélations entre différentes résonances [18]



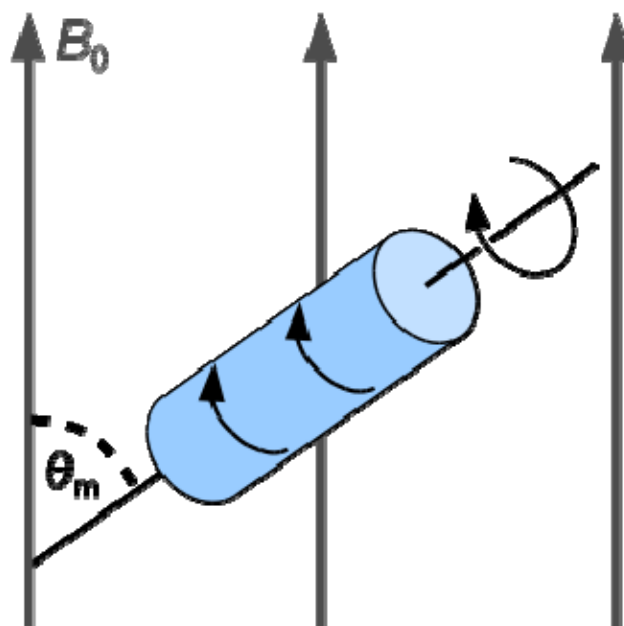
**Figure 4.20** : relaxation: La relaxation (généralement exponentielle) longitudinale (le long de l'axe  $z$  est décrite par une constante de temps appelée  $T_1$ , celle dans le plan  $x$ - $y$  est décrite par la constante de temps  $T_2$ )

#### IV.5.3 Spectroscopie RMN des solides ; rotation à l'angle magique (NMR MAS) :

Dans les liquides, les mouvements browniens entraînent des réorientations très rapides de molécules, de sorte que seule la moyenne des interactions prise sur l'ensemble des orientations est mesurée. Dans les solides, ce n'est pas le cas puisque les mouvements des molécules sont souvent beaucoup plus lents que la mesure du signal RMN. Les spectres de poudres sont parfois très larges si le milieu est très anisotrope; les spectres se superposent et la séparation d'espèces chimiques différentes en fonction de leur déplacement chimique par exemple n'est donc pas aussi facile que dans les liquides.

Dans les années 1960, Andrew a montré cependant qu'il était possible d'obtenir des spectres correspondant à la moyenne isotrope des interactions en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de  $\theta = 54.74^\circ$  par rapport au champ magnétique. Cet angle est appelé, l'**angle magique**, et la technique de rotation à l'angle magique est en général désignée par son acronyme anglais: **MAS** (pour *magic angle spinning*)

Une condition essentielle pour que cette technique MAS soit réellement efficace est que la vitesse de rotation soit au moins de l'ordre de grandeur de l'amplitude de l'anisotropie. Ainsi pour moyenniser efficacement l'interaction dipolaire entre un atome de  $^{13}\text{C}$  et un proton, la vitesse ou plutôt la fréquence de rotation doit être de l'ordre de 30 kHz (c'est-à-dire 30000 tours par seconde). Ce sont des vitesses très importantes qui ne peuvent être obtenues qu'en plaçant l'échantillon dans de petits conteneurs cylindriques (le rotor) placés en rotation dans une turbine à coussins d'air. Les vitesses actuellement atteintes avec ces systèmes avoisinent les 90 kHz [18 - 19].



**Figure 4.21** : Principe de la rotation à l'angle magique (MAS) d'un échantillon solide

#### IV.5.4 Procédure expérimentale

Toutes les expériences présentées dans ce travail sont réalisées en rotation à l'angle magique (MAS, fréquence MAS : 8kHz) et avec un champ statique  $B_0$  égale à 7 T (300 MHz) et une sonde 4 mm. Dans ces conditions la fréquence de Larmor de  $^{113}\text{Cd}$  est de 66,548 MHz.

- *Cas du  $\text{CdCl}_2$*

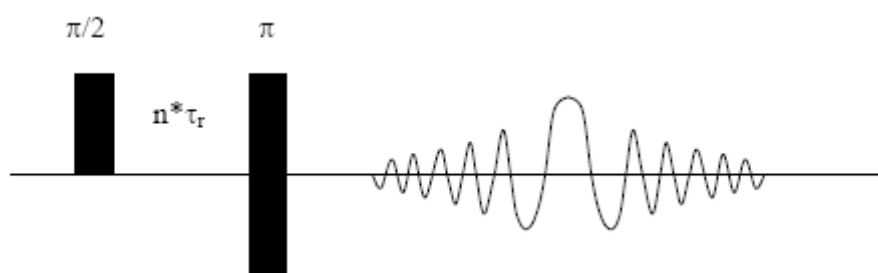
Le spectre du  $\text{CdCl}_2$  a été obtenu grâce à une impulsion simple permettant de basculer l'aimantation dans le plan XY (soit d'un angle  $\pi/2$ ). La durée de l'impulsion est de 3.25  $\mu\text{s}$  à 6 dB et l'expérience est acquise 2 fois avec un temps de recyclage de 600 s. En effet, des mesures complémentaires ont montré que le temps de relaxation longitudinale du cadmium dans  $\text{CdCl}_2$  était d'environ 460 s.

- *Cas du  $\text{CdO}$*

Les spectres du  $\text{CdO}$  et du  $\text{CdO}$  traité thermiquement à 700°C sont obtenus dans des conditions similaires à celui du  $\text{CdCl}_2$ . Une simple impulsion permet de basculer l'aimantation de  $\pi/2$  (2  $\mu\text{s}$  à 6 dB). Cette expérience est réalisée 56 et 128 fois, respectivement pour l'échantillon non traité et traité avec un temps de recyclage de 30 s.

- *Cas de verres*

Les spectres des composés vitreux sont acquis à l'aide d'une expérience d'écho de spin synchronisée sur la vitesse de rotation (Figure 4.22). Cette séquence, composée d'une impulsion  $\pi/2$  et d'une impulsion  $\pi$  déphasée de  $90^\circ$  par rapport à la première. Cette séquence est couramment utilisée pour l'analyse des échantillons vitreux car elle permet de refocaliser les inhomogénéités du champ magnétique  $B_0$  ainsi que la distribution de déplacement chimique isotrope. De plus, l'acquisition de l'écho complet permet d'améliorer le rapport signal sur bruit.



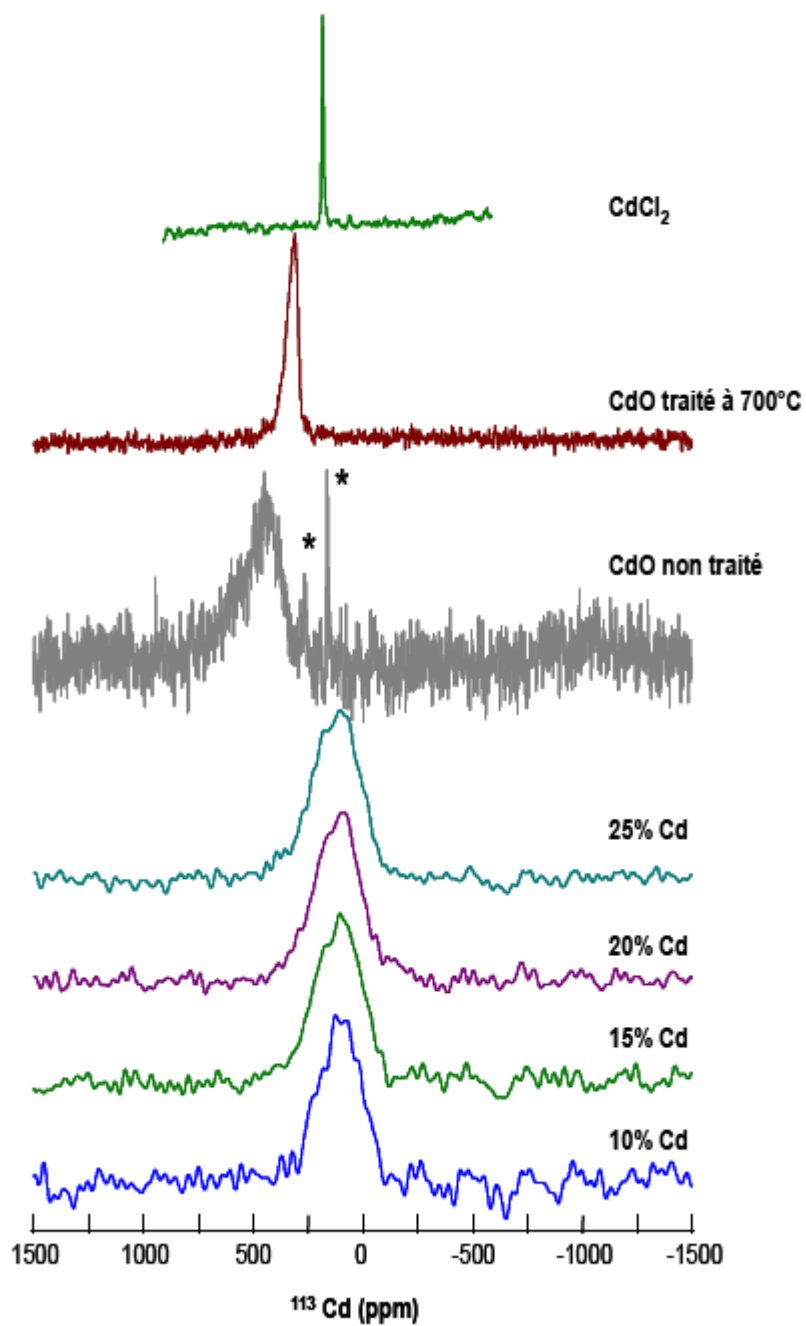
**Figure 4.22** : Séquence d'écho de spin synchronisée sur la vitesse de rotation

La durée de l'impulsion est de  $3.25 \mu\text{s}$  à 6 dB. L'expérience est cyclée 1840 fois avec un délai de recyclage de 30s. Le délai entre les impulsions  $\pi/2$  et  $\pi$  est de  $120 \mu\text{s}$  (ce qui correspond à une période de rotation de l'échantillon).

#### IV.5.5 Résultats

Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 4.23 La reconstruction des spectres est réalisée grâce au programme dmfit [20]. Chaque spectre peut alors être déconvolué en une unique résonance de type gaussienne dont les caractéristiques {déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$  (ppm) et largeur à mi hauteur FWHM (ppm)} sont données dans le tableau 4.5.





**Figure 4.23** : Spectres des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ CdCl}_2 \text{ SrCl}_2$  contenant 10, 15, 20 et 25% de Cd. Spectres de CdO non traité et calciné. Spectre de  $\text{CdCl}_2$ . Les spectres sont normalisés en amplitude.

Composé	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	FWHM (ppm)
$\text{CdCl}_2$	183	8
CdO non traité	406	149
CdO traité à 700°C	322	60
Verre : 10%Cd	105	227
Verre : 15%Cd	112	249
Verre : 20%Cd	115	246
Verre : 25%Cd	122	254

**Tableau 4.5 :** Déplacement chimique isotrope ( $\delta_{\text{iso}}$ ) et largeur à mi-hauteur (FWHM) des différents composés étudiés

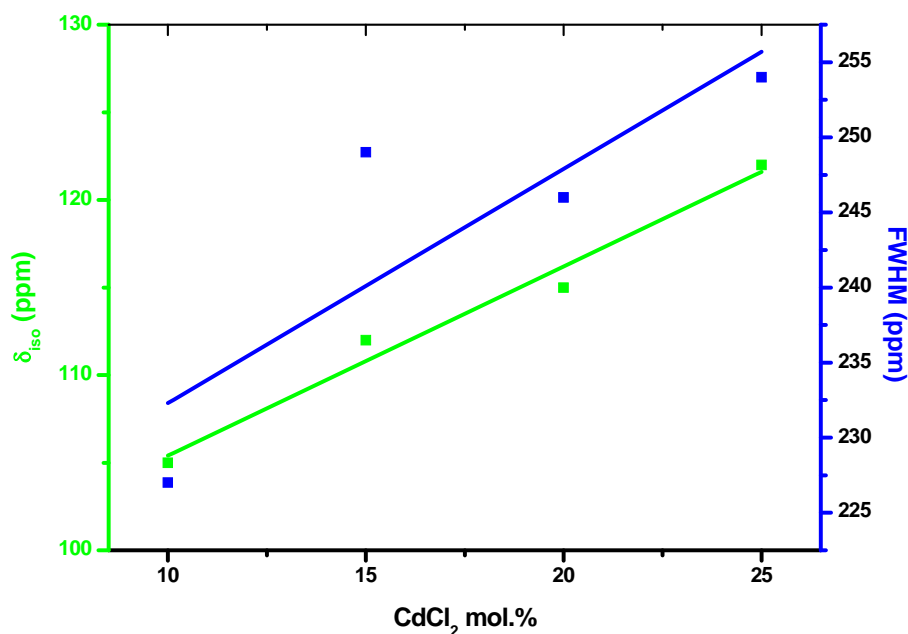
**Remarque :** La reconstruction du spectre de CdO est réalisée avec une seule résonance large, et ne prend pas en compte les 2 pics notifiés par (\*). En effet, il a été montré que la résonance du  $^{113}\text{Cd}$  dans CdO commercial était fortement dépendante du traitement thermique subi par l'échantillon [21]. Il est donc probable que le CdO non traité que nous avons étudié était composé d'une phase hydratée et de phases anhydres ayant un comportement similaire au CdO traité à différentes températures. Afin de s'affranchir de ces problèmes, une étude du CdO traité thermiquement à la même température que celle de synthèse des verres (soit 700°C) a été réalisée.

#### IV.5.6 Discussion

Les spectres des verres, similaires pour l'ensemble des compositions sondées, présentent une seule résonance. Cette résonance est attribuée aux ions  $\text{Cd}^{2+}$  en coordinance octaédrique ayant des ions  $\text{Cl}^-$  dans leur première sphère de coordinance [22 - 25]. En effet, au vu du déplacement chimique isotrope du  $\text{CdCl}_2$  cristallin, les spectres des verres sont caractéristiques de liaisons Cd-Cl, mais sans que l'on puisse exclure totalement la présence de liaisons Cd-O. Il faut tout de même noter que l'écart entre les déplacements chimiques isotrope  $^{113}\text{Cd}$  dans  $\text{CdCl}_2$  cristallin (183 ppm) et les composés vitreux (de 105 à 122 ppm) peut s'expliquer par le fait que  $\text{CdCl}_2$  est lamellaire, ce qui n'est pas le cas des verres.

D'autre part, on constate, deux corrélations linéaires en fonction du pourcentage de cadmium introduit dans le verre et respectivement le déplacement chimique isotrope et la largeur à mi-hauteur de la résonance (Figure 4.24). On observe que lorsque le pourcentage de  $\text{CdCl}_2$  introduit dans le verre augmente, le déplacement chimique isotrope  $^{113}\text{Cd}$  tend vers celui du  $\text{CdCl}_2$  cristallin (183 ppm). On remarque également l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la résonance lorsque la quantité de cadmium augmente dans le verre. Ce phénomène peut

(peut-être) s'expliquer si le cadmium agit comme un ion modificateur de réseau [21] (il générerait alors du désordre structural). En effet, dans le cas d'un verre, la largeur de la résonance est due essentiellement à la distribution de déplacements chimiques isotropes induite par le désordre structural. Une corrélation similaire a déjà été observée dans le cas de verre de phosphate de cadmium [22].



**Figure 4.24 :** Corrélation du déplacement chimique isotrope et de la largeur à mi-hauteur en fonction du pourcentage de  $\text{CdCl}_2$  introduit dans le verre.

#### IV.5.6 Degré de cohérence entre la description structurale et l'analyse MAS NMR $^{113}\text{Cd}$ des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{SrCl}_2$

La description structurale que nous avons proposée pour l'interprétation de certaines propriétés physiques de nos verres mérite d'être reconsidérée sous l'éclairage de l'analyse MAS NMR  $^{113}\text{Cd}$ .

A titre de rappel il s'agit de couches  $\text{SbO}_3$ , entre lesquelles s'intercalent les chlorures de cadmium et de strontium.

L'analyse MAS NMR  $^{113}\text{Cd}$  ne contredit pas l'architecture globale de modèle, mais elle traduit un certain écart par rapport à la situation que nous avons imaginée sous sa forme idéale. On considère qu'en réalité l'oxygène vient parfois s'insérer dans l'édifice constitué par

les atomes de cadmium et de chlore, ce qui crée un défaut local. Donc à côté des liaisons prédominantes  $\text{Cd}^{2+} - \text{Cl}^-$ ; on observe aussi des anions  $\text{O}^{2-}$ . Lorsque le taux de  $\text{CdCl}_2$  augmente, le potentiel chimique de  $\text{Cl}^-$  s'amplifie, ce qui réduit la probabilité d'insertion des  $\text{O}^{2-}$ , et on s'approche beaucoup plus du déplacement chimique propre de  $\text{CdCl}_2$  pur, 183 ppm.

