



Université 20 août 1955-Skikda

N° d'ordre : D012117006D

Département de Génie Mécanique

Option : Mécanique des Matériaux et des surfaces

THESE DE DOCTORAT EN  
MATERIAUX

Présentée par :

***Djamel Yezli***

**ETUDE DES VERRES OXYHALOGENES A BASE  
D'ANTIMOINE ET DE TELLURE POUR APPLICATIONS  
OPTOELECTRONIQUES**

Soutenue le : 04 Juillet 2017

Composition du Jury :

M. Messaoud. Legouera	Professeur	Université .Skikda	Rapporteur
M. Amara. Otmani	Professeur	Université. Skikda	Président
M. Salem. Chabour	Professeur	Université. Annaba	Examineur
M. Said. Mechacht	MCA	Université. Annaba	Examineur
M. Abd Allah. Attaf	Professeur	Université. Biskra	Examineur

2017

## ***RESUME***

Le travail réalisé sur les verres d'oxydes à base d'antimoine, d'alcalins tels que  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{O}$ , et des halogénures d'argent tels que  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$  et  $\text{AgCl}$  ont permis la détermination des limites des domaines vitreux les plus intéressants représentés principalement par les systèmes Antimoine, bromure de zinc et lithium ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-Li}_2\text{O}$ ) ainsi que le système ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-AgI}$ ) qui donnent d'assez larges domaines vitreux. De nouveaux verres de chloroantimonite ont aussi été obtenus dans le système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ . Leurs propriétés thermiques, optiques et mécaniques ont été étudiées, avec l'augmentation de la concentration du chlorure d'argent au détriment de l'oxyde d'antimoine et de  $\text{PbCl}_2$ . Les résultats obtenus montrent une diminution de la masse volumique et du volume molaire avec l'augmentation d' $\text{AgCl}$  ainsi qu'une augmentation de ces derniers avec l'augmentation de  $\text{PbCl}_2$ .

Le même phénomène est observé pour la température de transition vitreuse. Concernant la stabilité thermique de ces systèmes, il apparaît que le système le plus stable est celui qui contenant 30% de  $\text{PbCl}_2$  et 20% d' $\text{AgCl}$ . Les indices de réfraction des verres étudiés ( $(70\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbCl}_2\text{-XAgCl}$ ) aux concentrations de 5%, 10% et 15% d' $\text{AgCl}$  dépassent 2, et augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration d' $\text{AgCl}$ .

L'étude de la dévitrification des systèmes binaires et ternaires a révélé qu'avec l'augmentation d' $\text{AgCl}$ , les énergies d'activation diminuent comparativement au binaire ( $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbCl}_2$ ) qui possède une grande valeur. Ceci suppose une stabilité accrue des systèmes contenant le chlorure d'argent.

Les verres les plus stables vis-à-vis de la dévitrification sont notamment représentés par les systèmes  $65\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbCl}_2\text{-}5\text{AgCl}$  et  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbCl}_2\text{-}10\text{AgCl}$ .

### Mots-Clés :

Verre d'antimoine - Synthèse chimique - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) - Propriétés mécaniques - Propriétés optiques - Dévitrification.

## ***ABSTRACT***

### ***« Study of oxyhalogenated antimony and tellurium glasses for Optoelectronic applications »***

The investigation carried out on oxide glasses based on antimony, alkalis such as Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and Li<sub>2</sub>O, and also on silver halides such as AgI, AgBr and AgCl led to the determination of the most important vitreous domains limits represented by the antimony, zinc bromide and lithium systems (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ZnBr<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O) as well as the system (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnBr<sub>2</sub>-AgI) that leads to fairly wide vitreous domains. New chloroantimonite were also obtained in the ternary system Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- PbCl<sub>2</sub>-AgCl. Their thermal, optical and mechanical properties have been measured, and it has been found that the concentration of the silver chloride increases to the detriment of the antimony oxide and PbCl<sub>2</sub>. The results obtained show a density and molar volume decrease along with the increase of AgCl. It also shows an increase of the latter with the increase of PbCl<sub>2</sub>.

The same phenomenon is observed for the vitreous transition temperature. However and as far as the thermal stability of these systems is concerned, the one integrating 30% of PbCl<sub>2</sub> and 20% of AgCl seems the most stable. The refractive indices of the investigated glasses (70-X)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 PbCl<sub>2</sub>-XAgCl) at 5%, 10% and 15% of AgCl concentrations exceeded 2, and moreover slightly increased with the increase in AgCl concentration.

The study of the devitrification of the binary and ternary systems revealed that, with the increase of AgCl, the binary's system activation energies decrease (70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30PbCl<sub>2</sub>). This leads to assume an increased stability of the systems containing the silver chloride.

With respect to devitrification, the most stable glasses are found to be represented by the systems 65Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30PbCl<sub>2</sub>-5AgCl and 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30PbCl<sub>2</sub>-10AgCl.

#### **Keywords:**

**Antimony glass- Chemical synthesis- Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Mechanical properties- Optical properties- Devitrification.**

## ملخص

قامت الدراسة ببحث يخص زجاجات وأكسيد على أساس الأنتيمون، القلوبات المتمثلة في ( $K_2O$  ،  $Na_2O$ ) وكذلك على هاليدات الفضة مثل ( $AgI$  ،  $AgBr$  و  $AgCl$ ) مما أدى الى تعريف الحدود الرئيسية للزجاجيات المتمثلة في نظم الأنتيمون وبروميد الزنك والليثيوم- ( $ZnBr_2$   $Sb_2O_3$ )- ( $Li_2O$ ) وكذلك نظام ( $Sb_2O_3$ - $ZnBr_2$ - $AgI$ ) مما أدى إلى مجالات زجاجية واسعة نسبيا. كما تم الحصول على الكلوروأنتمون الجديد في النظام الثلاثي- ( $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ ) ( $AgCl$ ) كما تم قياس خصائصها الحرارية والبصرية والميكانيكية مما أدى إلى العثور على أن تركيز كلوريد الفضة يرتفع على حساب أكسيد الأنتيمون و  $PbCl_2$ . كما أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها انخفاضا في الكثافة والحجم المولي جنبا إلى جنب مع زيادة ( $AgCl$ ). كما تبين ذلك زيادة هذه الأخيرة مع زيادة  $PbCl_2$ .

كما تم ملاحظة نفس الظاهرة بخصوص درجة حرارة التحول الزجاجي. أما فيما يخص الاستقرار الحراري لهذه الأنظمة، فاللذان أدمجا نسبة 30% من  $PbCl_2$  و 20% من  $AgCl$  أبديا أكثر ثابته. كما لوحظ أن معامل الانكسار للزجاج الذي أجريت عليه التجارب (أي  $(70-X)Sb_2O_3$ - $30PbCl_2$ - $XAgCl$ ) بنسبة 5% ، 10% و 15% تجاوز 2 وارتفع أكثر ولكن بصفة طفيفة مع زيادة في تركيز زيادة طفيفة في تركيز ( $AgCl$ ).

وفيما يتعلق بدراسة لاتزجيج الأنظمة الثنائية والثلاثية فإنها كشفت أن زيادة ( $AgCl$ ) يؤدي إلى انخفاض في طاقات تفعيل النظم الثنائية ( $70Sb_2O_3$ - $30PbCl_2$ ) وهذا يؤدي حتما إلى افتراض ارتفاع استقرار النظم التي تحتوي على كلوريد الفضة.

أخيرا وبالنسبة إلى اللاتزجيج، فإن معظم العدسات التي أظهرت ثباتا متمثلة في أنظمة-  $65Sb_2O_3$ - $30PbCl_2$  و  $10AgCl$  و  $60Sb_2O_3$ - $30PbCl_2$ - $5AgCl$ .

---

## *Remerciements*

---

### *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Matériaux Photoniques de Rennes, dirigé par le professeur *Marcel Poulain*.

Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli dans son laboratoire durant tous mes stages et lui témoigne toute ma gratitude pour son aide, sa disponibilité, sa gentillesse et surtout son sens de l'humour.

Je remercie *Messaoud Legouera*, Directeur de thèse, qui sans lui ce travail n'aurait pas vu le jour pour son aide précieuse, sa gentillesse et surtout sa patience.

Je remercie *Rochdi El Abdi* Professeur à l'Université de Rennes1 et

*Vincent Burgaud* Ingénieur de labo pour *les mesures* faites dans leur laboratoire de mécanique & Verres.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à : *Abdallah Attaf* Professeur à l'Université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

*Salem Chabour* Professeur à l'Université d'Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

*Amara Atmani* Professeur à l'Université de Skikda, pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

*Saïd Mechachti* Maître de Conférences « A » à l'Université d'Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Enfin je témoigne toute ma sympathie à l'équipe du Laboratoire « Verres et Céramiques » pour leur aide et leur gentillesse.