#### IV.6 Conclusion

Une caractérisation physique des nouveaux verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{SrCl}_2$  a été effectuée. Le modèle que nous avons proposé pour les verres d'antimonite, consiste en une alternance des couches tétraédriques  $\text{SbO}_3$  avec des agrégats de chlorures. Cette hypothèse structurale explique l'évolution de plusieurs propriétés, notamment thermique (stabilité), thermomécanique (dilatation, viscosité), mécanique (modules élastiques). Les verres que nous avons étudiés transmettent depuis le visible jusqu'à l'infrarouge moyen, avec une indice de réfraction élevé proche de 2, et même supérieure pour les compositions riches en  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . L'analyse MAS NMR  $^{113}\text{Cd}$  indique que le cadmium est entouré principalement par les ions  $\text{Cl}^-$  avec la présence limitée d' $\text{O}^{2-}$ . Des études complémentaires faisant appel à d'autre moyen d'analyse sont nécessaires pour affiner le modèle structural et lui apporter une base quantitative.

### IV.7 Bibliographies

- [1] J.W. Gooch; *Modulus of Elasticity* / Encyclopedic Dictionary of Polymers; Part 5; 256 (2011).
- [2] J. Blitz, / *Fundamentals of Ultrasonics*, 2nd ed. New York: Plenum Press. (1967).
- [3] D. F.Gaitan, and L. A.Crum / *Frontiers of Nonlinear Acoustics*. New York: Elsevier Applied Science, pp. 49–463. (1990).
- [4] W. P. Mason / *Physical Acoustics—Principles and Methods*, Vol. 1, Part A. New York: Academic Press, Chapters 3–5. (1964).
- [5] D.Ensminger / *Ultrasonics: Fundamental, Technology, Applications*, 2<sup>nd</sup> ed. NewYork: Marcel Dekker, Inc. (1988).
- [6] G. Gavriiliur / *Materials Letters*, 48,199–204 (2001).
- [7] C.-C. Lin et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 413–425 (2007).
- [8] H. Lemerancier et al./ *Journal of Non-Crystalline Solids*, 201, 128-145 (1996).
- [9] Dorothee J.M. Burkhard / *Solid State Communications*, 101, 12, 903-901 (1997).
- [10] A.K.VARSHNEYA / *Fundamentals of inorganic glasses*, Academic Press Inc. (1993).
- [11] D. William, Jr. Callister / *Science et Génie des Matériaux* ; Modulo Editeur, Canada (2001).
- [12] José-Philippe Pérez /*Optique : Fondements et applications* ; 7<sup>ème</sup> Edition, Dunod (2004).
- [13] J.H. Lambert / *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Viduae Eberhardi Klett, 1760.
- [14] A. Beer / « Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten », dans *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 86, 1852, p. 78-88.
- [15] A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford University. Press, coll « International Series of Monographs on Physics » (n° 32), 1994, 599 p.
- [16] N. F. Ramsey, « Electron Coupled Interactions between Nuclear Spins in Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 91, n° 2, juillet 1953, p. 303–307
- [17] M. H. Levitt, *Spin dynamics: Basics of nuclear magnetic resonance*, John Wiley & Sons, 2008, 2<sup>e</sup> éd., 714 p.
- [18] M. Mehring, *Principles of High Resolution Nmr in Solids*, Berlin, Springer-Verlag, 1983
- [19] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance (Springer Series in Solid-State Sciences)*, Springer, 1989
- [20] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 40 (2002) 70

[21] Richard J. Meinhold and Nozer D. Singpurwalla/ *J. The American Statistician*. 41; 2; (101 – 106) 1987

[22] L. Montagne, S. Donze, G. Palavit, J.C. Boivin, F. Fayon, D. Massiot, J. Grimblot, L. Gengembre, *Journal of non-crystalline solids*, 293-295 (2001) 74-80.

[23] R. Hussin, D. Rolland, R. Dupree, *Journal of non-crystalline solids*, 298 (2002) 32-42.

[24] S. Sakida, Y. Kawamoto, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 (2002) 151-161

[25] S. Sakida, Y. Kawamoto, *Journal of non-crystalline solids*, 290 (2001) 15-19.

## Chapitre V : La photoluminescence des verres $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{LnF}_3$

### V.1 Introduction :

Les verres dopés en lanthanides demeurent une option incontournable dans la majorité des applications photoniques et optroniques. Ils trouvent une place primordiale dans les fibres des amplificateurs destinés aux télécommunications, l'émission laser, la fabrication des écrans LCD, le stockage de l'image, les lecteurs code-barre, la communication par satellite et les détecteurs des particules à haute énergie [1 – 5].

Les lanthanides trivalents possèdent une couche électronique interne 4f protégée par les électrons externes 5s et 5p. La disposition des différents niveaux énergétiques de la couche 4f détermine le spectre de luminescence d'un lanthanide donné [6 ; 7].

Initialement la photoluminescence des verres dopés, issus des formateurs conventionnels, a été mise au point pour les silicates, les borates et les phosphates [6 – 8]. Dès 1980 des verres fluorés dopés et destinés à l'émission laser ont été identifiés [9]. Puis les verres fluorés à base d'éléments lourds ont pris une immense importance par rapport aux verres conventionnels, doublant le nombre de longueurs d'onde laser basées sur les transitions des terres rares. Leur avantage tient à ce qu'ils possèdent une faible énergie de phonon ( $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ), une grande capacité d'accueil de lanthanides, et une large transparence de l'UV jusqu'au infrarouge moyen. Avec cette classe de verre on obtient souvent un meilleur rendement quantique du fait de plus faibles désexcitations non radiatives.

Par ailleurs, les verres fluorés rencontrent quelques limitations. Leur tenue mécanique est inférieure à celle de la silice; leur stabilité peut poser des problèmes de dévitrification ; la réactivité des fluorures entraîne des difficultés de préparation. Mentionnons enfin leur sensibilité à l'eau, spécialement les solutions aqueuses acides [10]

L'émergence des verres à base d'oxydes métalliques lourds (HMOGs) activés par terres rares ouvrent des perspectives nouvelles. Ils se caractérisent par une bonne stabilité vis-à-vis de la dévitrification, ainsi qu'une bonne tenue mécanique et une assez haute résistance chimique.

Les verres d'antimonite font partie de la famille des HMOG et leur énergie de phonon est proche de celle des verres fluorés [10 ; 11]

Ce présent chapitre porte sur l'étude de la photoluminescence du verre d'oxychlorure  $70 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 29.8 \text{ CdCl}_2 : 0.2 \text{ LnF}_3$  où  $\text{Ln} = \{\text{Nd} ; \text{Sm} ; \text{Eu} ; \text{Tb} ; \text{Dy} ; \text{Ho} ; \text{Er}\}$ . On compte peu de travaux sur la luminescence des verres d'oxychlorures en générale. En particulier, les



verres d'antimonites n'ont pas été beaucoup étudiés. Nous nous sommes centrés sur l'analyse des spectres d'émission et d'excitation ainsi que sur les mécanismes qui régissent la fluorescence.

## V.2 Spectroscopie des ions terres rares

Les lanthanides sont les éléments du tableau périodique dont le numéro atomique est compris entre  $Z = 57$  (Lanthane) et  $Z = 71$  (Lutétium). Ces éléments sont souvent assimilés au groupe des terres rares, même si ce dernier contient en plus les éléments scandium et yttrium. Leur structure électronique est celle du Xénon à laquelle s'ajoutent deux électrons 6s, de la couche 4f et éventuellement un électron 5d. Dans les matériaux solides on les retrouve sous forme d'ions trivalents de configuration  $[\text{Xe}] 4f^N$ , correspondant au remplissage progressif de la couche 4f du système périodique des éléments.

La principale caractéristique des terres rares est le phénomène de contraction des sous-couches 4f. Sous l'influence d'un important puits de potentiel à proximité du noyau, l'extension spatiale des fonctions propres diminue au début de la famille des lanthanides. Ceci a pour effet d'attirer vers les couches plus internes les électrons 4f, qui seront ainsi protégés de l'extérieur par les couches externes 5s et 5p.

La contraction de l'orbitale 4f, connue sous le nom de "contraction des lanthanides", fait la particularité de ces ions et se reflète dans bon nombre de leurs propriétés. Les transitions issues des niveaux d'énergie de cette configuration incomplète 4f, engendrent des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge [12].

### V.2.1 Niveaux d'énergie des ions terre-rares

La position des niveaux d'énergie des ions terre-rare peut être déterminée par la résolution de l'équation de Schroedinger ( $H\psi = E\psi$ ) dans l'approximation du champ central.

Dans cette approximation, chaque électron est supposé se mouvoir de façon indépendante dans le champ du noyau atomique. Ces niveaux d'énergie correspondent aux niveaux des électrons de la couche 4f. La notation de ces niveaux se fait par convention selon les valeurs des moments angulaires totaux  $J$ , angulaire orbital  $L$  et de spin  $S$ . La notation générale prend la forme  $^{2S+1}L_J$  avec le moment angulaire orbital  $L$  qui sera représenté par les lettres S, P, D, F, G, H... suivant la valeur de  $L = 0, 1, 2, \dots$ . Cette configuration est dite configuration de Russel-Saunders ou "couplage LS" [13]. Connaissant alors la notation des différents niveaux, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schroedinger afin de positionner ces niveaux en énergie. Dans cette équation  $H$  est l'hamiltonien d'un ion isolé,  $E$  son énergie et  $\psi$  sa fonction

d'onde. L'hamiltonien rend compte des différentes interactions des électrons avec leur environnement extérieur (Fig.5.1). La solution de l'équation pour un tel système dans l'approximation du champ central est la même que pour un électron unique dans le modèle de l'atome d'hydrogène. Toujours dans cette approximation, il est possible d'ajouter des hamiltoniens à symétrie non-sphérique pour affiner la structure. Chacun de ces hamiltoniens sera alors traité comme une perturbation du potentiel à symétrie sphérique et permet de reconstruire la fonction d'onde des électrons [14]. Il est possible de décomposer ce hamiltonien en quatre termes :

$$H = H_{\text{conf}} + H_{\text{el}} + H_{\text{s-o}} + H_{\text{x}}$$

Avec  $H_{\text{conf}}$  l'hamiltonien de configuration (ordre 0). Dans l'approximation du champ central (symétrie sphérique), ce terme représente la somme des énergies cinétique et potentielle des électrons. Il est alors possible de déterminer la position en énergie de chaque configuration électronique. Pour lever la dégénérescence des niveaux d'énergie, il est alors nécessaire d'introduire des termes d'ordre supérieur à l'hamiltonien.  $H_{\text{el}}$  rend compte de l'interaction coulombienne électron-électron qui lève la dégénérescence des niveaux  $4f$  en  $2S+1$  termes  $^{2S+1}L$ . Il est aussi impératif de tenir compte de l'interaction spin-orbite par le terme  $H_{\text{s-o}}$  qui lève alors la dégénérescence de chacun des  $2S+1$  termes précédents en  $J$  sous-niveaux  $^{2S+1}L_J$ . Lorsque l'électron est libre, les niveaux d'énergie sont alors totalement dégénérés, mais ce n'est pas tout à fait le cas si l'ion est introduit dans un champ cristallin  $H_{\text{x}}$ . Toutefois, l'addition de ce terme à l'hamiltonien ne lève que partiellement la dégénérescence. Les sous-niveaux résultant de l'interaction avec le champ cristallin sont nommés niveaux de Stark et sont déterminés à l'aide de la théorie des groupes [15].

### V.2.2 Interaction du rayonnement avec les ions terres rares

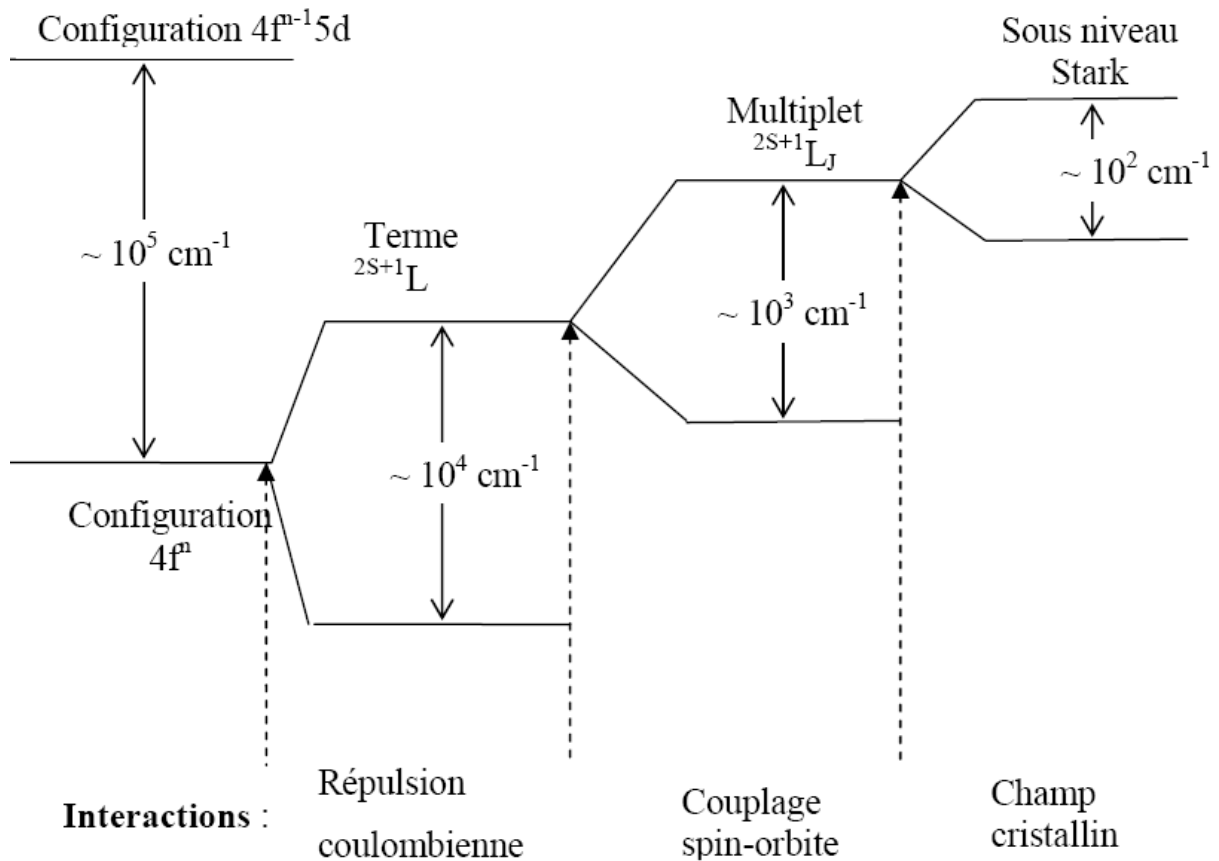
L'interaction des ions terres-rares avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines transitions sont à l'origine du processus d'amplification.

#### V.2.2.1 Absorption

Soit une onde électromagnétique composée de photons d'énergie  $E = h\nu$  traversant un matériau contenant des ions terres-rares. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie  $\Delta E$  séparant l'état fondamental et l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre-rare, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité.

Les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité. S'il n'y a aucune sollicitation extérieure, ils vont retourner dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, selon deux

processus possibles: un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

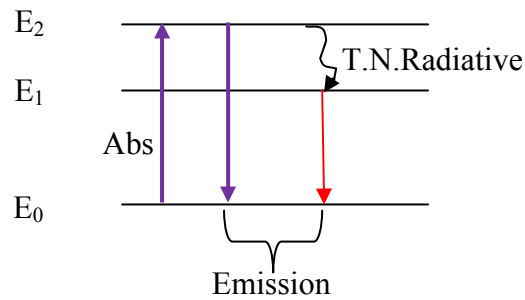


**Figure 5.1** : la dégénérescence de niveau énergétique d'une terre en présence de différentes interactions [15].

### V.2.2.2 Emission

#### a) Emission spontanée

Dans ce cas, les ions restituent l'énergie absorbée par émission de lumière. C'est le phénomène d'émission spontanée décrit à la figure 5.2. L'ion situé dans un état d'énergie supérieur se désexcite spontanément dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie  $h\nu = E_J - E_0$ ; ( $J = 1$  ou  $2$ ).



**Figure 5.2** : schéma représentant une absorption suivi d'une émission spontanée dans un TR

### b) Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E<sub>2</sub> par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E<sub>2</sub> et E<sub>1</sub> pour se produire.

#### V.2.2.3 La relaxation multiphonon

Les ions peuvent se désexciter en dissipant l'énergie vers le réseau, par la création de phonons. Si l'énergie excédentaire est plus importante que l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément, d'où le terme de relaxation multiphonon. Il est supposé que ce sont les phonons de plus haute énergie qui entrent en jeu, de manière à en limiter le nombre participant à la transition. La probabilité de relaxation multiphonon en fonction de la température est donnée par la relation :

$$W_{\text{MP}}(T) = W_{\text{MP}}(0) \left[ \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right]^P$$

$W_{\text{MP}}(0)$  : est le taux d'émission multiphonon à basse température

$P$  : le nombre de phonons d'énergie  $\hbar\omega$  mis en jeu dans la transition.

Cette probabilité sera d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau sera élevée [16].

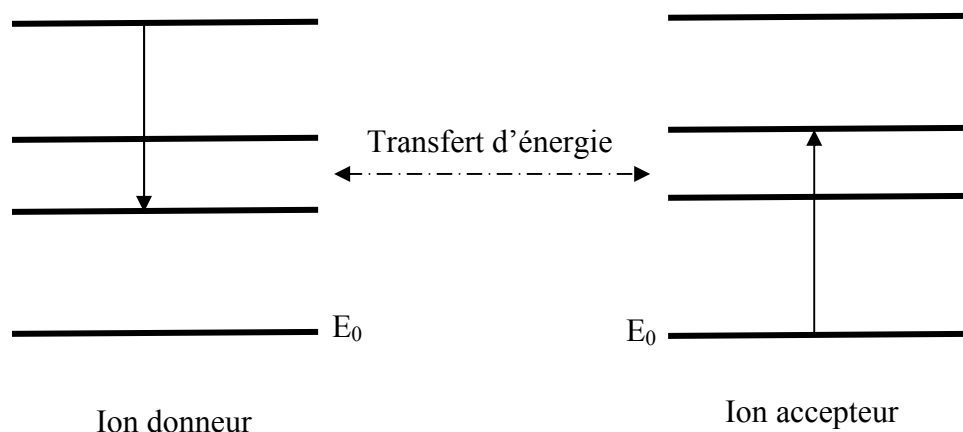
#### V.2.2.4 Relaxation croisée

Si la concentration en ions dopants est grande, des interactions entre terres-rares peuvent se produire sous forme de transfert d'énergie. L'ion dans l'état excité est le donneur (D) tandis que l'ion dans l'état fondamental est l'accepteur (A). A concentration élevée, la distance entre deux ions diminue, la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie est donc plus grande.

La relaxation est dite croisée lorsque les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires entre l'état excité d'origine et l'état fondamental, après transfert. Le schéma de la figure 5.3 illustre le processus de relaxation croisée. La probabilité de transfert d'énergie sous forme de relaxations croisées dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

Ce mécanisme est néfaste car il dépeuple le niveau émetteur par un mécanisme non-radiatif.

Dans de nombreux cas, les niveaux intermédiaires se désexcitent non-radiativement vers le niveau fondamental, de telle sorte que la totalité de l'énergie d'excitation est perdue. C'est un phénomène d'extinction de fluorescence [17].



**Figure 5.3 :** illustre le processus de relaxation croisée [17].

### V. 3 Règles de sélection:

Les transitions radiatives entre états électroniques dépendent de la nature de l'interaction entre le rayonnement et la matière et par conséquent elles doivent obéir à certaines règles appelées règles de sélection. Les transitions entre états sont de trois types : dipolaires électriques, dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques. Les transitions dipolaires électriques sont permises entre états issus de configurations de parités opposées ( $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ ) (règle de Laporte). Les transitions dipolaires magnétiques sont permises entre configurations de mêmes parités dans les transitions intra-configurationnelles ( $4f^n \rightarrow 4f^n$ ). Pour l'ion libre de terre rare,

les transitions dipolaires électriques entre niveaux de la configuration  $4f^n$  sont interdites par la règle de Laporte. Lorsque l'ion terre rare est soumis à l'action du champ cristallin et si le site ainsi occupé ne possède pas de centre de symétrie, il y a un mélange entre la configuration  $4f^n$  et les autres configurations de parités opposées (5d par exemple). Dans ce cas, les transitions ne sont plus strictement interdites et on parle de transitions dipolaires électriques « forcées ». Les transitions dipolaires électriques sont permises si :  $\Delta S = 0$  ;  $\Delta J \leq 6$  ;  $\Delta L \leq 6$ . Par contre pour les sites ayant un centre de symétrie (par exemple Oh), les transitions dipolaires électriques restent strictement interdites.

Les transitions dipolaires magnétiques, sont en général moins intenses que les transitions dipolaires électriques d'un facteur 100 environ. Toutefois, elles peuvent avoir des intensités comparables aux transitions dipolaires électriques forcées. Quelle que soit la nature du site, elles sont permises si :  $\Delta S = 0$  ;  $\Delta J = 0$  ou  $\pm 1$  (les transitions  $0 \leftrightarrow 0$  sont interdites) [16].

#### V. 4 Durée de vie

La durée de vie de l'état excité est la durée moyenne pendant laquelle les atomes restent dans l'état excité. La durée de vie est inversement proportionnelle à la probabilité par unité de temps pour un ion de quitter l'état excité par une transition radiative et/ou non radiative. Elle est définie à l'aide des probabilités de transitions radiatives  $W_R$ , non-radiatives  $W_{NR}$  et de transferts d'énergies  $W_{TE}$  depuis un niveau d'énergie, par la relation:

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{NR} = W_R + W_{MP} + W_{TE}$$

Dans le cas d'un faible dopage terre-rare les transferts d'énergie entre terres-rares voisines sont faibles, ce qui réduit la probabilité de désexcitation non radiative  $W_{NR}$  à la probabilité de relaxation multiphonon  $W_{MP}$ . La durée de vie radiative  $\tau_{rad} = 1/W_R$  découle de la fluorescence d'un niveau excité vers un niveau inférieur et peut être calculée par la théorie de Judd-Ofelt [18 – 20]

#### V. 5 Procédure expérimentale

##### V. 5.1 Choix de la matrice vitreuse dopé :

Nous avons choisi le binaire  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 30\text{CdCl}_2$  puisque il présente le minimum de défauts optiques (infondus ; bulles ; cristallites) par rapport au ternaires ou aux binaires à strontium. Du même l'apparition de clusters de lanthanides est très limités dans cette matrice par rapport au autres compositions. Ces constats ont été confirmés par examen au microscope et même à l'œil nu, on peut consulter une partie de ces défauts. Avec une teneur de 30 mol.% de  $\text{CdCl}_2$  on vise un bon compromis entre niveau de transmission optique et stabilité. Dans le

but de connaître les possibilités de fluorescence dans cette matrice nous avons lui dopé avec une série de lanthanides trivalents sous forme  $\text{LnF}_3$  :  $\{\text{Nd}^{3+}; \text{Sm}^{3+}; \text{Eu}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Dy}^{3+}; \text{Ho}^{3+}; \text{Er}^{3+}\}$ . Le niveau de dopage qu'on arrive à l'atteindre est 0.2 mol.% en  $\text{LnF}_3$  : au delà de cette valeur la matrice cristallise.

### V. 5.2 Appareillage de fluorescence :

L'appareil utilisé est un spectrofluorimètre Fluorolog FL3-22 SPEX-Jobin-Yvon dont le schéma est présenté sur la figure 5.4 :

#### ➤ **Source :**

La source est une lampe à arc Xénon de 450 Watts, émettant un rayonnement polychromatique continu dans l'UV et dans le visible, entre 200 et 900 nm.

#### ➤ **Double monochromateur à l'excitation :**

Le double monochromateur comporte 2 réseaux de 1200 traits par mm, blasés à 250 nm ; il permet d'obtenir une lumière excitatrice de très haute pureté spectrale (grande réjection de la lumière blanche parasite au pied de la bande d'excitation).

#### ➤ **Compartment échantillon :**

Ce compartiment est thermostaté à 20°C. Les échantillons sont placés dans des cuves en quartz de 1 cm de chemin optique. L'émission de fluorescence est observée à 90° (mode right angle) (ou à 22.5° : front face) par rapport à la lumière incidente afin d'éliminer les interférences entre la lumière émise par l'échantillon et la lumière excitatrice incidente.

#### ➤ **Double monochromateur à l'émission :**

Il comporte 2 réseaux de 1200 traits par mm, blasés à 500 nm, (300 – 850 nm) afin d'obtenir une sensibilité optimale pour l'étude du spectre de fluorescence.

#### ➤ **Photomultiplicateur (PM) :**

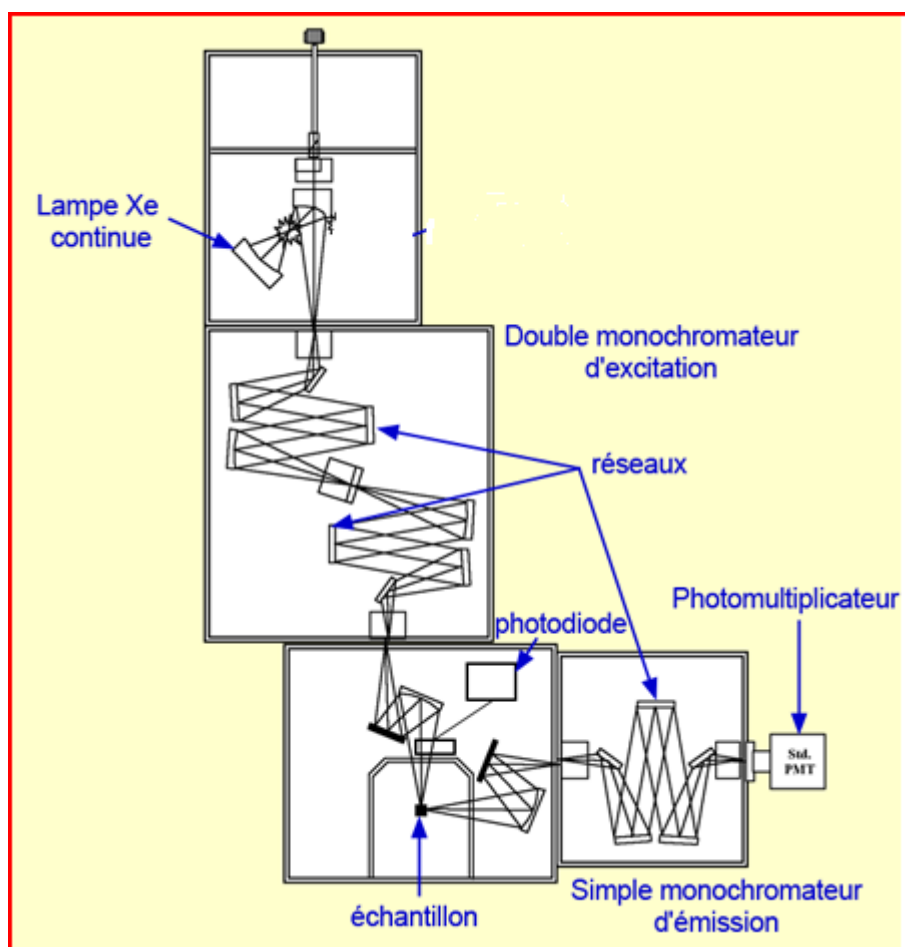
Il permet de convertir l'énergie lumineuse captée en signal électrique amplifié pour une meilleure détection. Les signaux produits sont traités par ordinateur à l'aide d'un logiciel approprié : DM3000F de Jobin-Yvon. Il présente un bon rendement quantique (ou réponse spectrale) dans un domaine de longueur d'onde compris entre 250 et 800nm.

Afin de limiter le courant d'obscurité, le photomultiplicateur est refroidi par effet Peltier.

#### ➤ **Fentes :**

L'ouverture des fentes des 2 monochromateurs correspond à une bande passante comprise entre 0 et 16nm. Le choix de l'ouverture correspond à un compromis entre la résolution spectrale, la sensibilité et le rapport signal/bruit de fond permettant l'enregistrement d'un

spectre satisfaisant. L'ouverture de fentes utilisée dans le cadre de notre étude correspond à une bande passante de 4 nm.



**Figure 5.4 :** Schéma du trajet de la lumière dans le spectrofluorimètre Fluorolog FL3-22 SPEX-Jobin-Yvon.

### V.5.3 Luminescence de Néodyme trivalent $\text{Nd}^{3+}$ :

Le Néodyme compte parmi les lanthanides les plus efficaces en luminescence dans les minéraux. Son émission a été enregistrée uniquement dans le domaine spectral infrarouge. Néanmoins il est bien connu que le  $\text{Nd}^{3+}$  peut aussi générer une luminescence UV-visible dans certaines matrices, par exemple YAG- Nd [21]. Les mesures de déclin de luminescence ont révélé plusieurs durées de vie comprises entre 3 et 300  $\mu\text{s}$ .

Plusieurs auteurs ont mis en évidence les émissions infrarouges dans  $\text{Nd}^{3+}$  de type :

${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$  ( $J = 13/2 ; 11/2 ; 9/2$ ). D. Chen et al [22] ont dopé un vitro-céramique d'oxyfluorure sous excitation à 800 nm ; et ils ont abouti au résultat proprement dit.

Les mêmes émissions ont été mesurées par K. Upadra et al pour des verres de tellurite sous excitation plus forte correspondant à  $\lambda = 355$  nm [23]. Dans une matrice de verre de Bismuth



(HMOG) Q. Nie et al [24] ont étudié l'émission de  $\text{Nd}^{3+}$  particulièrement dans la deuxième fenêtre télécom  $1.3 \mu\text{m}$  ( ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ) sous  $\lambda_{\text{exc}} = 800 \text{ nm}$ . La concentration optimale est de 1 mol.% en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et enfin le modèle énergétique ainsi présenté comporte les relaxations multiphonons et croisé ainsi que la migration d'excitation. Dans le même contexte J.H.Choi et ses collaborateurs [25] ont dopé un verre de fluorophosphate et ils ont constaté que le rendement quantique (efficiency) de l'émission  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  s'améliore lorsque la teneur en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  augmente, tandis que le rendement quantique de  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  se dégrade. L'excitation employée est  $\lambda_{\text{exc}} = 800 \text{ nm}$ . L'analyse de déclin non radiatif a montré que ces processus s'exécutent par relaxation multiphonons.

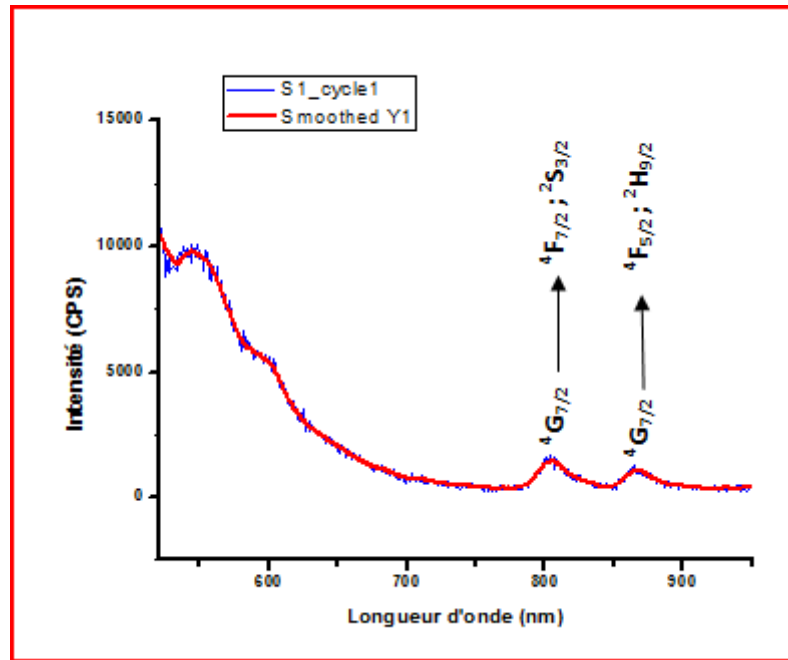
Un nombre limité d'auteurs ont capté une émission dans le visible de  $\text{Nd}^{3+}$  où la fluorescence est de type  ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$  ( $J = 13/2 ; 11/2$ ). Y.C.Ratnakaram et al [23] ont obtenu ces deux émissions dans des verres de phosphate-alcalins sous excitation 501 nm avec 2 mol.% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Ils ont calculé les sections efficaces d'émission et ils ont conclu qu'ils dépendent de pourcentage d'alcalin dans la matrice. Le verre de type  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$  a été dopé par l'équipe de G.N. Hemantha et al. [26]. Ils ont conclu que la section efficace d'émission stimulée de  ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  prend sa valeur maximale à 0.1 mol.% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

### V.5.3.1 Spectre d'émission de verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$

Le résultat que nous avons obtenu à travers la matrice dopé  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$  ; couvre deux émissions de proche infrarouge par excitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 501 \text{ nm}$  :



correspondant à 803 et 865 nm respectivement et le spectre de la figure 5. 5 les montrent. Les mesures ont été faites sous angle d'incidence  $22.5^\circ$  à la température ambiante.



**Figure 5.5 :** Spectre d'émission de verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$  ( $e = 2$  mm) après excitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 501$  nm mesuré à température ambiante.