---

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I

<p>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES VERRES</p>
--

**I. 1 Généralités sur les solides non cristallins et les verres ..... 5**

    I.1.1 Formation de verre à partir d'une phase liquide..... 5

    I.1.2 Formation de verre à partir d'une phase gazeuse..... .6

        I.1.2.1 Dépôts non réactifs..... 6

        I.1.2.2 Dépôts réactifs ..... 7

    I.1.3 Formation de verre à partir d'une phase solide ..... 8

    I.1.4 Définition d'un verre..... 8

**I.2 Familles de verres ..... 8**

    I.2.1 Verres d'oxydes..... 8

    I.2.2 Verres métalliques.....10

    I.2.3 Verres d'halogénures..... 11

    I.2.4 Verres de chalcogénures..... 11

**I.3 Structures et conditions de vitrification..... 11**

    I.3.1 Structure selon Zachariasen..... 11

---

## *TABLE DES MATIERES*

---

I.3.1.1. Approches structurales.....	12
I.3.1.2 Corrélation entre l'aptitude à la vitrification et le type de liaison .....	14
I.3.1.3 Corrélation entre l'aptitude à la vitrification et La force de liaison.....	16
I.3.1.4 Approches cinétiques.....	17
I.3.1.4.1 Mécanisme de cristallisation.....	17
I.3.1.4.2 Croissance cristalline.....	18
I.3.1.4.3 Critères cinétiques .....	19
<b>I.4 <u>Aspects thermodynamiques de la vitrification</u></b> .....	20
I.4.1 Définition de la transition vitreuse (Tg).....	20
I.4.2 Détermination expérimentale de la (Tg).....	21
I.4.3 Différents critères d'évaluation de la stabilité.....	23
<b>I.5 <u>Structure des variétés Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u></b> .....	24
<b>I.6. <u>Les verres de tellurites</u></b> .....	25
I.6.1 Introduction.....	25
I.6.2 Propriétés physiques et données.....	25
I.6.1.1 Introduction aux verres de tellurites.....	25
I.6.1.1.1 Structure cristalline et propriétés générales de l'oxyde de tellure .....	25
I.6.1.1.2 Analyse de structure tridimensionnelle .....	26
I.6.1.1.3 Caractéristiques structurales des polymorphes du dioxyde de tellure	27
I.6.2 Structures des variétés du dioxyde de Tellure.....	28
I.6.2.1 La variété TeO <sub>2</sub> -α.....	28
I.6.2.2 La variété TeO <sub>2</sub> -β.....	30
I.6.2.3 La variété TeO <sub>2</sub> -γ.....	32
I.6.2.4 La variété TeO <sub>2</sub> -δ.....	34
I.6.2.5. Les composés tellurites.....	35

---

I.6.3 Matrice tellurite.....	36
I.6.3.1 Synthèse et caractrisation des systèmes vitreux à base de tellure.....	36
I.6.3.1.1 Système : (1-X) TeO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .....	36
I.6.3.1.1.1 Masse volumique.....	37
I.6.3.1.1.2 Analyse thermique différentielle .....	37
I.6.3.1.1.3 Mesure de l'indice de réfraction linéaire... ..	37
I.6.3.1.2 Système : TeO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> .....	37
<b><u>Bibliographique</u></b> .....	39

**Chapitre II**

<b>EXPLORATION ET SYNTHÈSE DE NOUVELLES MATRICES VITREUSES A BASE D'OXYDE D'ANTIMOINE</b>
---

<b>I. <u>INTRODUCTION</u></b> .....	43
<b>II. <u>GENERALITES</u></b> .....	43
II.1. Historique.....	43
<b>III. <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u></b> .....	44
III. 1. Produits de départ.....	44
III. 2.Choix des creusets.....	45
III. 3. Synthèse des verres.....	45
<b>IV. <u>RESULTATS ET DISCUSSIONS</u></b> .....	48
IV. 1. Systèmes vitreux.....	48

---

## TABLE DES MATIERES

IV. 1.1. Systèmes binaires à base de $Sb_2O_3-PbCl_2$ et $Sb_2O_3-ZnBr_2$ .....	48
IV.1.2 Systèmes ternaires à base de $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$ et $Sb_2O_3-ZnBr_2-AgI$ et aux métaux alcalins ( $Na_2O, K_2O, Li_2O$ ).....	49
<b>V. CONCLUSION</b> .....	55
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	55

### CHAPITRE.III

<b>CARACTERISATION DES PROPRIETES DES VERRES A BASE D'ANTIMOINE DES SYSTEMES : <math>Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl</math></b>
---

<b>I. INTRODUCTION</b> .....	57
<b>II. Propriétés des matériaux utilisés</b> .....	57
<b>III. TECHNIQUES UTILISEES</b> .....	57
III.1 Analyse thermique: (DSC) et principe d'analyse.....	57
III.2 Analyse physique : mode et principe de détermination de lamasse volumique.....	61
III.3 Caractérisation mécanique .....	63
III.3.1 micro dureté.....	63
III.3.2 modules d'élasticité.....	64
III.4 Analyse optique.....	68
III.4.1 Indice de réfraction par la technique optique (M Line).....	68
III.4.2 Transmission optique (UV).....	70
III.4.3 Transmission optique (IR).....	71
<b>IV. ETUDE DES SYSTEMES</b> .....	72
IV.1 Diagramme ternaire $Sb_2O_3-PbCl_2-AgCl$ .....	72

## TABLE DES MATIERES

---

IV.1.1 PROPRIETES PHYSIQUES.....	72
IV.1.1.1 Masse volumique et volume molaire.....	72
IV.1.2 Discussion.....	77
IV.2 PROPRIETES MECANIQUES.....	78
IV.2.1 Modules d'élasticité .....	78
IV.2.2 Micro dureté Vickers .....	79
IV.2.3 Discussion .....	84
IV.2.4 Ecaillage.....	85
IV.3 PROPRIETES THERMIQUES.....	87
IV.3.1 Température de transition vitreuse et stabilité thermique.....	91
IV.3.2 Discussion.....	92
IV.4 PROPRIETES OPTIQUES.....	92
IV.4.1 Indice de réfraction.....	92
IV.4.2 Transmission UV-VIS.....	93
IV.4.3 Transmission IR.....	94
<b><u>V. CONCLUSION</u></b> .....	95
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....	96

### CHAPITRE. IV

<b>ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEVITRIFICATION</b>
---

<b>I. <u>INTRODUCTION</u></b> .....	97
<b>II. <u>RAPPELS THEORIQUES</u></b> .....	97
II.1 Equation de Kolmogorov-Avrami .....	97

---

---

**TABLE DES MATIERES**

---

II.2 Bases théoriques de la cristallisation.....	100
II.2.1 Croissance contrôlée par l'interface .....	101
II.2.2 Croissance contrôlée par la diffusion.....	103
II.3 Nucléation.....	104
<b>III. <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u></b> .....	<b>105</b>
III.1 Détermination des paramètres cinétiques.....	106
III.1.1 Étude non isotherme.....	106
III.1.1.1 Étude non isotherme du système :Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbCl <sub>2</sub> -AgCl.....	110
III. 1.1.2 Détermination des températures caractéristique.....	110
III.1.1.3 Détermination de l'indice d'Avrami.....	112
III .1.1.4 Détermination de l'énergie d'activation.....	116
III.2 Discussion .....	124
III.3 Observation sur le MEB.....	125
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b> .....	<b>132</b>
<b><u>Bibliographie</u></b> .....	<b>133</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>136</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>141</b>
<b>Liste des symboles</b> .....	<b>144</b>

---

## *TABLE DES MATIERES*

---

---

## INTRODUCTION GENERALE

Le verre est un matériau qui fut découvert dès l'antiquité par les Egyptiens 3000 ans avant Jésus Christ, ils l'utilisèrent tout d'abord à des fins décoratives et ensuite dans d'autres domaines. Grâce à ses qualités : résistance mécanique, transparence à la lumière visible et stabilité chimique. Le progrès scientifique et les exigences actuelles d'utilisation, le verre a pris une place prépondérante dès le vingtième siècle parmi les autres matériaux pour des applications plus spécifiques à savoir dans les domaines de hautes technologies (télécommunication, médecine etc. ...) sous forme de fibres optiques ou encore dans un autre contexte, des propriétés des verres dopés sont exploités dans le domaine des lasers. Les progrès technologiques ont été accompagnés par une meilleure connaissance physicochimique du verre, ce qui a eu comme effet la production de nouveaux verres, ceci a introduit la méthode scientifique. En Grande Bretagne le département de la technologie verrière de l'université de Sheffield dirigé par Turner a mis au point dès (1920) les mesures systématiques des propriétés physiques des verres. Les travaux de Tamman (1930) sont orientés vers la compréhension générale de l'état vitreux. Les approches étaient d'abord phénoménologiques et se sont étendus vers les études structurales [1].