### V.5.3.2 Spectre d'absorption du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$

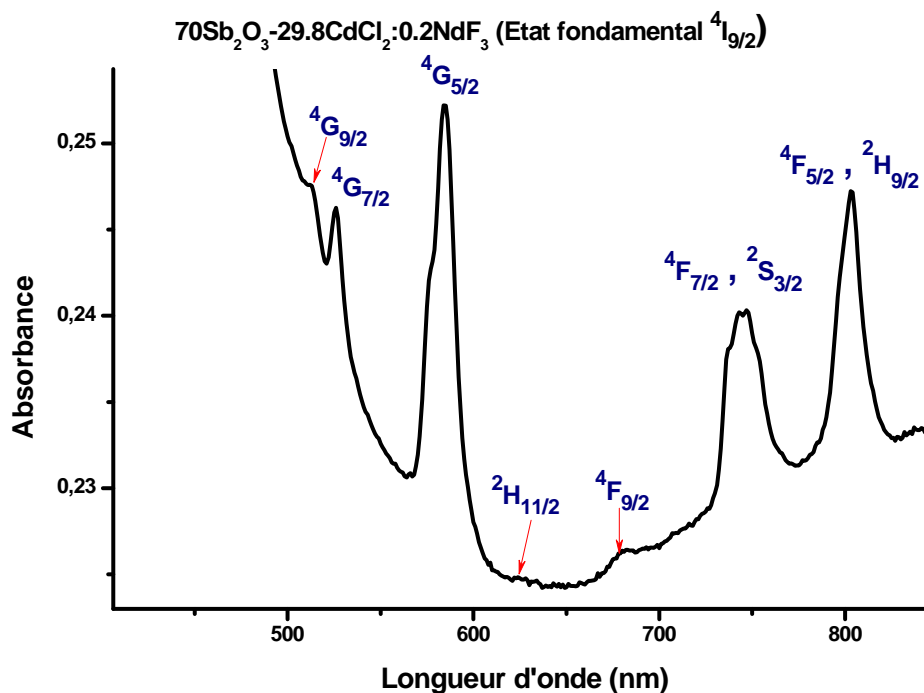
la figure 5.6 montre le spectre d'absorption de  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$  qui a été obtenu avec un spectrophotomètre double faisceau de type : Perkin- Elmer Lamda 35 UV- vis ; le tableau 5.1 ci-dessous rapporte les longueur d'ondes d'absorption en comparant avec une autre matrice dopé  $\text{Nd}^{3+}$  issue de la littérature ( $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3$ ). Les petits déplacements des bandes d'absorption est découlent de l'effet néphélauxétique (expansion de nuage électronique) qui est dû au différence des champs de ligandes de  $\text{Nd}^{3+}$ . Dans notre cas c'est le fluor, et l'oxygène pour les données de la littérature [27].

### V.5.3.3 Mécanisme de fluorescence de $\text{Nd}^{3+}$ dans le verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$

La figure 5.7 représente le mécanisme de fluorescence de  $\text{Nd}^{3+}$  ; à travers ces niveaux énergétiques  $4f^{n-1} - 5s^1$ . Après l'excitation  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$  implicitement il se déclenche une relaxation multiphonon entre les deux niveaux énergétiques  ${}^4\text{G}_{9/2}$  et  ${}^4\text{G}_{7/2}$  marquant le premier processus non radiatif. Cette relaxation se succède directement par les deux émissions en proche infrarouge qu'on a cités ci-dessus :  ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ({}^4\text{F}_{7/2} ; {}^2\text{S}_{3/2})$  et  ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow ({}^4\text{F}_{5/2} ; {}^2\text{H}_{9/2})$ . Une relaxation croisée a une forte probabilité de se produire, par échange entre deux  $\text{Nd}^{3+}$  voisins. Il s'est avéré que les deux transitions résonantes :

${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$  et  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  jouent le rôle d'un chenal de relaxation croisée ( ${}^4\text{G}_{7/2}; {}^4\text{I}_{9/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4\text{G}_{5/2}; {}^4\text{I}_{11/2}$ ). Ces deux transitions marquent le deuxième processus non radiatif au cours de la fluorescence.

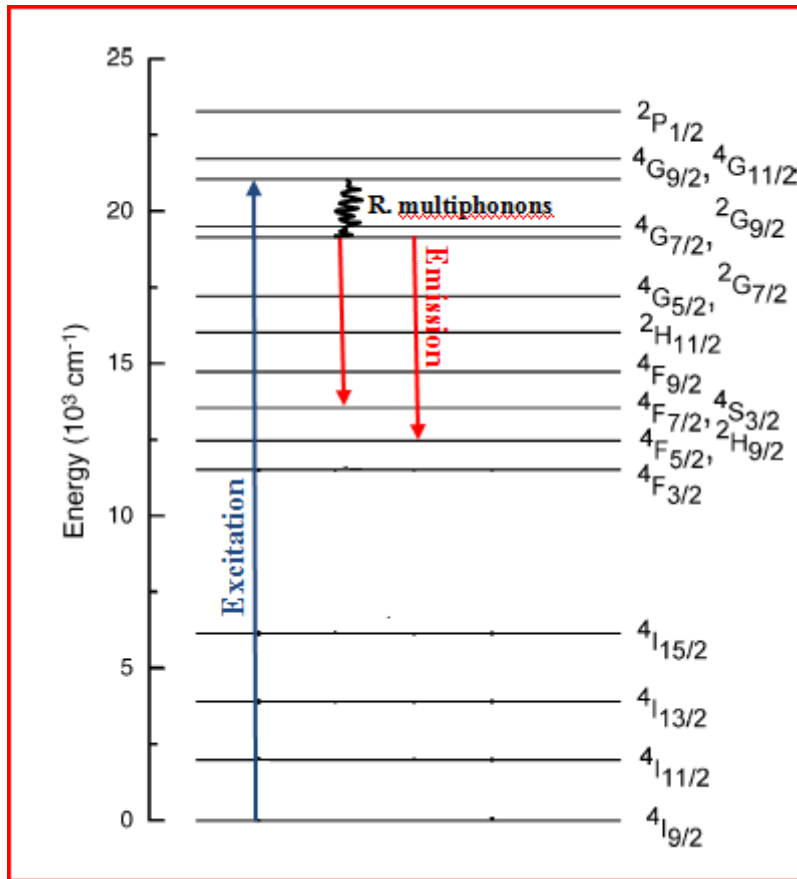
Il est possible d'avoir une migration d'excitation à travers des  $\text{Nd}^{3+}$  voisins en échangeant la transition excitatrice  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ . Ce type de transition marque une migration d'énergie.



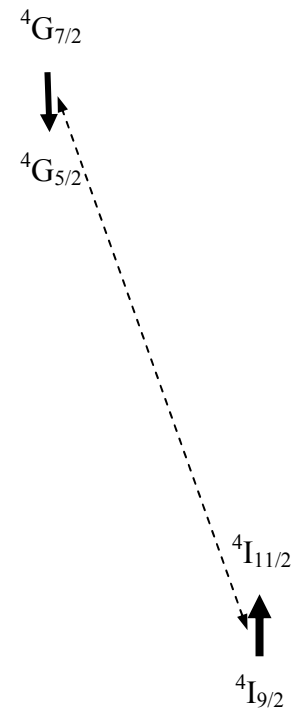
**Figure 5.6** : Spectre d'absorption du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$  ( $e = 2$  mm).

Etat fondamental	Etat excité	Positions des bandes présent travail ( $\pm 1$ nm)	Positions des bandes de KBS ( $\pm 1$ nm) [27]
${}^4\text{I}_{9/2}$	${}^4\text{F}_{5/2}; {}^4\text{H}_{9/2}$	803.74	805.3
	${}^4\text{F}_{7/2}; {}^4\text{S}_{3/2}$	743.3	748.6
	${}^4\text{F}_{9/2}$	678.31	682.5
	${}^2\text{H}_{11/2}$	624.57	627.7
	${}^4\text{G}_{5/2}$	583.81	584.3
	${}^4\text{G}_{7/2}$	525.11	525.7
	${}^4\text{G}_{9/2}$	511.42	514.4

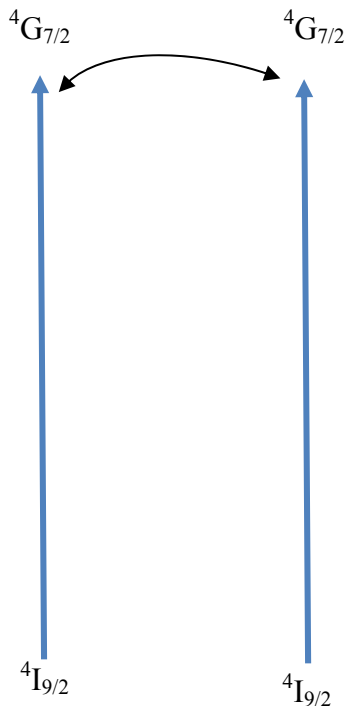
**Tableau 5.1** : Positions des bandes d'absorption de verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{NdF}_3$  en comparaison avec la littérature.



(a)



(b)



(c)

**Figure 5.7:** mécanisme de fluorescence  $\text{Nd}^{3+}$  dans le verre d'oxychlorure d'antimoine et cadmium :  
 a) schéma montrant les processus d'excitation ; relaxation multiphonon et émission.  
 b) schéma montrant le canal de relaxation croisée probable entre deux  $\text{Nd}^{3+}$  voisins.  
 c) schéma montrant le transfert d'énergie probable entre deux  $\text{Nd}^{3+}$  (migration de l'excitation).

L'échange d'énergie entre lanthanides est conditionné par une distance critique de séparation. La distance entre ions dopants diminue lorsque leur concentration augmente. Sur le plan expérimental l'échange d'énergie se traduit par une allure non exponentielle de déclin de l'intensité de luminescence en fonction de temps. Le lissage « fitting » du déclin au sens de modèle de Inokuti et Hirayama [22 – 24 ; 26] nous permet d'identifier le coefficient de transfert d'énergie et le mécanisme dominant de l'interaction : dipôle-dipôle ; dipôle-quadrupôle ; quadrupôle- quadrupôle.

Un déclin typiquement exponentiel a lieu pour les faibles concentrations vers 0.01 mol.%. Dans ces limites l'échange n'aura pas lieu; et la relaxation multiphonon reste le seul processus non radiatif qui assiste la luminescence.

#### V.5.4 Luminescence de Samarium trivalent $\text{Sm}^{3+}$ :

Le samarium trivalent émet dans la région rouge-orange avec des pics intenses est bien distincts que se soit pour les verres ou les minéraux qui lui correspond. Les déclin temporels de la luminescence de  $\text{Sm}^{3+}$  dans les minéraux sont longues [21].

La majorité des travaux présentés sur les verres dopé par  $\text{Sm}^{3+}$  mettent en évidence quatre pics luminescents :  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2 ; 7/2 ; 9/2 ; 11/2$ ), à l'exception de V.Venkatramu et al [28] qui ont capté un cinquième pic de très faible intensité pour  $J = 13/2$  dans un verre fluorophosphate.

R.Praveena [29] et ses collaborateurs ont dopé avec  $\text{Sm}^{3+}$  des verres de phosphate de plomb modifiés par niobium ; ils ont constaté que la durée de vie de niveau  ${}^4\text{G}_{5/2}$  diminue avec l'augmentation de la concentration ionique  $\text{Sm}^{3+}$  de 2.52 (0.1 mol.%) vers 0.57 ms (4 mol.%). Cela est dû à la relaxation croisée et le transfert énergétique entre les ions  $\text{Sm}^{3+}$ . Pour une concentration de 0.1 mol.% le déclin suit une allure exponentielle.

K.Annapurna et al [30] ont vérifié la dépendance des propriétés émissives des verres  $\text{ZnCl}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{LiCl} : \text{Sm}^{3+}$  avec les différentes longueurs d'ondes d'excitation. Parmi plusieurs excitation utilisaient ; ils ont proposé  $\lambda_{\text{exc}} = 260$  nm comme la plus prometteuse en pompage ; afin de générer une puissante luminescence orange-rougeâtre. En plus ils ont étudié les déclin et la section efficace de l'émission stimulée afin de s'assurer de la dépendance de leurs amplitudes avec la longueur d'onde d'excitation.

L'influence de la température sur le rapport d'intensité d'émission entre  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  et  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  a été étudiée par V.K.Rai et C.B. de Araujo [31]. Ils ont constaté qu'à une

température  $\geq 363$  K, le niveau  $^4\text{F}_{3/2}$  est peuplé à partir de  $^4\text{G}_{5/2}$  par effet thermique, et l'émission partant de  $^4\text{F}_{3/2}$  devient dominante. Ces auteurs ont pensé à la mise en œuvre de ce phénomène pour la conception de capteur de température. Les verres ainsi dopés sont de type fluoroborate de plomb.

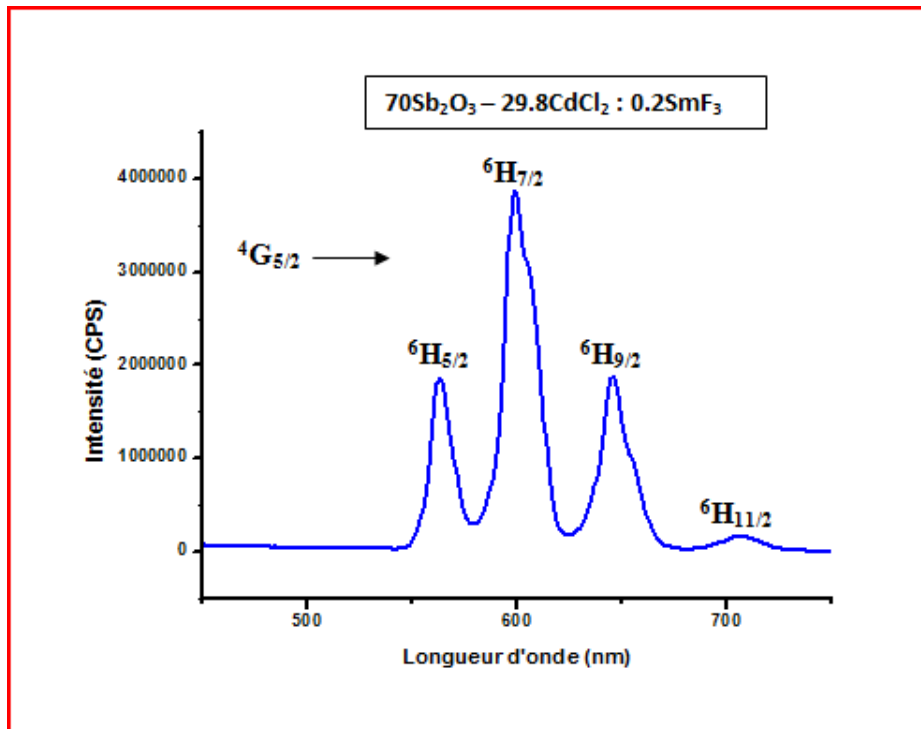
L'équipe de H.Lin [32] avait dopé un verre composé de tellurite – bismuth – baryum – alcalins (LKBBT); de très haut indice de réfraction ( $n = 2,344$ ). Ils ont affirmé que les taux de transitions radiatifs spontanés de  $\text{Sm}^{3+}$  sont égaux à 492 et 328  $\text{S}^{-1}$ . Ils sont largement supérieurs à ceux d'autres verres : fluorozincate ; oxyfluoroborate ; fluoroborate de plomb ; borosulphate de zinc ; tellurite ; et les verres de borate de plomb. Les verres (LKBBT) sont adaptés à l'obtention d'une émission visible de haut rendement quantique. Une intense fluorescence orange-rougeâtre a été enregistrée suite à une excitation UV et bleu.

T. Suhasini [33] avec ses sept co-auteurs ont étudié les propriétés spectroscopiques de  $\text{Sm}^{3+}$ ; dans des verres fluorophosphates (PKFBASm) pour différentes concentrations ( $x = 0.01$  ; 0.05 ; 0.1 ; 1 ; 2 ; 4 et 6 mol.%). Ils ont utilisé le modèle d'Hamiltonien d'ion libre dans le calcul des niveaux d'énergie d'absorption de  $\text{Sm}^{3+}$ ; et ils aboutissent à une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. L'estimation de propriétés radiatives de (PKFBASm) avec le modèle de Judd-Ofelt converge aux valeurs des mesures d'émissions. Les déclin du niveau  $^4\text{G}_{5/2}$  d'ion  $\text{Sm}^{3+}$  aux faibles concentrations sont parfaitement exponentiels et deviennent non-exponentiels pour des concentrations plus élevées, ce qui est dû à la relaxation croisée suite à l'interaction dipôle-dipôle entre les ions  $\text{Sm}^{3+}$ . La durée de vie  $^4\text{G}_{5/2}$  aussi diminue si la concentration s'élève.

La photoluminescence et la photo-acoustique de  $\text{Sm}^{3+}$  dans des verres oxyfluoroborate ont été rapportées par K.K. Mahato et al [34]. Plusieurs paramètres optiques ont été calculés : force d'oscillateur ; section efficace stimulé ; probabilité de transition, la durée de vie etc. le mécanisme d'extinction obéit au couplage quadripôle-quadripôle.

#### V.5.4.1 Spectre d'émission de verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$

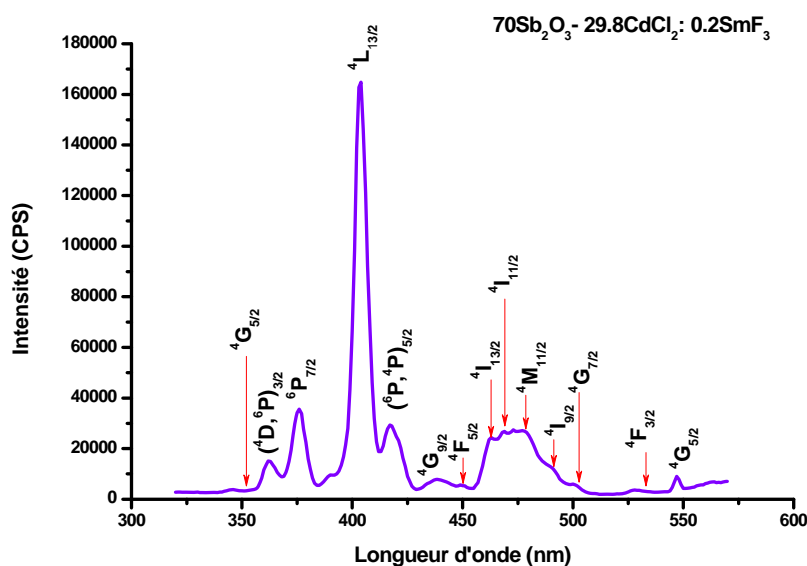
Concernant notre travail le verre actif  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  ne s'échappe plus de l'émission orange-rouge :  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2$  ;  $7/2$  ;  $9/2$  ;  $11/2$ ) des longueurs d'onde {563 ; 598 ; 645 et 706 nm} respectivement. La figure 5.8 montre le spectre d'émission obtenu sous excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 476$  nm à température ambiante.



**Figure 5.8** : spectre d'émission de verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  ( $e = 2$  mm) enregistré à température ambiante sous excitation 476 nm.

#### V.5.4.2 Spectre d'excitation de verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$

Le spectre d'excitation représenté dans la figure 5.9 a été enregistré à température ambiante sous  $\lambda_{\text{émis}} = 558$  nm.



**Figure 5.9** : spectre d'excitation du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  ( $e = 2$  mm) enregistré à température ambiante sous émission 476 nm.

Le spectrofluoromètre utilisé est de type « PTI QuantaMaster » à lampe Xénon et monochromateur de type « Czerny-Turner » ; la précision en longueur d'onde  $\pm 0.5$  nm et la résolution 0.06 nm. Le mode de détection est en comptage de photons. Le spectre d'excitation enregistré à l'incidence  $22.5^\circ$  comporte plusieurs longueurs d'onde avec une allure similaire à celle rapportée dans la littérature [35 ; 36]. Le tableau 5.2 illustre une comparaison entre les longueurs d'onde de notre spectre d'excitation et celles de la littérature qui sont très proches [36]. Ces pics sont dus aux transitions internes  $4F \leftrightarrow 4F$  des orbitales de  $\text{Sm}^{3+}$  [35].

Transition partant de l'état fondamental ${}^6\text{H}_{5/2}$	Longueur d'onde d'excitation du présent travail (nm)	Longueur d'onde d'excitation de la littérature (nm) [36]
${}^4\text{H}_{7/2}$	352.11	353.7
$({}^4\text{D}, {}^6\text{P})_{3/2}$	362.26	362.6
${}^6\text{P}_{7/2}$	375.41	375.9
${}^4\text{L}_{13/2}$	404.12	404
$({}^6\text{P}, {}^6\text{P})_{5/2}$	417.46	417.9
${}^4\text{G}_{9/2}$	439.7	439.4
${}^4\text{F}_{5/2}$	450.24	450.2
${}^4\text{I}_{13/2}$	462.71	462.4
${}^4\text{I}_{11/2}$	469.19	473.6
${}^4\text{M}_{15/2}$	478.66	478.8
${}^4\text{I}_{9/2}$	491.33	490.5
${}^4\text{G}_{7/2}$	501.96	501.5
${}^4\text{F}_{3/2}$	533.6	533.7
${}^4\text{G}_{5/2}$	547.69	552.2

**Tableau 5.2 :** Comparaison entre les longueurs d'ondes du spectre d'excitation de verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  et celles de la littérature.



### V.5.4.3 Spectre d'absorption du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$

Les courbes d'absorption sont rapportées en deux graphes (figures : 5.10 et 5.11) l'un pour la partie visible et le deuxième pour l'infrarouge. Les radiations ultraviolettes sont inhibées par la matrice ; puisque les verres d'antimonites sont opaques au rayonnement ultraviolet. Dans la partie visible balayant le domaine [400 - 580 nm] ; nous avons enregistré uniquement les transitions  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{13/2}$  et  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ . Normalement ; il existe d'autres bandes d'absorption  $\{{}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ({}^6\text{P}_{5/2} ; {}^4\text{G}_{9/2} ; {}^4\text{F}_{5/2} ; {}^4\text{I}_{9/2} ; {}^4\text{F}_{3/2})\}$  [28, 34] qui ne sont pas résolues à cause de faible absorption intrinsèque de  $\text{Sm}^{3+}$  dans ce domaine et l'élargissement systématique des bandes d'absorption ; qu'implique l'état amorphe des verres. Les transitions de très faibles intensités sont systématiquement cachées par la propre absorption de la matrice ou par effet des défauts probables autour du dopant. T. Som, B. Karmakar [36] ont étudié un verre d'antimonite (70%) contenant de Bore et dopé  $\text{Sm}^{3+}$ . D'une manière similaire à la nôtre, ils ont enregistré un spectre à résolution réduite dans le visible. Ils arrivaient à détecter des bandes mal résolues et de faibles intensités :  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  ;  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2}$ . L'apparition de ces bandes supplémentaires est due à l'amélioration de la transmission optique résultant de la présence d'oxyde de bore. Ce dernier est caractérisé d'une part par son caractère formateur élevé ; et d'autre part, par la réduction des pertes de Fresnel consécutive à la diminution de l'indice de réfraction avec la substitution  $\text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ .

Les bandes d'absorption infrarouge concordent avec celles relevées dans plusieurs matrices dopées  $\text{Sm}^{3+}$  [28] comme le montre le tableau 5.3.

Niveau	P. Travail E (cm <sup>-1</sup> )	PKBAS [28] E (cm <sup>-1</sup> )	PKBFAS [28] E (cm <sup>-1</sup> )	L5BS [37] E (cm <sup>-1</sup> )
${}^6\text{H}_{15/2}$	6531	6566	6553	6569
${}^6\text{F}_{3/2}$	6734	6727	6724	6740
${}^6\text{F}_{5/2}$	7241	7231	7245	7243
${}^6\text{F}_{7/2}$	8110	8092	8112	8112
${}^6\text{F}_{9/2}$	9250	9247	9259	9256
${}^6\text{F}_{11/2}$	10638	10603	10589	10540

**Tableau 5.3** : Comparaison des positions des bandes d'absorption infrarouge du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  avec celles de la littérature.

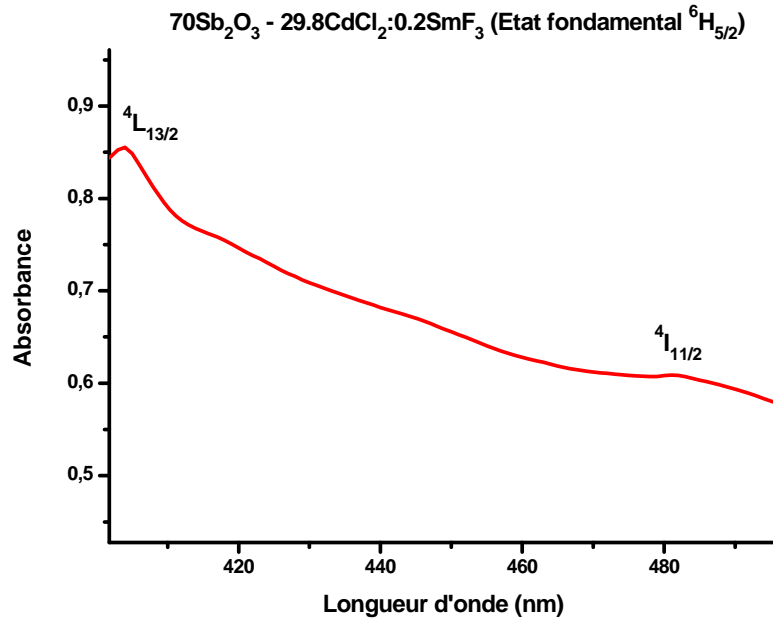


Figure 5.10 : Spectre d'absorption visible du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$

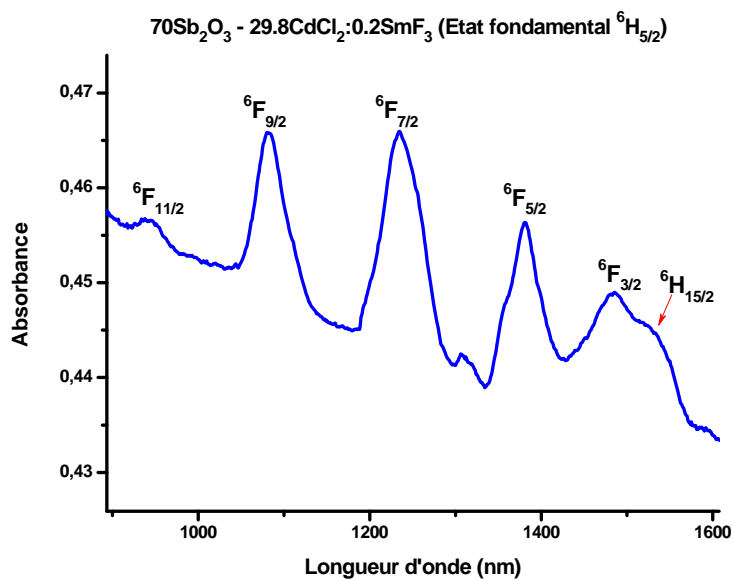


Figure 5.11 : Spectre d'absorption infrarouge du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$

Les écarts énergétiques que l'on peut constater dans le tableau sont expliqués par l'effet néphélauxétique, phénomène que nous avons cité ci-dessus. Quantitativement il s'exprime par le rapport néphélauxétique [36, 38-40]  $\beta = \nu_m / \nu_a$  ; où  $\nu_m$  et  $\nu_a$  sont les énergies de transition dans la matrice et dans la solution aqueuse (ion libre) respectivement. La valeur moyenne de ce paramètre  $\{\beta = \sum (\nu_m / \nu_a) / n\}$  nous renseigne sur le caractère de la liaison qui elle devient fortement covalente avec des valeurs réduites de  $\beta$  ( $n$  : nombre de transitions).

L'effet néphélauxétique est expliqué comme expansion d'une partie d'orbitale ( $4f^{n-1}$  de l'ion TR) provoquée par transfert de ligandes vers l'ion terre rare.

#### V.5.4.4 Mécanisme de fluorescence de $\text{Sm}^{3+}$ dans le verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$ :

la figure 5.12 (a et b) : représente le mécanisme de fluorescence de  $\text{Sm}^{3+}$  du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$ . Nous avons maintenu l'excitation à 476 nm, partant de l'état fondamental  $^6\text{H}_{5/2}$  vers l'état excité  $^4\text{D}_{3/2}$ . Une relaxation multiphonon se produit entre les niveaux  $^4\text{D}_{3/2}$  et  $^4\text{G}_{5/2}$ . Ce dernier constitue le niveau énergétique radiatif de  $\text{Sm}^{3+}$  [31 – 40]. Immédiatement les quatre transitions luminescentes  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J = 11/2 ; 9/2 ; 7/2 ; 5/2$ ) se déclenchent et l'émission s'effectue respectivement à {563 ; 598 ; 645 ; 706 nm}.

Une relaxation croisée gère probablement la fluorescence par échange d'énergie entre ions  $\text{Sm}^{3+}$  voisins. Dans la littérature on trouve différents modèles de chenaux qui peuvent dégager la relaxation croisée à travers les ions  $\text{Sm}^{3+}$  [28 ; 33 ; 29]. Nous pensons que le modèle le plus général est celui de R.Praveena [29] et al., puisque il couvre toutes les transitions résonnantes possibles de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  entre  $^4\text{G}_{5/2}$  et  $^6\text{H}_{5/2}$ . Il s'agit des chenaux suivants (figure 5.12 b) : **A** : ( $^4\text{G}_{5/2} ; ^6\text{H}_{5/2}$ )  $\rightarrow$  ( $^6\text{F}_{11/2} ; ^6\text{F}_{5/2}$ ) ; **B** : ( $^4\text{G}_{5/2} ; ^6\text{H}_{5/2}$ )  $\rightarrow$  ( $^6\text{F}_{9/2} ; ^6\text{F}_{7/2}$ ) ; **C** : ( $^4\text{G}_{5/2} ; ^6\text{H}_{5/2}$ )  $\rightarrow$  ( $^6\text{F}_{7/2} ; ^6\text{F}_{9/2}$ ).

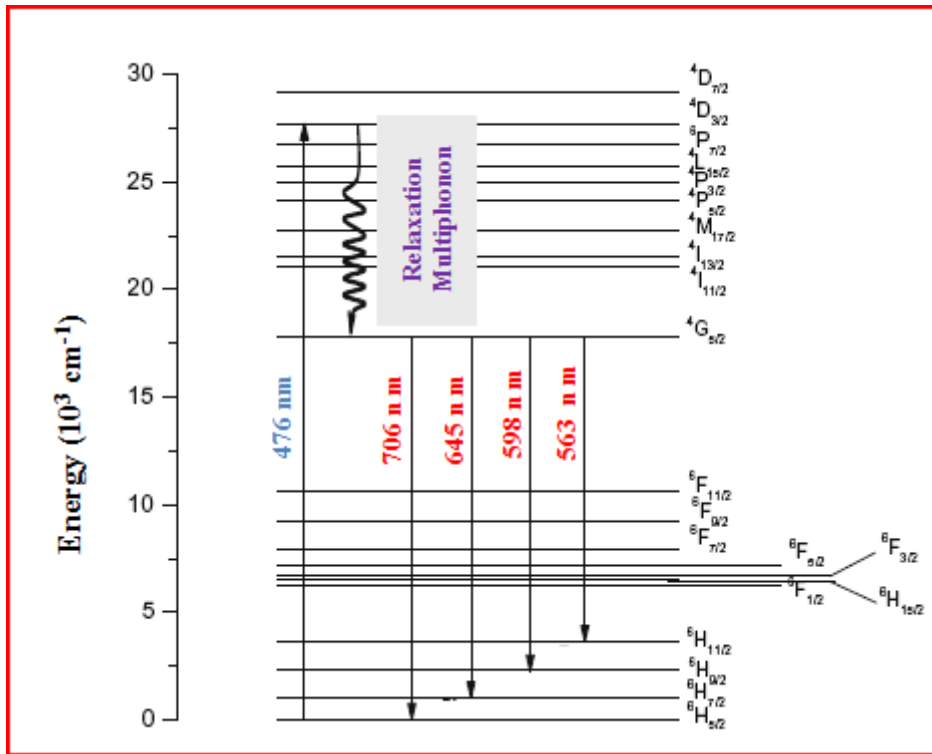


Figure 5.12 a : Schéma montrant les processus : d'excitation ; de relaxation multiphonon et d'émission de  $\text{Sm}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$

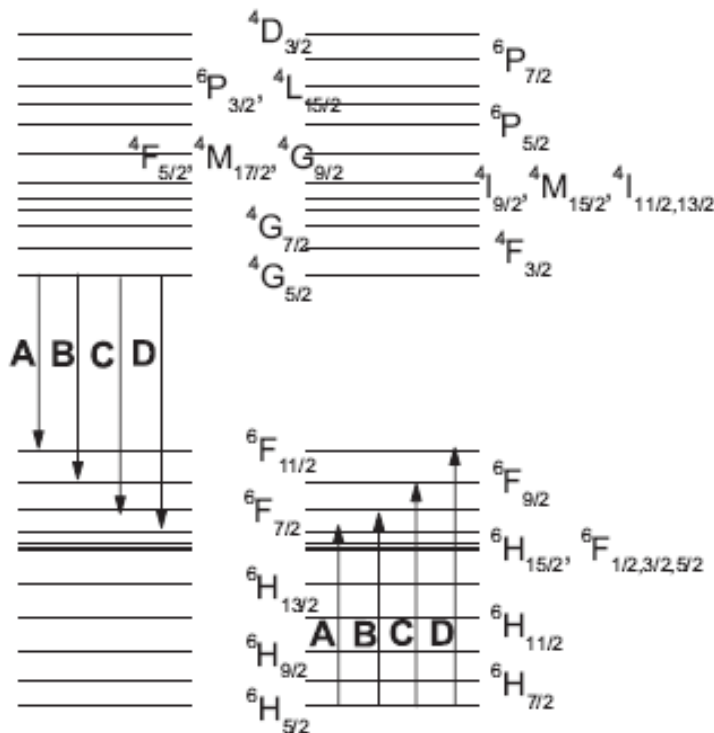


Figure 5.12 b : Schéma montrant les canaux de relaxation croisée probables de  $\text{Sm}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{SmF}_3$  en prenant comme référence un modèle de littérature [29].