Les verres d'oxydes métalliques lourds qui portent l'abréviation (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) forment une grande famille de verres qui, spécifiquement, sont libres de vitrificateurs classiques tels que les oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{BeO}$  [2]. Quoique cette définition nous mène à une plus grande famille HMOG basée sur le  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ [2],  $\text{WO}_3$ [4] ,  $\text{MoO}_3$ [3,5] ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ [3,6] ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ [7] ,  $\text{TeO}_2$ [8,10] et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ [11,16] . Leur comparaison avec les verres d'oxydes classiques nous montrent les caractéristiques générales des HMOG : une basse température de fusion, une faible énergie de phonons, un large intervalle de transmission dans l'infrarouge(IR), un indice de réfraction assez élevé et une grande non linéarité optique[9,2,18] . Les verres d'antimonites basés sur  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ont fait l'objet de nombreuses études, principalement les antimonites alcalins [11,19]. De nombreux travaux ont été consacrés aux verres d'oxyhalogénure. Les verres d'antimonites présentent de grandes similitudes avec les verres de tellurites qui ont été largement étudiés. Des chlorures et halogénures métalliques peuvent être intégrés dans les HMOG pour constituer une sous-famille très large [20]. Malheureusement, les verres contenant des halogénures présentent généralement des propriétés mécaniques et une stabilité thermique plus faible que les verres d'oxyde. Ces derniers présentent donc un avantage réel à cet égard.

Mais les verres d'oxydes classiques (borates, silicates, phosphates) ont une énergie de phonon assez grande qui limite les rendements d'émission de certaines transitions de terres rares [21]. C'est ce qui a stimulé les études et le développement de verres d'oxydes lourds dopés avec des terres rares, en particulier les antimonites [22,25]. D'un autre côté l'étude des verres d'oxychlorures dans les systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{CdCl}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2 - \text{CdCl}_2 + 0.5\text{ZnCl}_2$  réalisée par Iezid et al [26], ont démontré que le Cadmium possède une certaine aptitude à former du verre tandis que le  $\text{ZnCl}_2$  accroît le domaine vitreux. L'influence des ions de tungstène sur les propriétés physiques du verre a été étudiée par Krishna et Rao [27] qui ont incorporé de l'oxyde de tungstène dans le système  $\text{ZnO} - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{O}_3$  ce qui conduit à un fort degré de déformation dans le réseau vitreux. Les verres binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2$  présentent une bonne résistance à la dévitrification [12]

Ce qui nous a incité à étudier le système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{AgCl}$  qui à notre connaissance n'a pas été abordé jusqu'à maintenant et voir l'influence de  $\text{AgCl}$  sur les propriétés physiques, thermiques, optiques, mécaniques et sur le phénomène de dévitrification. Le travail de thèse comporte quatre chapitres :

Le chapitre I. consacré aux divers problèmes de la vitrification qui nécessite la connaissance des concepts de physicochimie, thermodynamiques et de formation de la structure désordonnée.

Le chapitre II. Dans ce chapitre on a essayé d'explorer, de rechercher et de synthétiser de nouvelles matrices vitreuses à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et des halogénures de métaux lourds et notamment le  $\text{ZnBr}_2$  et les éléments alcalino-terreux.

Le chapitre III. Est consacré à l'étude des propriétés physiques, thermiques, optiques et mécaniques des matrices synthétisées, qui nous ont paru intéressantes du moins de point de vue vitrification ; le système retenu :  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{AgCl}$ .

Le chapitre IV. Nous avons étudié le phénomène de dévitrification et de stabilité des systèmes retenus dans le chapitre III.

## Références bibliographie

- [1] J.Zarzycki, ““ Les Verres et l’Etat Vitreux ”, Edition Masson (Paris), (1982).
- [2] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315–2326.
- [3] R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* 180(1994) 58–65.
- [4] B. Aitken, M. Djeneke, Tungstate, molybdate, vanadate base glass, US patent No. 376,399B (2002).
- [5] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, *J. Optoelectron. Adv.Mater.* 11 (2009) 34–40.
- [6] G.D. Khattak, N. Tabet, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* 136 (2004) 257–264.
- [7] W.H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 121–125.
- [8] R. El Mallawany, *Tellurite Glass Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2002.
- [9] J.S. Wang, E.E. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187–203.
- [10] C.J. Hill, A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1372–1376.
- [11] A. Winter, *Verres Refract.* 36 (1982) 353–356.
- [12] B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mater. Res. Bull.* 19 (10) (1984) 1317–1323.
- [13] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non- Cryst. Solids* 284 (2001) 110–116.
- [14] G. Poirier, M.A. Poulain, M.J. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 117–122.
- [15] B.V. Raghavaiah, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1153–1164.
- [16] M.T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp.* 1 (2009) 339–342.
- [17] K. Nassau, D.L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 486–491.
- [18] R.E. d’Araujo, C.B. d’Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4694–4696.
- [19] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003)-2307–2312.
- [20] M.A. Poulain, M. Matecki, J.L. Mouric, M.J. Poulain, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 631– 36.
- [21] X. Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7504–7507.
- [22] J. Jakuti, L. Gomes, C.T. Amancio, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, N.U. Wetter,

Opt. Mater. 33 (2010) 107–111.

- [23] K. Li, H. Fan, G. Zhang, G. Bai, S. Fan, J. Zhang, L. Hu, J. Alloys Compd. 509 (2011) 3070–3073.
- [24] X.P. Jiang, Z.M. Yang, T. Liu, S.H. Xu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 103–113.
- [25] R. Xu, Y. Tian, M. Wang, L. Hu, J. Zhang, Opt. Mater. 33 (2011) 299–302.
- [26] M. Lezid, M. Legouera, F. Goumeidane, M. Poulain, V. Nazabal, R. Lebullenger, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2984–2988.
- [27] S.B.M. Krishna, D.K. Rao, J. Alloys Compd. 509 (2011) 7373–7380.

## **.I. Généralités sur les solides non cristallins et les verres**

Le verre se présente comme un solide, il apparaît homogène et continu. Sur le plan thermodynamique, il est dans un état métastable, l'état d'énergie minimale étant l'état cristallisé. Ceci ne suffit pas à le caractériser car bien des composés existent à température ambiante sous une forme cristallisée métastable. Il est amorphe aux rayons X, tout comme le liquide à partir duquel il est obtenu par refroidissement rapide. D'où la première définition du verre : c'est un solide amorphe dont l'arrangement atomique présente un ordre à courte distance et un désordre à longue distance, mais tous les amorphes ne sont pas des verres. A une certaine température, un verre passe continument et de façon réversible de l'état solide rigide à l'état liquide. D'où la seconde définition qui réserve la dénomination de verre aux solides qui présentent une telle transition.

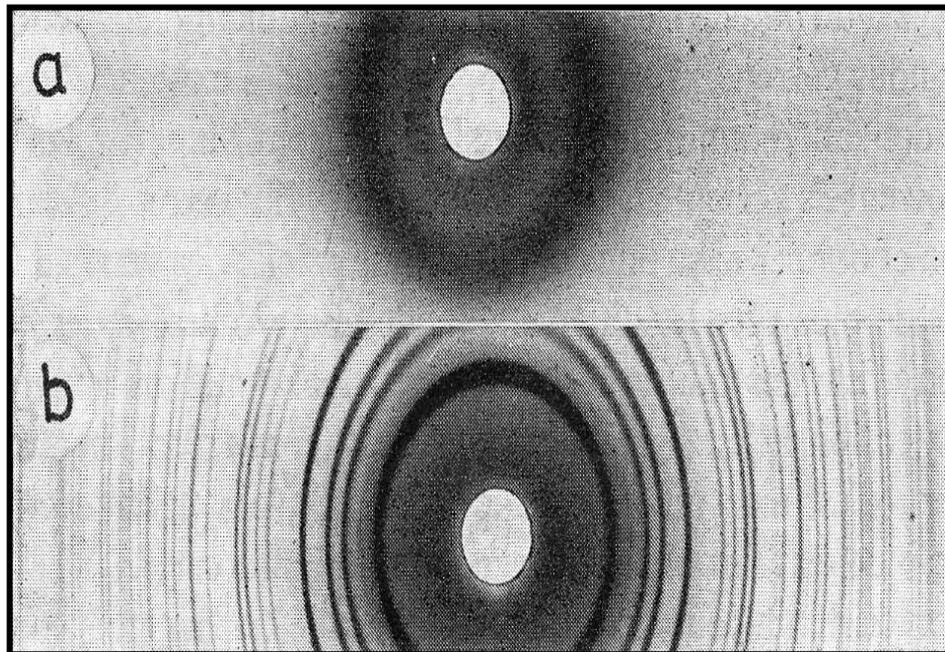
Il faut maintenant expliquer pourquoi certains liquides -pas tous- donnent du verre au refroidissement, et quelles sont les relations entre la composition chimique du verre, sa structure et ses propriétés physiques. On admet que la structure du verre est la même que celle du liquide à partir duquel il a été obtenu. Le verre serait en quelque sorte un liquide figé. Ceci constitue d'ailleurs l'une des premières définitions du verre qui ne s'appuie ni sur la cristallographie, ni sur la relaxation structurale. L'ennui, c'est que l'on ne connaît pas très bien la structure des liquides. La connaissance de l'état liquide permettrait certainement de mieux comprendre le verre. Mais, paradoxalement, c'est peut-être la science du verre qui permettra de percer les secrets du liquide.