### V.5. 5 Luminescence de l'Europium trivalent $\text{Eu}^{3+}$ :

L'émission de l' $\text{Eu}^{3+}$  correspond aux transitions entre l'état excité  $^5\text{D}_0$  et les niveaux  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6$ ) de la configuration  $4f^6$ . Lorsque le niveau émissif  $^5\text{D}_0$  ne peut pas se dédoubler (dégénérer) par le champ cristallin (parce que  $J = 0$ ) ; la dégénérescence se fait par  $^7\text{F}_J$  [21 ; 41 - 44].

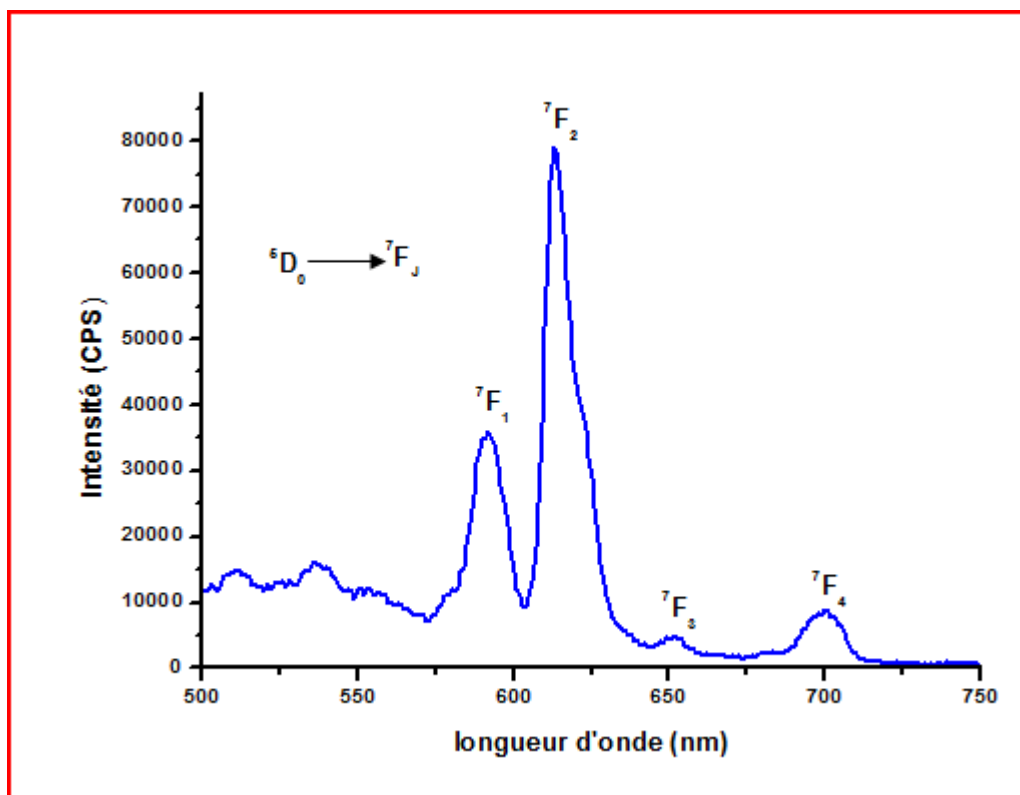
Par la technique sol-gel A.J.Silvermith et al. [45] ont élaboré des verres de silice dopée Co-Europium – Aluminium et Europium – Titane. Les ions dopants  $\text{Co}^{2+}$  sont ajoutés afin de disparaître les clusters de l'Europium, ce qui diminue notablement la relaxation croisée. Les déclin sont non-exponentiels et indépendants de la longueur d'onde d'excitation ; puisque la fluorescence s'effectue à partir de différents sites avec des durées appropriés. Le recuit effectué à haute température réduit la teneur en  $\text{OH}^-$  résiduel et rend les déclin plus lents. Par contre l'aluminium augmente la quantité en  $\text{OH}^-$  suite à l'attraction forte induite par la haute densité de charges positives  $\text{Al}^{3+}$ . Heureusement dans le cas de l' $\text{Eu}^{3+}$  le groupement hydroxyle a une moindre importance en ce qui concerne l'extinction de la fluorescence, puisque la séparation énergétique entre  $^5\text{D}_0$  et le niveau sous-jacent est égal à  $12000 \text{ cm}^{-1}$  tandis que le domaine d'extinction d' $\text{OH}^-$  se situe entre  $20000$  et  $40000 \text{ cm}^{-1}$ .

Le phénomène de hole-burning à été mis en évidence dans les spectres d'excitation de l'europium par plusieurs travaux [46 – 49]. A titre d'exemple il a été noté dans les verres de chalc-halogénure dopé  $\text{Eu}^{3+} : \text{Ge} - \text{Ga} - \text{S} - \text{KBr}$  ; par irradiation laser d'une puissance de  $50 \text{ mW}$  à la longueur d'onde  $579.7 \text{ nm}$ . L'échantillon a été exposé 1 minute à la température de  $77 \text{ K}$  ; où le spectre d'excitation correspond à la transition  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ .

La profondeur de ce « hole » est à peu près 30% de l'intensité totale de fluorescence ; ce qui est profond comparativement aux verres d'oxydes. La stabilité thermique de hole à été bien confirmée à  $150 \text{ K}$  ainsi qu'à température ambiante ; on parle alors de hole-burning à spectre persistant « persistent spectrum hole burning ». Le mécanisme le plus probable de hole burning pour ces verres est la photo-réduction  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{Eu}^{2+}$ . De ce fait le hole créé à  $579.75 \text{ nm}$  pendant 5 minutes a complètement disparu sous irradiation laser  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) à la température de  $77\text{K}$  pendant 10 min. Cela qui correspond en premier lieu à la transition  $\text{Eu}^{2+} : 4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  puis à l'ionisation de  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{Eu}^{3+}$ . Ce phénomène a été exploité de façon pratique dans les composants de stockage de l'image [48].

#### V.5.5.1 Spectre d'émission du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{EuF}_3$ :

Le spectre d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est obtenu sous excitation  $\lambda_{\text{exi}} = 470 \text{ nm}$ . La figure 5.13 montre les transitions caractéristique de l' $\text{Eu}^{3+}$  :  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 1 ; 2 ; 3 ; 4$ ).



**Figure 5.13** : Spectre d'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{EuF}_3$  ; obtenu à température ambiante sous  $\lambda_{\text{exi}} = 470 \text{ nm}$ .

Le tableau 5.4 nous permet de faire une comparaison avec la littérature [48]. Les différences en longueurs d'ondes d'émission ne dépassent pas 0.17%.

Transitions émissifs	Longueurs d'onde du Présent travail (nm)	Longueur d'ondes issues de la littérature [48] (nm)
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	591.66	592
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	613.34	612
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	652.66	653
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	700.78	702

**Tableau 5.4** : Comparaison de l'émission de l' $\text{Eu}^{3+}$  dans  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{EuF}_3$  avec les données de la littérature.

Si l' $\text{Eu}^{3+}$  occupe des sites à symétrie inverse dans la matrice; les transitions optiques entre les niveaux  $4f^n$  sont strictement interdites notamment les transitions dipolaire-électriques (de même parité). Uniquement les plus faibles transitions dipolaire-magnétiques peuvent survenir. Elles obéissent à la règle de sélection  $\Delta J = 0, \pm 1$  (mais  $J = 0$  est interdit). Suite à cette interdiction ; des transitions vibroniques ont une probabilité notable de se produire.

Dans le cas d'inexistence d'inversion de symétrie ; les composantes inégaux de champ cristallin peuvent mélanger des états de parité opposée des niveaux  $4f^n$ . Alors les transitions dipolaire-électriques sont permises et induisent des émissions de faibles intensités. Elles s'appellent transitions dipolaire-électriques forcées.

Les transitions avec  $\Delta J = \pm 2, \pm 4$  sont hypersensibles à cet effet ; et toutes petites déviations à l'état d'inversion de symétrie, conduisent à une apparition claire de spectre d'émission.

L'analyse de rapport d'intensité entre les transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  permet d'estimer la symétrie d'emplacement de l'Europium. Il est possible de définir le rapport R d'asymétrie :

$$R = \frac{I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)}{I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)} \quad \text{Dans notre cas } R = 0.45.$$

Le rapport d'asymétrie R suit l'évolution de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , particulièrement sensible au champ cristallin. Le paramètre R augmente avec le renforcement du caractère covalent des liaisons (avec les voisins) ou avec la diminution de la symétrie d'emplacement [21].

### V.5.6 Luminescence de Terbium trivalent $\text{Tb}^{3+}$ :

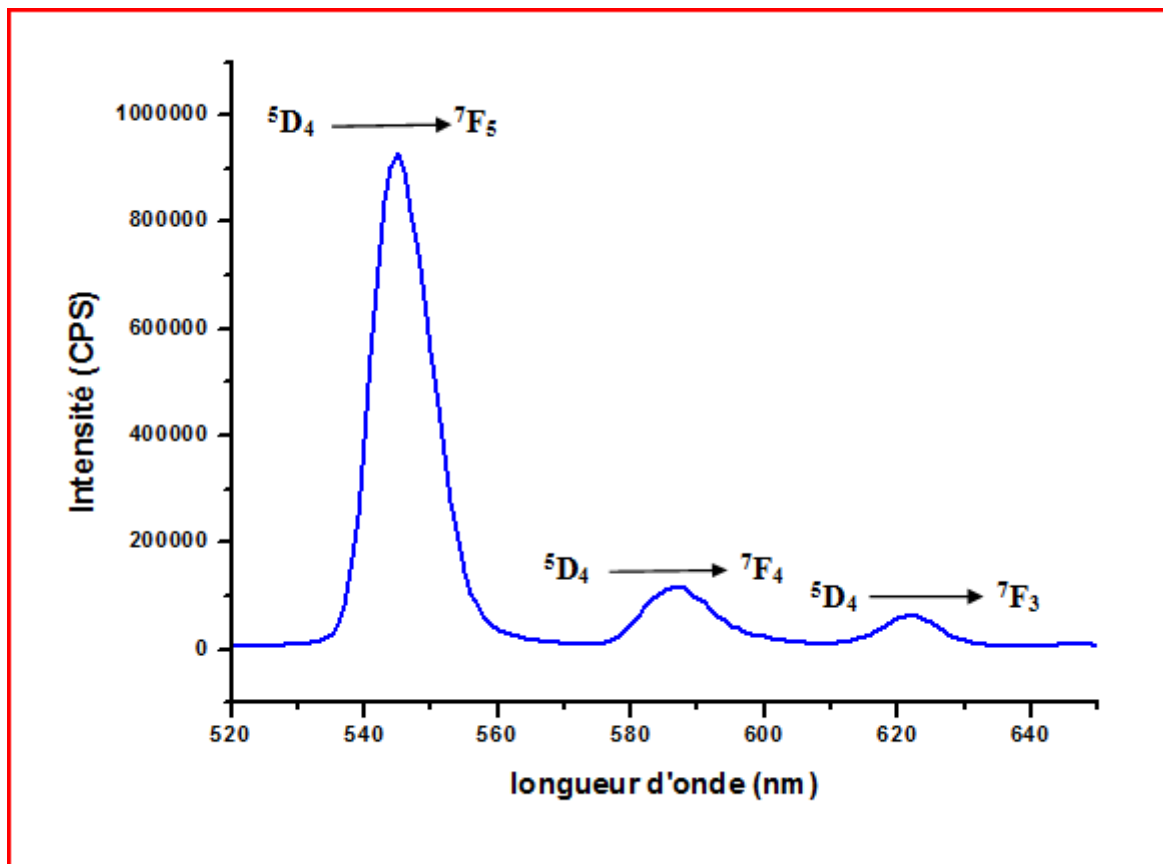
Le terbium trivalent possède une émission de type  ${}^5\text{D}_j \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ; sous excitation en mode  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  ou  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  [50 – 56]. La fluorescence  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  est facilement observée dans les verres dopés  $\text{Tb}^{3+}$ , contrairement à l'émission  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  qui est très sensible à l'extinction par les ions hydroxyle ; l'eau emprisonnée ; les relaxations croisées et la relaxation multiphonon.

Le rapport d'intensité entre les deux groupes émissifs  $({}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j) / ({}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j)$  reflète la qualité de la matrice en terme d'ampleur de processus non radiatifs (pour une teneur en  $\text{Tb}^{3+}$  inférieur au seuil critique séparant les déclins exponentiel et non-exponentiel). Dans ce contexte les matrices vitreuses élaborées par sol-gel [50] permettent de retirer de précieuses informations.

#### V.5.6.1 Spectre d'émission du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{TbF}_3$ :

Le spectre d'émission de  $\text{Tb}^{3+}$  a été enregistré à température ambiante sous excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ . On compte trois pics de type  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 3; 4; 5$ ) (voir figure 5.14).

Le tableau 5.5 présente la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature ; il s'avère que les longueurs d'onde d'émission sont très proches.



**Figure 5.14** : Spectre d'émission de  $\text{Tb}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{TbF}_3$  ; obtenu à température ambiante sous  $\lambda_{\text{exi}} = 488 \text{ nm}$ .

Transitions émissives	Longueurs d'onde du Présent travail (nm)	Longueur d'ondes issue de la littérature [57] (nm)
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	544.94	546
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	586.64	587
${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	622.27	621

**Tableau 5.5** : Comparaison de l'émission de  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{TbF}_3$  avec la littérature.



La raie de la transition  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  est la plus intense, puisque elle constitue l'émission la plus probable en termes dipolaire-électrique et magnétique [21]. L'excitation que nous avons utilisée est  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$  (488 nm) ce qui nous offre un rendement quantique d'émission  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  meilleur que celle de l'excitation  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  (378 nm), puisque cette dernière doit subir une relaxation non radiative entre les niveaux  ${}^5\text{D}_3$  et  ${}^5\text{D}_4$ . Ensuite les émissions  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  s'achèveront. L'apparition des émissions de types  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  est conditionnée par une excitation énergétique de type  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  (250 nm) conditionnant une moindre influence des processus non radiatifs.

L'élargissement des spectres d'émission est omniprésent dans les solides et particulièrement les verres. Les trois émissions enregistrées à température ambiante dans le cas de  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{TbF}_3$  possèdent des largeurs à mi-hauteur (FWHM : full width at half maximum) proches de 10 nm.

L'élargissement homogène des systèmes dilués est limité par la durée de vie de l'état excité ; qui dépende du lanthanide. Cette approche est valide lorsque le moment nucléaire de la matrice est négligeable. A température ambiante la probabilité de couplage phonon-électron de l'état excité est devenue grande et l'élargissement représente à peu près 10 fois cette amplitude.

L'élargissement inhomogène est de moindre envergure par rapport à l'homogène. Si ce dernier mode est négligeable on peut observer directement l'influence de la température sur l'élargissement homogène.

Dans le cas général on peut séparer les deux effets par des techniques spectroscopiques non conventionnelles. On fait appel à la spectroscopie non linéaire ; où on choisira le mode fréquentiel ou temporel.

Dans les matériaux désordonnés non cristallins ou amorphes comme si le cas pour les verres, l'interaction entre deux niveaux résultent de la myriade d'états métastables qui contribuent également à l'élargissement homogène des raies. Il est vérifié expérimentalement pour les verres organiques et inorganiques que l'élargissement homogène est proportionnel au carré de la température [58].

### V.5.7 Luminescence de Dysprosium trivalents $\text{Dy}^{3+}$ :

Parmi les différents systèmes cristallins et amorphes, les verres dopés Dysprosium sont connus pour leurs bon rendement quantique dans le visible. Des verres d'oxydes ; fluorés et oxyfluorés dopés  $\text{Dy}^{3+}$  ont été étudiés pour l'émission jaune / bleu. Dans ce contexte les verres oxychlorés sont très peu examinés [59 – 61].

En général le  $\text{Dy}^{3+}$  présente trois émissions dans le visible : le bleu à 485 nm correspond à  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ; le jaune à 575 nm est dû à  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ; et la faible émission rouge à 665 nm est consécutive à la transition  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$  [62].