Cet article propose une description du verre, tant à l'état liquide que solide, qui rend compte de l'ensemble de ses propriétés physiques et répond à certaines questions restées en suspens. Il existe essentiellement trois modes d'obtention de ce désordre en le (bloquant) à partir de la phase liquide, en profitant du désordre de la phase gazeuse ou en désorganisant une phase cristalline [1].

### **I.1.1 Formation de verre à partir d'une phase liquide**

La plupart des éléments et des composés minéraux portés à fusion forment des liquides à faible viscosité de l'ordre de quelques centipoises. Lors du refroidissement, de tels liquides cristallisent au passage de la température de solidification même à grande vitesse de refroidissement ; cependant il existe certaines substances qui en fondant donnent des liquides à grande viscosité de l'ordre  $10^5$  à  $10^7$  poises. Un tel liquide s'il est maintenu légèrement en dessous de son point de fusion, aura tendance à cristalliser lentement.

La phase cristalline étant au point de vue thermodynamique plus stable que le liquide surfondu [2]. Si cependant on refroidi progressivement en partant d'une température située au dessus du point de fusion, la cristallisation pourra ou non se produire suivant la vitesse de refroidissement. Pour une vitesse lente le liquide pourra encore cristalliser partiellement, mais si celle-ci est suffisamment élevée, la cristallisation pourra être totalement évitée. Autrement dit on est en présence d'un liquide figé c'est-à-dire qu'il y a eu formation de verre. Toutefois le passage de l'état liquide à l'état vitreux nous conduit tout de même à des structures très voisines ceci est confirmé par la diffraction des rayons X : Fig. I.1.



**Figure. I.1** Spectre de diffraction des rayons X d'un verre et d'une phase cristalline  
a) silice vitreuse ; b) cristobalite  $\alpha$  [2]

## I.1.2 Formation de verre à partir d'une phase gazeuse

### I.1.2.1 Dépôts non réactifs :

La formation d'une structure désordonnée peut être obtenue par condensation d'une vapeur sur une paroi à température suffisamment basse sous forme de couche mince.

**a) Évaporation sous vide.**

Le processus consiste à faire chauffer un solide dans une enceinte sous un vide de  $10^{-4}$  à  $10^{-7}$  torr. La vapeur formée vient se condenser sur les parois d'un support refroidi. Le chauffage étant assuré par effet Joule ou par bombardement électronique [3].

**b) Pulvérisation cathodique.**

Le matériau à déposer constitue la cathode et le support l'anode récupérant les particules éjectées par bombardement électronique d'ions positifs formés dans l'atmosphère résiduelle de  $10^{-2}$  à  $10^{-5}$  torr.

**c) Implantation ionique.**

Le bombardement par des ions positifs a été utilisé pour injecter des ions d'oxygène ou d'azote dans la surface du silicium [4]

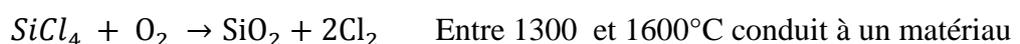
**I.1.2.2 Dépôts réactifs :**

En introduisant une énergie suffisante (thermique ou électrique), on initie une réaction chimique qui conduit au dépôt d'une phase vitreuse.

**a)** Dépôt chimique à partir d'une vapeur procédé (C.V.D). Ce procédé très utilisé consiste à provoquer une réaction chimique hétérogène entre les vapeurs d'halogénure ou d'un composé organométallique et l'oxygène au voisinage d'un substrat. Par exemple :  $\text{SiH}_4\text{-PH}_3$  et  $\text{O}_2$  déposera au contacte d'une paroi chaude une couche mince de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  [5, 6,7].

**b)** Pulvérisation réactive : une autre méthode qui consiste à introduire un gaz approprié dans une enceinte. Si le gaz comprend de l' $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$  la couche mince formée sera constituée d'oxyde ou de nitrure du métal vaporisé.

**c)** Dépôts massifs : l'oxydation homogène de mélanges de vapeur d'halogénures est actuellement la méthode la plus utilisée pour l'obtention des pièces massives de verres ultra-purs de haute qualité par ex : la réaction :



qui peut être converti en verre massif par frittage visqueux [8].

L'oxydation de  $\text{SiCl}_4$  par  $\text{O}_2$  dans une torche oxydrique peut conduire au dépôt de la silice massive [9]

### I.1.3 Formation de verre à partir d'une phase solide

Au cours des différents traitements mécaniques notamment le broyage prolongé des matériaux cristallins peut provoquer une désorganisation du cristal pour aboutir à une structure amorphe. Des effets similaires peuvent être obtenus par des ondes de choc suffisamment grandes. Les premiers verres obtenus par effet de choc dans le laboratoire ont nécessité une grande pression de 350Kbar. [10].

### I.1.4 Définition d'un verre

On peut définir le verre de deux manières :

1) Définition opérationnelle :

« Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé »

2) Définition structurale :

« Le verre est un solide non cristallin » selon cette voie les termes « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes donc la définition englobe tous les produits obtenus par les méthodes précédemment décrites.

Dans ces conditions on adopte la définition suivante d'un verre :

« Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » et l'état physique correspondant est appelé état vitreux.

## I.2 Familles de verres

### I.2.1 Verres d'oxydes

a) Verres à un composant (formateur de réseau).

**\*SiO<sub>2</sub>** La silice est le formateur de verre par excellence, la silice vitreuse appelée aussi improprement le « quartz fondu » est un verre type dont la structure à base de tétraèdres (SiO<sub>4</sub>) formant un réseau tridimensionnel désordonné. Ce verre est d'une grande importance technique du fait de ses excellentes caractéristiques, grande résistance chimique (sauf HF), son faible coefficient de dilatation qui est de  $0.5 \cdot 10^{-6}$  qui lui confère une bonne tenue au choc thermique, et une bonne transparence dans l'ultraviolet. Ses propriétés optiques dépendent des impuretés.

\***B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** L'anhydride Borique est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. La structure de base est l'unité triangulaire. Il n'est jamais utilisé seul à cause de sa forte hygroscopicité, mais entre dans de nombreuses compositions de verres industriels.

\***P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** L'anhydride phosphorique montre une aptitude facile à la vitrification au refroidissement. Sa structure est basée de tétraèdres (PO<sub>4</sub>) distordus, et l'une de ses quatre liaisons est double. Il ne peut être utilisé seul à cause de sa très grande hygroscopicité.

\***GeO<sub>2</sub>** Forme un verre iso structural de la silice à base de tétraèdres (GeO<sub>4</sub>).

### b) Verres à plusieurs formateurs.

Des verres binaires SiO<sub>2</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; SiO<sub>2</sub> - GeO<sub>2</sub> ; SiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; SiO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub> ont été préparés soit par fusion directe soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants [11]. Certains verres de la série SiO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub> ont un coefficient de dilatation presque nul, ils trouvent leur application dans la confection des miroirs de télescopes.

### c) Verres formés par plusieurs formateurs avec d'autres oxydes.

Ce groupe suivant le ou les formateurs principaux : donc on parlera de verres de silicates, Borates, Germanates, Borosilicates, Boroaluminates, etc. D'une manière qualitative on peut assigner aux différents oxydes les influences sur les propriétés des verres suivantes :

- **Oxydes formateurs de réseau**

\* **SiO<sub>2</sub>** diminue le coefficient de dilatation thermique (donc améliore la résistance au choc thermique) , augmente la température d'élaboration et améliore la tenue mécanique.

\* **B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (< 15%), il diminue le coefficient de dilatation thermique, il diminue la viscosité aux températures élevées et améliore la résistance à l'abrasion.

\* **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** Augmente la transparence dans l'ultraviolet, abaisse celle de l'infrarouge et il diminue la résistance chimique des verres.