#### V.5.7.1 Spectre d'émission de verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{DyF}_3$ :

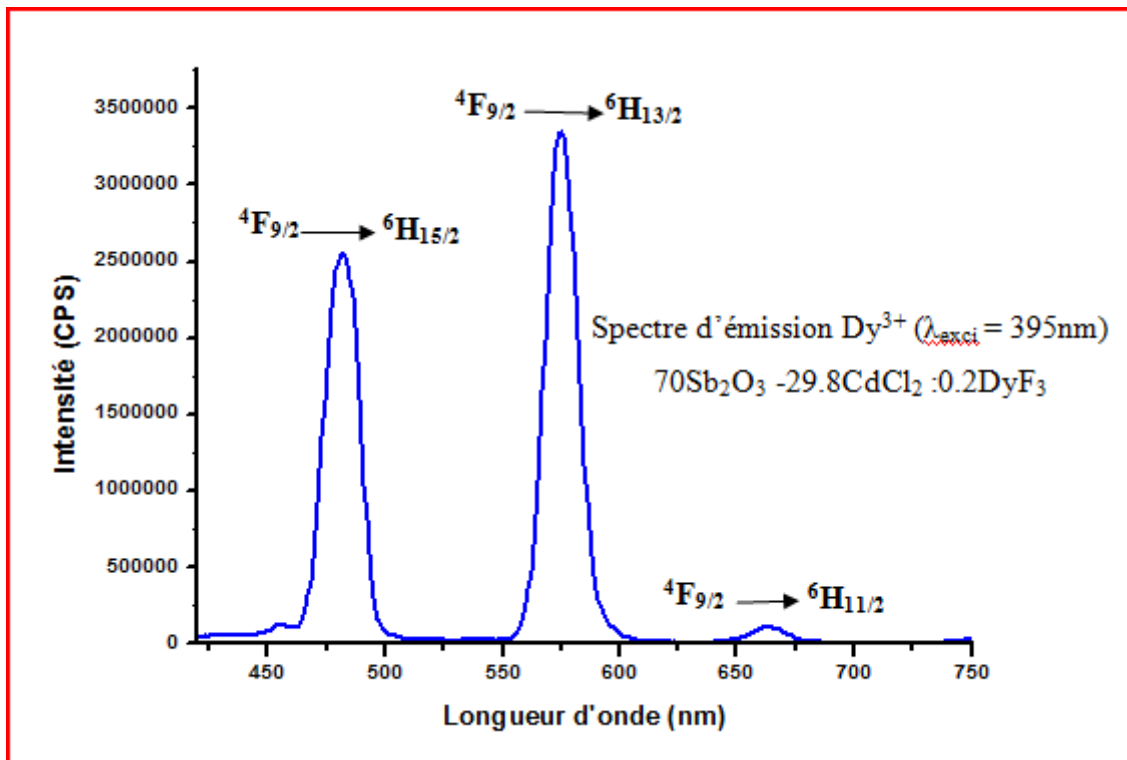
Le spectre d'émission est représenté dans la figure 5.15 et il est conforme aux résultats des travaux antérieurs sur  $\text{Dy}^{3+}$  [59 – 68]. Il est obtenu sous excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm à la température ambiante. L'émission est de type :  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$  {**J = 15/2** (482 nm); **13/2** (575 nm); **11/2** (683 nm)}. La transition  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (jaune) est hypersensible et obéit à la règle de sélection  $\Delta L = 2$  et  $\Delta J = 2$ ; son intensité est fortement dépendante de la matrice; par contre l'émission bleu  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  est moins sensible à cet effet [62]. Par conséquent Le rapport d'intensité jaune / bleu dépend de type de la matrice; de sa composition; du niveau de concentration de l'actif  $\text{Dy}^{3+}$ ; et finalement de traitement thermique appliqué à la matrice [69].

En plus des transitions de type  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ , T.Som et B.Karmakar [10] ont mis en évidence l'émission  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (527 nm) observée dans un verre  $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$  riche en antimoine (70 mol.%) et contenant 0.7 mol.% en  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Ce système a été excité sous  $\lambda_{\text{exc}} = 387$  nm. De notre point de vue l'apparition de cette émission spécifique dans ce cas peut être attribuée à plusieurs facteurs :

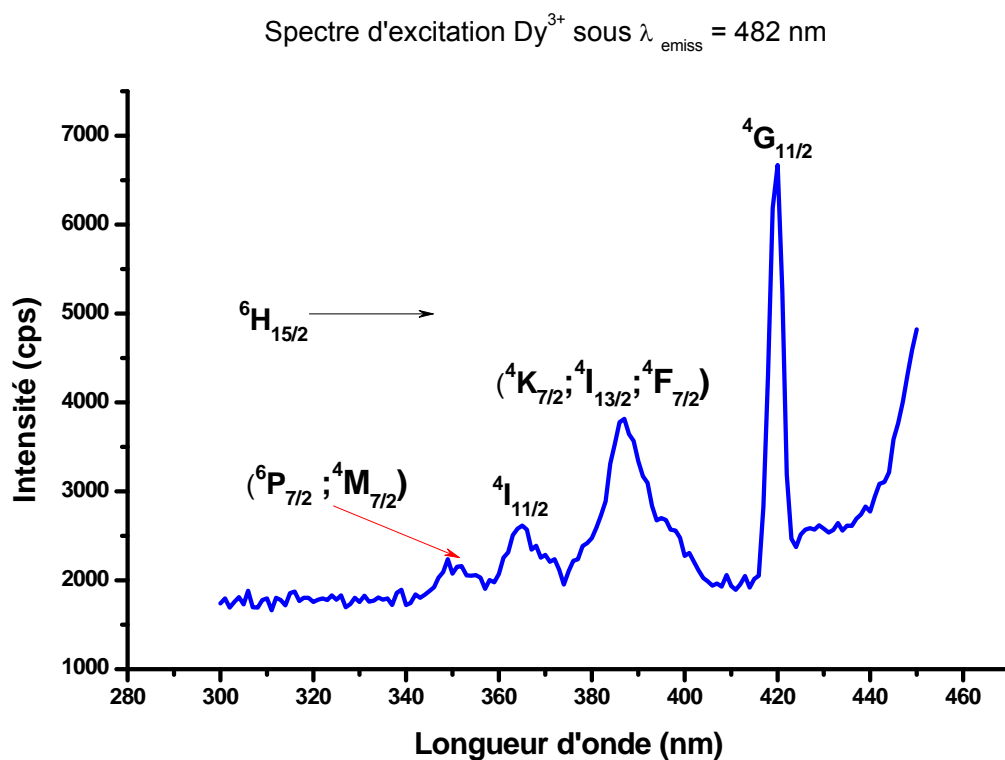
- La présence de  $\text{B}_2\text{O}_3$  n'affecte pas directement l'énergie de phonon de la matrice et le verre KBS garde la qualité de faible énergie de phonon qui d'après l'auteur est d'environ  $602 \text{ cm}^{-1}$  ce qui élève le rendement quantique de l'émission.
- $\text{B}_2\text{O}_3$  est un puissant formateur vitreux, ce qui améliore notablement la transmission dans le visible.
- Le niveau d'excitation utilisée est relativement énergétique.
- La concentration de  $\text{Dy}^{3+}$  vers 0.7 mol.% provoque le maximum d'intensité lumineuse pour ce verre.

#### V.5.7.2 Spectre d'excitation de verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{DyF}_3$ :

Le spectre d'excitation (figure 5.16) comporte quatre transitions et a été enregistré sous  $\lambda_{\text{emi}} = 482$  nm. Les transitions sont de type :  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ({}^6\text{P}_{7/2}; {}^4\text{M}_{7/2})$ ;  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ;  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ({}^4\text{K}_{7/2}; {}^4\text{I}_{13/2}; {}^4\text{F}_{7/2})$ ;  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ . Les longueurs d'onde correspondantes sont respectivement : {351; 365.5; 388.4; 425.8 (nm)} et apparaissent voisines des résultats rapportés dans la littérature [60]. Sur le plan pratique le  $\text{Dy}^{3+}$  est facilement excité par les lampes UV commerciales ou les LEDs bleues [69].



**Figure 5.15 :** Spectre d'émission de  $\text{Dy}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{DyF}_3$  ; obtenu à température ambiante sous  $\lambda_{\text{exci}} = 395 \text{ nm}$ .



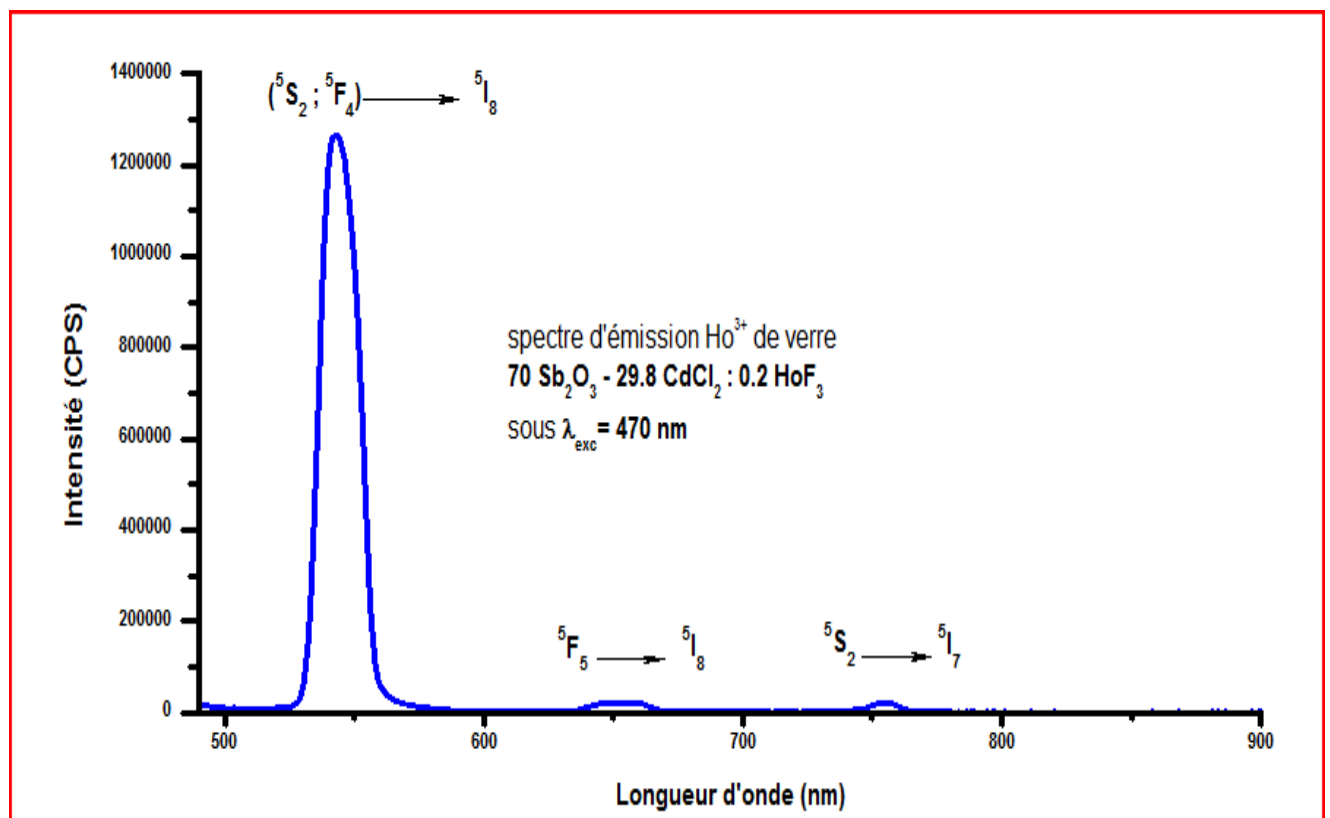
**Figure 5.16 :** Spectre d'excitation de  $\text{Dy}^{3+}$  sous  $\lambda_{\text{emi}} = 482 \text{ nm}$  pour le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{DyF}_3$

### V.5.8 Luminescence d'Holmium trivalent $\text{Ho}^{3+}$ :

Le Holmium trivalent  $\text{Ho}^{3+}$  se distingue par une configuration énergétique particulière ; dans laquelle il comporte plusieurs états excités métastables des niveaux bas  $^5\text{I}_J$  ( $J = 7 \div 3$ ). Il présente aussi deux transitions hypersensibles entre les niveaux  $^5\text{G}_6$  et  $^3\text{G}_6$  et l'état fondamental  $^5\text{I}_8$ . Cette particularité rend le  $\text{Ho}^{3+}$  très actif qui lui permet de générer un éventail de transitions émissives (LASER) [70 – 78].

#### V.5.8.1 Spectre d'émission de verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{HoF}_3$ :

La figure 5.17 ci-dessous rapporte le spectre d'émission de  $\text{Ho}^{3+}$  dans le verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{HoF}_3$  ; à température ambiante. En excitant sous  $\lambda_{\text{exci}} = 470 \text{ nm}$  ; nous avons enregistré une intense luminescence verte (  $^5\text{S}_2 ; ^5\text{F}_4$  )  $\rightarrow$   $^5\text{I}_8$  (543.3 nm), et également la transition basse et large  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (bande entre 633 et 670 nm) et enfin une luminescence rouge de faible intensité  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (756 nm). Ce spectre est similaire à celui obtenu pour des verres de gallate de bismuth alcalin [79].



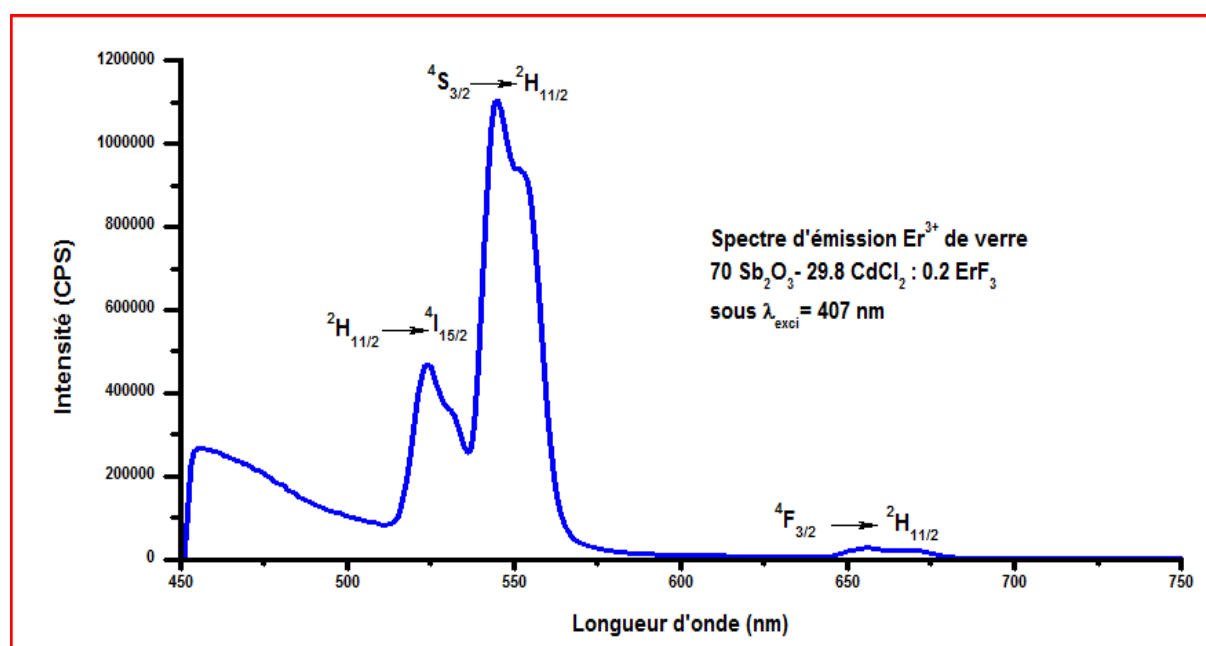
**Figure 5.17** : Spectre d'émission à température ambiante de  $\text{Ho}^{3+}$  sous  $\lambda_{\text{emi}} = 470 \text{ nm}$  du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{HoF}_3$

### V.5.9 Luminescence de l'Erbium trivalent $\text{Er}^{3+}$ :

L'erbium trivalent est très réputé en amplification optique dans les fibres en silice ; utilisées pour les télécommunications à longue distance (EDFA). Il présente le meilleur gain dans l'intervalle  $1520 \div 1565 \text{ nm}$  ; et la luminescence correspondante est de type  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  [80 – 83]. L'erbium trivalent émet dans le bleu ; le vert ; et le rouge pour plusieurs verres inorganiques [83].