- **Oxydes modificateurs de réseau**

Ces oxydes sont utilisés pour dépolymériser les réseaux des oxydes formateurs et pour diminuer la température d'élaboration élevée de la silice (1600°C).

\* Na<sub>2</sub>O est le plus employé, son adjonction permet la diminution de la viscosité, augmente le coefficient de dilatation, la conductivité électrique et diminue la résistance chimique. Les verres SiO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>O sont solubles dans l'eau.

\* Li<sub>2</sub>O c'est le plus actif, il augmente l'aptitude à la dévitrification en diminuant la viscosité.

\* K<sub>2</sub>O qui agit sur la viscosité en « allongeant » les verres.

- **Oxydes intermédiaires**

\* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> « allonge » le verre c'est à dire augmente l'intervalle de travail, améliore la résistance chimique et mécanique.

\* ZnO augmente la dureté des verres.

\* CdO à forte teneur 30 à 60% entre dans la composition des verres protecteurs contre les neutrons thermiques.

\* PbO augmente l'indice de réfraction à forte teneur (40- 80%) il entre dans la composition des verres protecteurs contre les rayons X, il diminue la Tg.

\* TiO<sub>2</sub> augmente l'indice de réfraction et améliore la résistance aux acides.

\* ZrO<sub>2</sub> agit comme TiO<sub>2</sub> et favorise la dévitrification.

### I.2.2 Verres métalliques

Ils peuvent être classés en deux types principaux :

a) Alliage métal-métalloïde.

(M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>)<sub>80</sub> (m<sub>1</sub>m<sub>2</sub>....)<sub>20</sub> ou M<sub>i</sub> est métal de transition : Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et m<sub>i</sub> un métalloïde Si, Ge, P, C, B, le rapport 80/20 est approximatif.

b) Alliage métal-métal du type :

Mg<sub>65</sub> - Cu<sub>35</sub> ; Au<sub>55</sub> - Cu<sub>45</sub> ; Sn<sub>90</sub> - Cu<sub>10</sub> ; Zn<sub>72</sub> - Co<sub>28</sub> ; Zr<sub>50</sub> - Cu<sub>50</sub> ; Ni<sub>60</sub> - Nb<sub>40</sub>.

Ces verres, obtenus par trempe ultra rapide d'alliages liquides constituaient il y a quelques années une curiosité scientifique. Aujourd'hui ils sont fabriqués par certaines firmes, leur structure [12] est essentiellement du type désordonné, ils ont des propriétés mécaniques très intéressantes [13] leur résistance est plus élevée que celle phases parentes cristallisées, la haute résistance à l'abrasion [14] due à l'absence de dislocations et de joints de grains. L'inconvénient majeur de ces verres réside dans leur limite d'utilisation, ils ne peuvent être obtenus que sous forme de fils ou de rubans.

### **I.2.3 Verres d'halogénures**

Le fluorure de Béryllium  $\text{BeF}_2$  est un formateur de verre isostructural affaibli possède un réseau formé de tétraèdres  $\text{BeF}_4$ . Le verre  $\text{BeF}_2$  et les fluorobéryllates isostructuraux de silicates n'ont eu jusqu'à présent qu'un intérêt théorique [15,16]. Les verres fluorozirconates [17] ont des propriétés optiques très intéressantes.

Les verres de série HF-RF ou R est un élément de valence 2 ou 3 n'ont qu'un intérêt théorique [18]. Des verres mixtes oxy-fluorés tels que les fluoroborates et fluorophosphates ont été également préparés pour leurs propriétés optiques.

### **I.2.4 Verres de chalcogénures**

Les verres de ce groupe sont basés sur les éléments du sixième groupe (VI), (S, Se, Te) peuvent être associés aux éléments du cinquième groupe (V), (Si, Ge) [19,20]. Ces verres sont très intéressants pour leur transmission dans l'infrarouge.

## **I.3 Structures et conditions de vitrification**

### **I.3.1 Structure selon Zachariasen**

De nombreux essais ont été faits pour expliquer le processus de formation ou pas de verres ; ces derniers sont classés selon deux considérations, l'une structurale et forces de liaison et l'autre cinétique. Historiquement, les approches structurales ont été les premières à être développées et ont donné naissance aux divers critères de vitrification.

### I.3.1.1. Approches structurales

Vu la grande diversité des substances qui sont susceptibles de former des verres, il est difficile de trouver des critères aux différents cas. Zachariasen, Goldschmidt, Sun... se sont penchés sur les verres d'oxydes vus leur importance pratique.

- a) **Critère de Goldschmidt** : Ce dernier en 1926 s'est intéressé aux conditions de vitrification des oxydes simples du type :  $A_m O_n$  [21] et cru que le critère pouvait être le rapport  $r_c / r_o$  des rayons ioniques du cation et de l'oxygène ; pour les oxydes susceptibles de former des verres, le rapport doit être compris entre 0,2 et 0,4. Or d'après les considérations classiques de la cristallographie pour des structures ioniques ce rapport est en relation directe avec le nombre de coordination du cation central, l'intervalle proposé implique une coordination tétraédrique. Voir tableau : **I.1**

- b) **Tableau I.1 Relation entre nombre de coordination et rapport des rayons ioniques du cation et de l'anion d'après [29]**

structure	triangle	tétraèdre	octaèdre	hexaèdre
$N_c$	3	4	6	8
$r_c / r_a$	0.155 0.225	0.225 0.414	0.414 0.645	0.645 0.732

- b) **règles de Zachariasen**

Un examen plus complet de différents cas montre que le critère de Goldschmidt est insuffisant : l'oxyde de BeO par exemple, qui pourtant satisfait au critère étant impossible à vitrifier. Zachariasen [22] a repris le problème et par un raisonnement empirique, a établi un ensemble de règles qui ont eu un retentissement considérable sur la recherche verrière. Son analyse était fondée sur la considération suivante :

- a) les forces de liaisons interatomiques dans le verre et dans le cristal doivent être semblable, étant donné les propriétés mécaniques voisines des deux types de solides.
- b) comme les cristaux, les verres doivent être formés par un "réseau" tridimensionnel étendu, mais le caractère diffus des spectres de diffraction X montre que ce réseau n'est

pas symétrique et périodique comme dans les cristaux, c'est à dire qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance.

Le désordre du réseau introduirait une distribution des forces de liaison ; leur rupture progressive au chauffage expliquerait la décroissance graduelle de la viscosité. Le désordre expliquerait de plus un contenu énergétique supérieur à celui du cristal.

Zachariasen a montré qu'un oxyde formant un verre devrait satisfaire à l'ensemble des règles suivantes :

1. - le nombre d'oxygènes entourant l'atome cation doit être petit,
- 2.- aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cation A.
- 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'autres polyèdres.

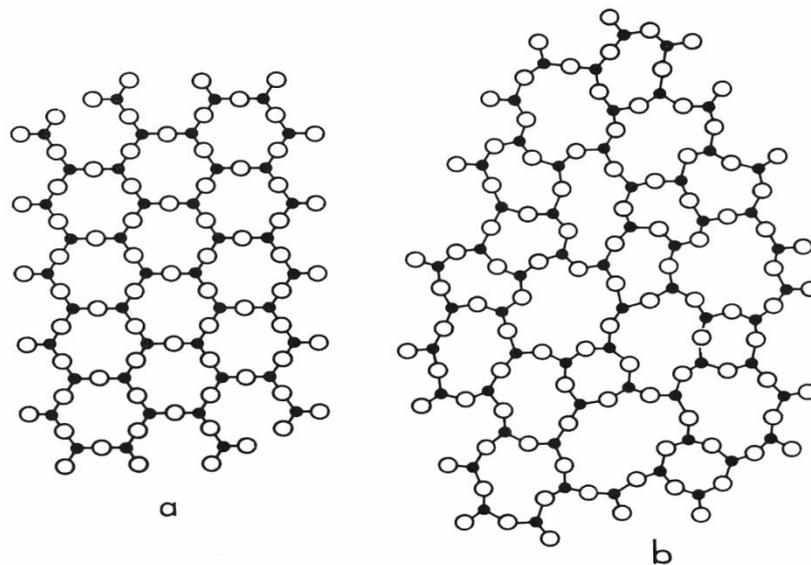
Zachariasen a ensuite passé en revue les possibilités de vitrification suivant la stœchiométrie de l'oxyde. Les oxydes  $A_2O$  ou  $AO$  ne peuvent satisfaire aux règles précédentes et ne devraient donc pas former de verres. Et effectivement, aucun des oxydes des éléments des groupes I et II ne forme de verre.

Les règles 2, 3 et 4 sont satisfaites :

- a) dans les oxydes  $A_2O_3$  lorsque les oxygènes forment des triangles autour des atomes A.
- b) pour les oxydes  $AO_2$  et  $A_2O_5$  lorsque les oxygènes forment des tétraèdres.
- c) pour les oxydes  $AO_3$ ,  $A_2O_7$  lorsqu'ils forment des octaèdres.

Ne connaissant pas d'exemple de formation de verre dans ce groupe, Zachariasen a conclu que seuls les arrangements triangulaires et tétraédriques satisfaisant aux conditions de la règle 1 qu'il a rendu plus spécifique : « le nombre des oxygène entourant A doit être 3 ou 4. En examinant systématiquement les propriétés de coordinence des cations dans différents oxydes cristallisés ; Zachariasen a conclu que seul  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$  et  $As_2O_3$  ont été réellement vérifiés. Ils satisfont tous aux règles. La structure de

$\text{SiO}_2$ , et  $\text{GeO}_2$ , étant basée sur des tétraèdres ( $\text{AO}_4$ ) et celle de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{As}_2\text{O}_3$  sur des triangles ( $\text{AO}_3$ ) [1].



**Figure. I.2 Représentation schématique plane de la structure [23]**

**a) d'un composé hypothétique cristallin  $\text{AO}_2$ ; b) de la forme vitreuse de ce composé**

### **I.3.1.2 Corrélation entre l'aptitude à la vitrification et le type de liaison**

Certaines règles sont proposées pour relier la vitrification à la nature de la liaison interatomique comme par exemple :

#### **a) Nécessité des liaisons mixtes.**

Smekal [24] a estimé que la présence des liaisons mixtes est indispensable pour édifier un arrangement désordonné. Smekal a établi la classification des substances comme suite :

- Composés inorganiques (par exemple  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) où les liaisons A-O sont partiellement ioniques et partiellement covalentes.
- Éléments formant des structures en chaîne avec des liaisons covalentes internes et les liaisons de Wan der waals entre les atomes (par ex : S et Se).
- Composés organiques avec des liaisons covalentes intramoléculaires et des liaisons de Wan der waals intramoléculaire.

### b) Critère d'électronégativité

Stanworth [25] a indiqué une corrélation entre le degré de covalence de la liaison A-O et l'aptitude à la vitrification. D'après Pauling [26] la différence des valeurs d'électronégativité de deux éléments permet d'estimer le % d'ionicté de la liaison, plus la différence est petite plus la liaison a un caractère covalent. En prenant l'électronégativité de l'oxygène  $x_0 = 3,5$  ceci permet de classer les éléments communément dans les verres en trois classes indiquées dans le tableau: I.2

**Tableau : I.2 Classification des oxydes selon leur électronégativité à l'O<sub>2</sub> d'après Stanworth [27]**

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

Les éléments du groupe I sont des oxydes qui peuvent former des verres à eux seuls. Ceux du groupe II peuvent former des verres en s'associant à ceux du groupe I. Le groupe II a une position intermédiaire, d'après cela, on retrouve pratiquement dans la classification de Zachariasen. Les groupes I, II, et III correspondent respectivement aux éléments formateurs, modificateurs et cette approche a permis à Stanworth de prédire la formation de verres à partir de l'oxyde de tellure TeO<sub>2</sub>. Le tellure ayant la même électronégativité que le phosphore. L'expérience a confirmé ceci, le tellure n'est pas formateur, mais les verres stables ont pu être obtenus à partir de TeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ou de TeO<sub>2</sub>-BaO. L'Antimoine a la même électronégativité que le Silicium et pourtant le verre de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est difficile à obtenir que la silice.

### I.3.1.3. Corrélation entre l'aptitude à la vitrification et la force de liaison

a) **Critère de Sun** : comme le processus de réarrangement entraîne au cours de la cristallisation des ruptures de liaisons, Sun [28] a tenté d'établir une corrélation entre la force de liaison et l'aptitude à la dévitrification des oxydes, la force de liaison M-O a été calculée dans un oxyde  $MO_x$  en divisant l'énergie de dissociation  $E_d$  de l'oxyde cristallin en ses éléments à l'état vapeur par le nombre d'oxygène entourant l'atome M dans le cristal, c'est à dire par le nombre de coordination  $E_d / N_c$ . Cette classification selon Sun nous montre que les valeurs calculées des forces dépassant 90 Kcal/mol sont des oxydes formateurs, les forces inférieures à 60 Kcal/mol sont des oxydes modificateurs et entre 60 et 73 Kcal/mol sont des oxydes intermédiaires.

#### c) Critère de Rawson

Rawson [29] a complété le critère de Sun en proposant de prendre en considération non seulement la force de liaison mais aussi la quantité d'énergie nécessaire à la dissociation. La température de fusion constitue un paramètre essentiel pour estimer la quantité d'énergie donc Rawson a proposé le critère selon lequel, il faut diviser la force de liaison par la température en °K.

Les critères de Sun et de Rawson souffrent toujours de nombreuses exceptions, comme par exemple :  $SiO_2$  pour lequel la force de liaison au sens de Sun est 106 Kcal/mol et qu'il est formateur et  $ZrO_2$  avec 81 Kcal/mol mais qui à cause de son point de fusion élevé possède un critère de Rawson faible et ne forme pas de verre.

Dietzel [30] a proposé de caractériser l'aptitude des cations à former un réseau avec l'ion oxygène par la force d'attraction coulombienne qui les lie lorsque leur distance est égale à la somme des rayons ioniques, appelée intensité de champ : tableau I.3

$$A = Z_c / (r_c + r_o)^2 \quad (1)$$

Où  $Z_c$  : la valence du cation,  
 $r_c$  et  $r_o$  : les rayons du cation et de l' $O_2$  exprimés en Å°.

On parvient ainsi à établir une échelle fondée sur les valeurs de A (Tableau I.3). Les cations des oxydes formateurs correspondent à  $A > 1,0$  alors que les oxydes modificateurs sont ceux pour lesquels  $A < 0,35$ .

Tableau : I. 3 : Intensité de champ des divers cations [31]

Élément	Valence $Z_c$	$r_c$	$A = Z_c / (r_c + r_0)^2$	Nature des ions
<b>P</b>	<b>5</b>	<b>0.31</b>	<b>1.710</b>	<b>Formateurs</b>
<b>V</b>	<b>5</b>	<b>0.49</b>	<b>1.400</b>	
<b>Si</b>	<b>4</b>	<b>0.40</b>	<b>1.235</b>	
<b>B</b>	<b>3</b>	<b>0.25</b>	<b>1.102</b>	
<b>Sb</b>	<b>5</b>	<b>0.74</b>	<b>1.092</b>	
<b>Ge</b>	<b>4</b>	<b>0.53</b>	<b>1.074</b>	
<b>Ti</b>	<b>4</b>	<b>0.74</b>	<b>0.873</b>	<b>Intermédiaires</b>
<b>Al</b>	<b>3</b>	<b>0.53</b>	<b>0.805</b>	
<b>Zr</b>	<b>4</b>	<b>0.86</b>	<b>0.783</b>	
<b>Be</b>	<b>2</b>	<b>0.45</b>	<b>0.610</b>	
<b>Mg</b>	<b>2</b>	<b>0.86</b>	<b>0.392</b>	
<b>Zn</b>	<b>2</b>	<b>0.88</b>	<b>0.385</b>	
<b>Ca</b>	<b>2</b>	<b>1.14</b>	<b>0.310</b>	<b>Modificateurs</b>
<b>Pb</b>	<b>2</b>	<b>1.33</b>	<b>0.268</b>	
<b>Li</b>	<b>1</b>	<b>0.90</b>	<b>0.189</b>	
<b>Na</b>	<b>1</b>	<b>1.16</b>	<b>0.153</b>	
<b>K</b>	<b>1</b>	<b>1.52</b>	<b>1.117</b>	

#### I.3.1.4 Approches cinétiques

Nous savons qu'un liquide sous-refroidi peut donner un verre à condition que la cristallisation puisse être évitée. L'étude des conditions de vitrification se ramène donc à une non-cristallisation et l'on peut faire appel aux théories cinétiques de transformations de phases.

##### I.3.1.4.1 Mécanisme de cristallisation

L'étude radiographique a permis d'établir qu'aux températures voisines de la solidification, se forment dans le matériau liquide des groupes d'atomes, dont l'arrangement s'apparente à celui du matériau solide, une fois apparus ces groupes peuvent exister un certain temps, puis disparaissent, pour réapparaître de nouveau, mais dans un autre volume élémentaire du liquide. Dans les conditions déterminées, ces groupes

d'atomes acquièrent une stabilité accrue et se transforment en centres de cristallisation dit « germe » ou « nuclei ».