#### V.5.9.1 Spectre d'émission du verre $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{ErF}_3$ :

L'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le binaire oxyde d'antimoine-chlorure de cadmium présente trois transitions émissives dans le visible (voir figure 5.18). Il s'agit de  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (524 nm) ;  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (544.74 nm) ;  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$  (655.45 nm). Ces transitions sont très proches de celles obtenues pour les verres  $50 \text{SiO}_2 - 50 \text{PbF}_2$  dopées erbium (différence  $\leq 1.7 \text{ nm}$ ) [84]. L'excitation mise en œuvre dans notre cas est de  $\lambda_{\text{exci}} = 407 \text{ nm}$  à température ambiante. Le rendement quantique de ces transitions dépend de la concentration de dopant qui doit être optimale afin d'éviter l'extinction par échange entre  $\text{Er}^{3+}$  voisins. Le degré de covalence de la liaison est un facteur décisif dans ce contexte : en fait, le rendement augmente lorsque le caractère covalent augmente ; ce dernier peut être évalué d'après la valeur de paramètre  $\Omega_2$  de Judd-Offeld. Les verres d'antimonite avec leur faible énergie de phonon favorisent un gain important en rendement quantique ; mais en même temps il faut bien contrôler le taux d'ions  $\text{OH}^-$ .

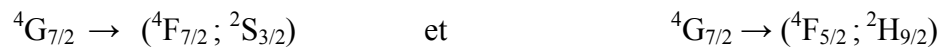


**Figure 5.18** : Spectre d'émission à température ambiante de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  sous  $\lambda_{\text{exci}} = 407 \text{ nm}$  du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{ErF}_3$

### V.6 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié la photoluminescence du verre  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8\text{CdCl}_2 : 0.2\text{LnF}_3$  tel que  $\text{Ln} = \{\text{Nd}^{3+}; \text{Sm}^{3+}; \text{Eu}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Dy}^{3+}; \text{Ho}^{3+}; \text{Er}^{3+}\}$ . Dans ce contexte les spectres d'émissions et d'excitations ont été analysés. A l'exception du Néodyme les spectres sont comparables à ceux rapportés par plusieurs auteurs pour des verres dopés en lanthanides. Le Néodyme est plutôt connu pour sa luminescence dans l'infrarouge moyen. Malheureusement, les limites de l'appareillage ne nous ont pas permis d'explorer ce domaine spectral.

Nous avons enregistré avec succès deux transitions radiatives dans le proche infrarouge :



Elles sont de type dipolaire électrique forcé. De notre point de vue l'apparition de ces deux transitions luminescentes pour le verre en question ; est due à sa faible énergie de phonon qui affecte notablement les transitions non radiatives. D'autre part son indice de réfraction élevé augmente la probabilité de transition radiative.

Nous nous proposons de faire des mesures de déclin de ces deux transitions afin de déterminer la durée de vie de l'état excité  ${}^4\text{G}_{7/2}$  et aussi de procéder à la détermination de leurs rendements quantiques.

Compte tenu des qualités optiques, de la bonne tenue mécanique et de la résistance chimique des verres d'antimonite ; on peut escompter diverses applications photoniques pour ces matériaux ; et en particulier la matrice prometteuse  $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 30\text{CdCl}_2$ .

## V.7 Bibliographie

- [1] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M.G. Brik, I.V. Kityk, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 335106 (11 pp.).
- [2] P. Nachimuthu, R. Jagannathan, J Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 387–392.
- [3] H. Lin, E.Y.-B. Pun, X. Wang, X. Liu, J. Alloys Compd. 390 (2005) 197–201.
- [4] B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M.Z. elechower, W. Ryba-Romanowski, J. Alloys. Compd. 403 (2005) 76–85.
- [5] V.V.R.K. Kumar, A.K. Bhatnagar, R. Jagannathan, J. Phys. D.: Appl. Phys. 34 (2001) 1563–1568.
- [6] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 3081–3086.
- [7] K. Pátek, in: J.G. Edwards (Ed.), Glass Lasers, Butterworth, England, 1970.
- [8] S. Tanabe, S. Ohyagi, N. Soga, T. Hanada, Phys. Rev. B 46 (1992) 3305–3310.
- [9] J. Lucas, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2 (1997) 405–411.
- [10] T. Som, B. Karmakar / Spectrochimica Acta Part A 79 (2011) 1766– 1782
- [11] J. Pisarska et al. / Journal of Molecular Structure 993 (2011) 160–166.
- [12] I. Vasilief ; thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon I (2003).
- [13] J. Michael Hollas./ *Spectroscopie*. Dunod, Paris (1998).
- [14] G. Liu and B. Jacquier. / *Electronic energy level structure. In Spectroscopic Properties Of Rare Earths In Optical Material*. chapitre 1, pages 1-50. Springer, (2005).
- [15] B. Walsh. / *Advances in Spectroscopy for Laser and Sensing*. part1, page 403-433; NATO Science Series (2006).
- [16] J.Garcia et al. / *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley et Sons, Ltd (2005).
- [17] K.A.Gschneider, Jr. et al. / *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths: optical spectroscopy*. Volume 37; p 2 – 58. North-Holland is an imprint of Elsevier (2007).
- [18] J. Le Person. Thèse de l'Université Rennes I (2004).
- [19] B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- [20] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys., 37 (1962) 511.
- [21] M.Gaft et al. / *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Chapter 5. Springer (2005).
- [22] D. Chen et al. / *Materials Science and Engineering B* 123 (2005) 1–6.
- [23] K.U. Kumar et al. / *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 702–708
- [24] Q. Nie et al. / *Spectrochimica Acta Part A* 70 (2008) 537–541
- [25] J.H. Choi et al. / *Journal of Luminescence* 114 (2005) 167–177

- [26] G.N. Hemantha Kumar et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 480 (2009) 208–215
- [27] T. Som, B. Karmakar / *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 383–389
- [28] V. Venkatramu et al. / *Optical Materials* 29 (2007) 1429–1439
- [29] R. Praveena et al. / *Physica B* 403 (2008) 3527–3534
- [30] K. Annapurna et al. / *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 429 – 436.
- [31] V.K. Rai, C.B. de Araujo / *Spectrochimica Acta Part A* 69 (2008) 509–512
- [32] H. Lin et al. / *Journal of Luminescence* 116 (2006) 139–144
- [33] T. Suhasini et al. / *Optical Materials* 31 (2009) 1167–1172
- [34] K.K. Mahato et al. / *Solid State Communications*, Vol. 108, No. 9, pp. 671–676, 1998
- [35] H. Lin et al. / *Journal of Luminescence* 116 (2006) 139–144
- [36] T. Som, B. Karmakar / *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1989–1996
- [37] C.K. Jayasankar, P. Babu, J. Alloys Compds. 307 (2000) 82.
- [38] A.S. Rao, Y.N. Ahammed, R.R. Reddy, T.V.R. Rao, *Opt. Mater.* 10 (1998) 245.
- [39] S.P. Sinha, *Spectrochim. Acta* 22 (1996) 57.
- [40] G. Ajith Kumar, P.R. Biju, C. Venugopal, N.V. Unnikrishan, *J. Non-Cryst. Solids* 221 (1997) 47.
- [41] C. Cascales et al. / *Optical Materials* 31 (2009) 1092–1095
- [42] T. Kushida / *Journal of Luminescence* 100 (2002) 73–88
- [43] R. Rolli et al. / *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 1227–1234
- [44] G. Vijaya Prakash, R. Jagannathan : *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 1799–1808
- [45] A.J. Silversmith et al. / *Journal of Luminescence* 94–95 (2001) 275–278
- [46] N. Wada, K. Kojima / *Journal of Luminescence* 126 (2007) 53–62
- [47] M. Nogami et al. / *Journal of Luminescence* 86 (2000) 117}123
- [48] W.J. Chung, J. Heo / *Journal of Luminescence* 99 (2002)73 –77
- [49] M. Nogami et al. / *J. of Luminescence* 78 (1998) 63 – 68.
- [50] A.J. Silversmith et al. / *Journal of Luminescence* 129 (2009) 1501–1504
- [51] K. Tonooka, O. Nishimura / *Journal of Luminescence* 87}89 (2000) 679}681
- [52] H. Zhong et al. / *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, No. 2, pp. 233–238, 1999
- [53] S. Rai, S. Hazarika / *Optical Materials* 30 (2008) 1343–1348
- [54] B.C. Jamalaiah et al. / *Physica B* 404 (2009) 2020–2024
- [55] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt / *Journal of Non-Crystalline Solids* 248 (1999) 247 - 252 .
- [56] S. Rai, S. Hazarika / *Optical Materials* 30 (2008) 1343–1348
- [57] MA Hongping et al. / *Journal of Rare Earths*, Vol. 26, No. 6, Dec. 2008, p. 928



- [58] G. Liu et B. Jacquier. / *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Chapter 4; Springer (2005).
- [59] J. Pisarska et al. / *Spectrochimica Acta Part A* 79 (2011) 705–707
- [60] D. Rajesh et al. / *Journal of Luminescence* 132 (2012) 841–849
- [61] J. Pisarska / *Optical Materials* 31 (2009) 1784–1786
- [62] Ch. Basavapoornima et al. / *Physica B* 404 (2009) 235–242
- [63] S. Liu et al. / *Optical Materials* 31 (2008) 47–50
- [64] R.L. Luck et al. / *Inorganica Chimica Acta* 317 (2001) 331–337
- [65] D. Zhao et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1294–1297
- [66] J. Pisarska et al. / *Chemical Physics Letters* 489 (2010) 198–201
- [67] R.T. Karunakaran et al. / *Journal of Luminescence* 130 (2010) 1067–1072
- [68] L. Nagli et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids* 217 (1997) 208–214
- [69] J. Pisarska et al. / *Journal of Molecular Structure* 993 (2011) 160–166
- [70] S.B. Rai et al. / *Spectrochimica Acta Part A* 59 (2003) 3221–3226
- [71] T. Schweizer et al. / *Infrared Physics & Technology* 40(1999)329–335
- [72] A.S. Gouveia-Neto et al. / *Journal of Luminescence* 110 (2004) 79–84
- [73] H. Gebavi et al. / *Journal of Luminescence* 132 (2012) 270–276
- [74] X.B. Chen et al. / *Physica B* 403 (2008) 3847–3852
- [75] A. Wnuk et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 341 (2002) 353–357
- [76] M.A.M. Gámez et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 473 (2009) 500–504
- [77] A.V. Kir'yanov et al. / *Journal of Luminescence* 111 (2005) 1–8
- [78] F. Lahoz et al. / *Optical Materials* 25 (2004) 209–213
- [79] G.A. Kumar et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 365 (2004) 117–120
- [80] K.ill Cho et al. / *Optical Materials* 28 (2006) 888–892
- [81] X. Li, W. Zhang / *Physica B* 403 (2008) 3286–3288
- [82] P. Subbalakshmi, N. Veeraiah / *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1027–1035
- [83] S. Shen, A. Jha / *Optical Materials* 25 (2004) 321–333
- [84] S. Xu, G. Wang, J. Zhang, S. Dai, J. Zhang, L. Hu, Z. Jiang, *J. Lumin.* 109 (2004) 187–19

## Conclusion générale

Au fil de cette dissertation nous avons mis l'accent sur l'étude des verres d'oxychlorures d'antimoine. Elle comporte les aspects d'exploration, de caractérisation et de mise en œuvre. Cette contribution s'inscrit dans le cadre de la synthèse de nouveaux systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine qui sont susceptibles de présenter une bonne résistance chimique, des propriétés mécaniques et des caractéristiques optiques spécifiques.

Le domaine vitreux et les températures caractéristiques des verres du système de base  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{CdCl}_2$  -  $\text{SrCl}_2$  ont été rapportés. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  et celles associées aux pics de cristallisations ( $T_x$  ;  $T_p$ ) sont cohérentes avec celles des verres d'antimonite présentés par Dubois. L'analyse EDS a montré que les compositions nominales et expérimentales sont suffisamment proches.

Des systèmes quaternaires ont été obtenus avec l'association des chlorures de  $\{\text{Li} ; \text{Na}\}$ ,  $\{\text{Ca} ; \text{Ba}\}$ ,  $\{\text{Zn}\}$  au ternaire de base. Par conséquent, les domaines vitreux ont été élargis. Cet élargissement est géré par le pouvoir polarisant d'antimonite. Les températures caractéristiques sont voisines de celles des verres multicomposants basés sur  $\text{TeO}_2$ . De même, la densité reste dans les limites observées pour les verres d'oxydes lourds (HMOG).

Le modèle que nous proposons pour les verres d'antimonite, consiste en une alternance des couches tétraédriques  $\text{SbO}_4$  avec des agrégats de chlorures. Cette hypothèse structurale explique l'évolution de plusieurs propriétés, notamment thermique (stabilité), thermomécanique (dilatation, viscosité), mécanique (modules élastiques). Les verres que nous avons étudiés transmettent depuis le visible jusqu'à l'infrarouge moyen, avec une indice de réfraction élevé proche de 2, et même supérieure pour les compositions riches en  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

L'analyse MAS NMR  $^{113}\text{Cd}$  indique que le cadmium est entouré principalement par les ions  $\text{Cl}^-$  avec la présence limitée d' $\text{O}^{2-}$ . Ce résultat, ne contredit pas l'hypothèse structurale énoncé ci-dessus, mais apporte de nouveaux éléments d'information.

Dans la perspective d'applications pratiques, la photoluminescence de verres  $70 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 29.8 \text{CdCl}_2 : 0.2 \text{LnF}_3$  a été étudiée pour diverses terres rares  $\text{Ln} = \{\text{Nd}^{3+} ; \text{Sm}^{3+} ; \text{Eu}^{3+} ; \text{Tb}^{3+} ; \text{Dy}^{3+} ; \text{Ho}^{3+} ; \text{Er}^{3+}\}$ . Dans ce contexte les spectres d'émissions et d'excitations ont été analysés. A l'exception du Néodyme les spectres sont comparables à ceux rapportés par différents auteurs pour des verres dopés en lanthanides. Le Néodyme est plutôt connu pour sa

luminescence dans l'infrarouge moyen. Nous avons enregistré avec succès deux transitions radiatives dans le proche infrarouge :



Elles sont de type dipolaire électrique forcé. De notre point de vue l'apparition de ces deux transitions luminescentes pour le verre en question est due, d'une part à sa faible énergie de phonon qui affecte notablement les transitions non radiatives et d'autre part à son indice de réfraction élevé qui augmente la probabilité de transition radiative.

Nous nous proposons pour une future étude de faire des mesures de déclin de ces deux transitions afin de déterminer la durée de vie de l'état excité  ${}^4G_{7/2}$  et aussi de procéder à la détermination de leurs rendements quantiques.

Compte tenu des qualités optiques, mécaniques et de résistance chimique des verres d'antimonite, on peut escompter diverses applications photoniques pour ces matériaux. En particulier les verres basés sur l'association 70  $Sb_2O_3$  – 30  $CdCl_2$  apparaît particulièrement prometteuse.

## ملخص

يتمحور هذا العمل حول التحضير و التحليل المخبري لنوع جديد من الزجاج يعرف بالجملة  $Sb_2O_3 - CdCl_2 - SrCl_2$  تم تحضير جمل رباعية و ذلك بتعويض جزء من المركب  $SrCl_2$  بالعناصر المنتمية للأعمدة IA ؛ IIA ؛ أما  $CdCl_2$  فاستبدل ب  $ZnCl_2$  المجالات الزجاجية ازدادت اتساعا ؛ و الأكثر استقرارا هي المركبات الزجاجية الغنية بالانتيموان . العديد من وسائل التحليل الفيزيائي و الكيميائي تم توضيفها . التغير في درجة الاستقرار و العديد من الخواص الميكانيكية و الحرارية ذات الفعل الميكانيكي؛ تم تليلها بواسطة نموذج بنيوي خاص بالمواد الزجاجية للانتيموان . هذا النموذج استعمل في التحليل الطيفي الخاص بالتجاوب المغناطيسي لنواة ذرة  $^{113}Cd$  . الدعامة الزجاجية  $Sb_2O_3 - CdCl_2$  زودت بكميات ضئيلة جدا من الانثينيدات الثلاثية التكافؤ قصد تسجيل أطيف التحريض و الانبعاث الضوئي .

**الكلمات المفتاحية :** زجاج الانتيموان - استقرار - خواص فيزيائية و كيميائية - الانثينيدات .

## Résumé

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux verres dans le système  $Sb_2O_3 - CdCl_2 - SrCl_2$ . Des systèmes quaternaires ont été obtenus en substituant partiellement  $SrCl_2$  par des éléments du groupe IA ; IIA et  $CdCl_2$  par  $ZnCl_2$ . Les domaines vitreux ont été élargis et la stabilité est plus grande pour les compositions riches en antimoine. Plusieurs techniques de caractérisations physico-chimiques ont été mises en œuvre. L'évolution de la stabilité et de certaines propriétés mécaniques et thermomécaniques a été interprétée sur la base d'un modèle structural spécifique au verre d'antimonite. Ce modèle a été utilisé pour l'analyse NMR MAS du  $^{113}Cd$ . La matrice  $Sb_2O_3 - CdCl_2$  a été dopée avec des lanthanides trivalents et plusieurs spectres d'excitations et d'émissions sont rapportés.

**Mots clés :** Verre d'antimonite ; Stabilité ; Propriétés physicochimiques ; Lanthanides.