#### I.3.1.4.2 Croissance cristalline

Près de la température d'équilibre, on a un arrangement presque régulier, la cristallisation produit les germes d'une grandeur variée, pourtant les germes ne sont possibles qu'à la condition de la diminution de l'énergie libre du système qui s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta E = \sigma \cdot S - V \cdot \Delta f$$

Ou :  $\Delta f = E_L - E_S$  Différence des énergies libres du liquide et du solide

$\sigma$  : Coefficient des tensions superficielles

$S$  : Surface des germes

$V$  : Volume des germes

$$\Delta E = \underbrace{4\pi r^2 \cdot n \cdot \sigma}_{\text{Surface}} - \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot n \cdot \Delta f}_{\text{volume}}$$

$n$  : Nombre de germes

$r$  : rayon du germe

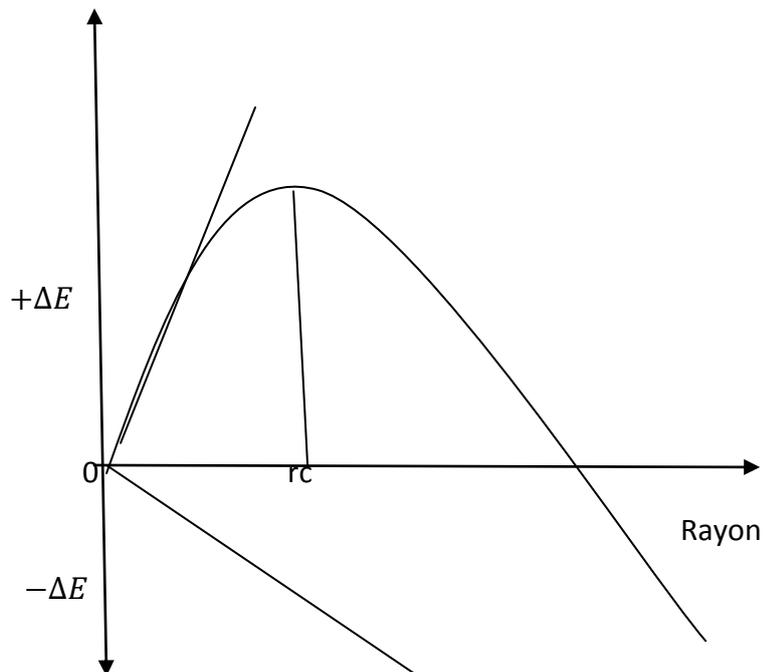


Figure. I.3 Variation de l'énergie libre en fonction de la taille du germe

La formation du germe et son développement diminuent l'énergie libre du volume unitaire, du fait que l'énergie du corps solide est plus faible que celle du liquide, mais en même temps l'apparition d'une interface entre les germes nouvellement formés et le milieu liquide augmente l'énergie du système, car cette dernière est plus grande pour les atomes appartenant à cette interface, la modification totale de l'énergie libre par suite de la formation du germe et la formation de l'interface est matérialisée par la figure **I.3**.

Quand  $r < r_c$  : la formation des germes est possible et leur développement ultérieur est impossible à cause de l'augmentation de l'énergie c'est-à-dire que ces germes passent dans la phase liquide.

$r > r_c$  : le développement des germes est possible, car l'énergie du système diminue continuellement.

La dimension minimale du germe apte à se développer dans les conditions thermiques considérées se nomme « **taille critique** » du germe ; le développement des germes ou centres de cristallisation se produit par suite du passage des atomes du liquide surfusionné à l'état cristallin.

#### **I.3.1.4.3 Critères cinétiques**

Les germes stables formés soit par une germination homogène ou hétérogène, vont croître à une vitesse qui dépendra d'une part de la vitesse avec laquelle les atomes diffusent vers la surface et d'autre part de la manière dont ils vont traverser l'interface. Donc la croissance peut être contrôlée soit par l'interface soit par la diffusion.

D'après Uhlmann [32] la question qui se pose, ce n'est pas de savoir si le système forme un verre lorsqu'il est refroidi, mais avec quelle vitesse, il faut le refroidir pour éviter une cristallisation. En appliquant la théorie de Johnson-Mehl et Avrami [33] on peut calculer la fraction cristallisée en fonction de la vitesse de germination «  $i$  » et de la vitesse de croissance «  $u$  » pour différents modes de croissance.

En supposant «  $i$  » constant pour une croissance contrôlée par l'interface la fraction cristallisée est :

$$y = \frac{\pi}{3} U^3 \cdot I \cdot t^4$$

Alors que pour une croissance contrôlée par la diffusion :

$$y = \frac{8\pi}{15} \cdot S^3 D^{3/2} \cdot I \cdot t^{5/2} .$$

I: Vitesse de germination

U : Vitesse de croissance

S: coefficient dépendant de la sursaturation

D: coefficient de diffusion

t: temps de cristallisation de la fraction cristallisée

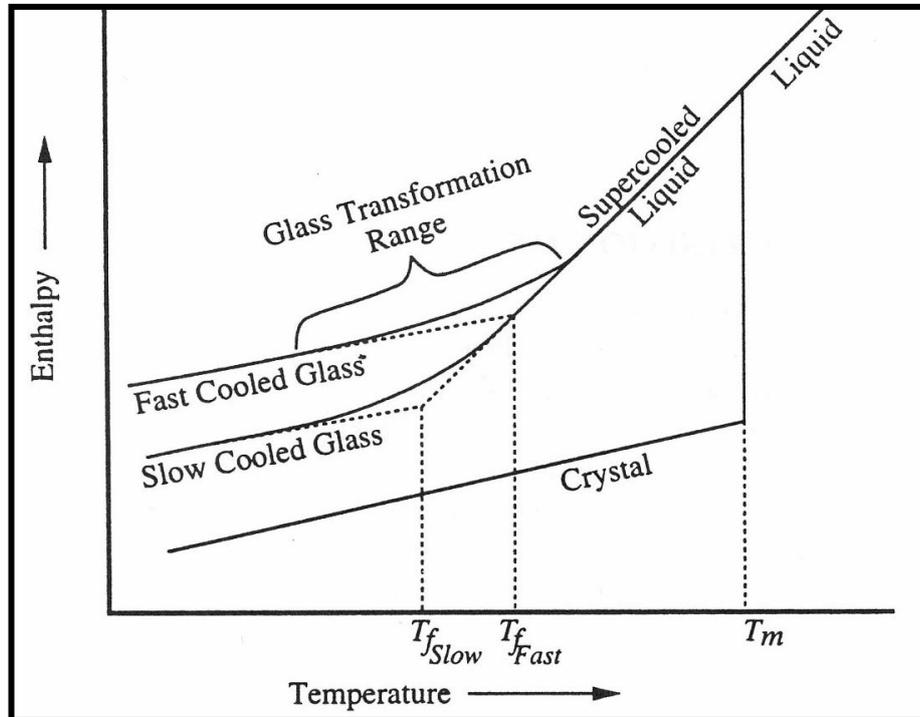
## **I.4 Aspects thermodynamiques de la vitrification**

### **I.4.1 Définition de la transition vitreuse (T<sub>g</sub>)**

La méthode classique la plus utilisée pour l'obtention d'un solide vitreux c'est la trempe, qui consiste à refroidir un liquide très rapidement. Le comportement thermique du verre peut être décrit par la variation de paramètres thermodynamiques tels que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température.

En diminuant la température d'un liquide jusqu'au voisinage de sa température de fusion, le volume V ou l'enthalpie H décroissent d'une manière linéaire. Lors du refroidissement rapide du liquide en dessous de sa température de fusion T<sub>f</sub>, la cristallisation n'a pas eu le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité η est trop important et ce jusqu'à la solidification finale du liquide. Pour étudier phénomène il est nécessaire de suivre l'évolution de l'enthalpie H ou du volume V en fonction de la température fig. I.4. L'abaissement de la température induit d'abord une contraction du liquide jusqu'à la température de fusion, deux phénomènes peuvent se produire soit le liquide cristallise ce qui provoque une discontinuité dans la courbe c'est-à-dire une contraction importante du volume ΔV<sub>f</sub> ou ΔH<sub>f</sub> l'enthalpie, soit la cristallisation n'ait pas lieu et le liquide passe à l'état surfondu et la pente de la courbe reste inchangée, comme si le phénomène « ignorait » le passage du point de fusion ,jusqu'à une certaine température T<sub>g</sub> ; la pente de la courbe diminue et devient voisine à celle du cristal. Cette déviation de la courbe de

refroidissement marque le passage du liquide surfondu au verre qui est appelée température de transition vitreuse  $T_g$ .



**Figure: I.4** Variation de l'enthalpie  $H$  en fonction de la température d'un cristal et d'un verre [34]

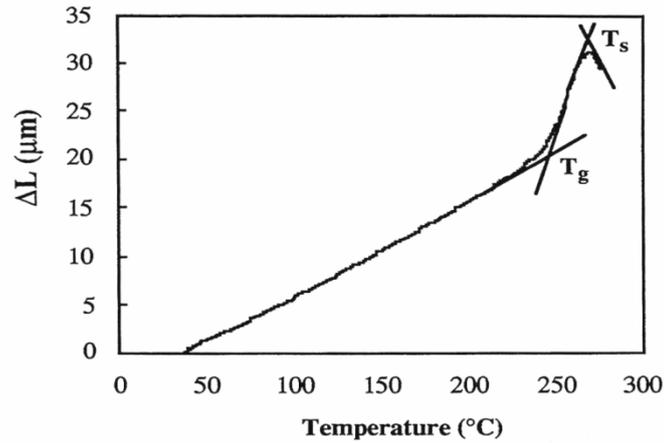
#### I.4.2 Détermination expérimentale de la $T_g$

Pour déterminer la  $T_g$ , on utilise différentes méthodes d'analyse :

L'analyse dilatométrique, thermique différentielle ou par mesure de la conductivité électrique.

- Dilatométrie

Le procédé consiste à faire chauffer une éprouvette en verre de longueur bien définie, recuite pour éviter les effets de la trempe. La courbe enregistrée présente un point d'inflexion qui correspond à  $T_g$  et un pic qui correspond à la température de ramollissement (**fig. I.5**).



**Figure. I.5 Détermination de la  $T_g$  par Dilatométrie [35]**

$\Delta L$  : variation de la longueur de l'éprouvette ( $\mu\text{m}$ ).

$T_g$  : température de transition vitreuse.

$T_s$  : température de ramollissement.

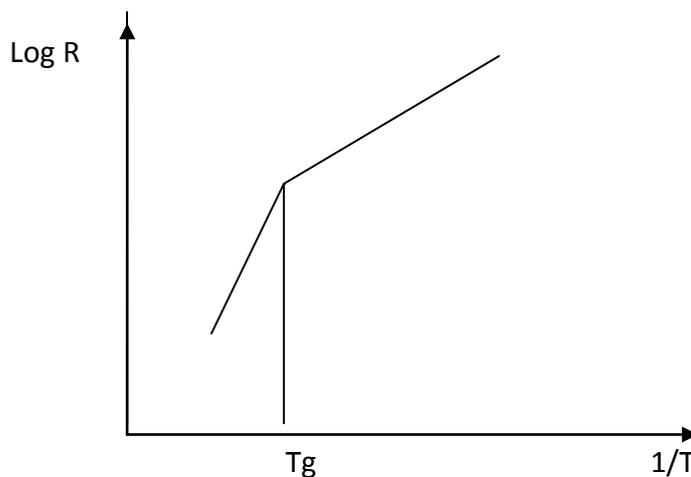
- Conductibilité électrique :

Cette méthode consiste dans la mesure de la résistance  $R$  d'un échantillon de verre en fonction de la température. La Courbe :

$$\text{Log}R = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Présente une courbe qui permet de déterminer la  $T_g$ . (fig. I.6)

$R$  : résistance électrique



**Figure. I.6 Détermination de la  $T_g$  par mesure de la conductibilité électrique.**

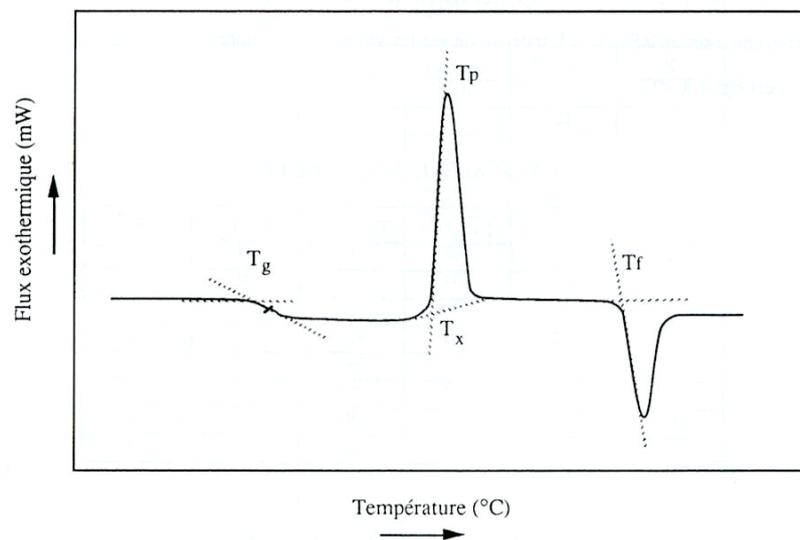
- Analyse thermique différentielle (ATD). Cette technique consiste à mesurer une différence de température :  $\Delta T = T_{\text{ref}} - T_{\text{échantillon}}$  de référence, et celle de l'échantillon à mesurer donnant un thermogramme de relation :  $\Delta T = f(t)$

(Cette technique est antérieure à celle de la DSC).

- Analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Technique de mesure pour identifier le flux de chaleur associé à des phénomènes sur l'échantillon étudié par comparaison avec une référence inerte alors qu'un profil de température est imposé.

Ce procédé consiste à enregistrer le flux de chaleur en fonction de la température, donnant un thermogramme de relation :  $dQ = f(t)$ . Figure I.7



**Figure. I.7 : Courbe de DSC typique d'un verre oxyhalogéné [36]**

$T_x$  : température de début de cristallisation.

$T_p$  : température du pic de cristallisation.

$T_f$  : température de début de fusion.

### 1.4.3 Différents critères d'évaluation de la stabilité

Les verres élaborés ont été d'abord évalués du point de vue stabilité thermique, pour garantir la non variation des propriétés au contact de la chaleur, pour cela cette première évaluation a tout d'abord été réalisée en prenant la relation [37] :  $\Delta T = (T_x - T_g)$  (1) mais cette dernière s'est avérée très approximative.

Depuis Hruby à proposé une autre relation qui tient compte de la température de fusion  $T_f$  [38].

$$H_R = T_X - T_g / T_f - T_X \quad (2)$$

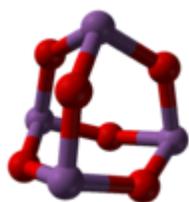
Plus la valeur est grande plus la stabilité est meilleure, par la suite Saad et Poulain [39] ont pris en considération la largeur pic de cristallisation et ont proposé la relation suivante :

$$S = (T_P - T_X)(T_X - T_g) / T_g \quad (3)$$

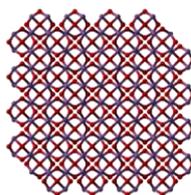
Ils ont montré que plus le pic de cristallisation est large et plus la dévitrification est plus lente autrement dit plus stable. Tous ces critères ne sont en fait que des estimations approximatives vis-à-vis de la dévitrification, car certains auteurs estiment que la stabilité dépend aussi d'autres paramètres thermodynamiques et cinétiques comme l'a stipulé Weinberg [40].

### I.5 Structure des variétés $Sb_2O_3$

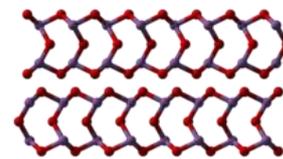
Les études cristallographiques ont montré l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  existe sous deux variétés cristallines : la sénarmonite variété cubique, qui est stable jusqu'à 570°C et la valentinite, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de 650°C fig. I.8. La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdres : comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes  $Sb_4O_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbone. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine.



$Sb_4O_6$



(a) Sénarmonite



(b) Valentinite

Figure. I.8 Variétés cristallines de  $Sb_2O_3$

(a) Sénarmonite variété cubique ; (b) Valentinite variété orthorhombique

## **I.6. Les verres de tellurites**

### **I.6.1 Introduction**

Depuis quelques années, les verres à base d'oxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ ) suscitent un intérêt scientifique particulier en raison de leurs propriétés optiques non-linéaires remarquables. En effet, ces matériaux vitreux possèdent de forts indices de réfraction linéaire et non-linéaire, une bonne transmission dans le proche infrarouge, des gains Raman assez forts de même qu'une susceptibilité non-linéaire du troisième ordre très élevée par rapport aux autres verres [41-43]. De plus, il est possible de solubiliser assez aisément des ions de terres rares au sein de ces compositions vitreuses. Toutes ces caractéristiques font de ces verres tellurites de parfaits candidats pour des applications optiques.

#### **I.6.1.1 Propriétés physiques et données**

##### **I.6.1.1.1 Introduction aux verres de tellurites**

La structure cristalline de l'oxyde de tellure ( $\text{TeO}$ ) le précurseur des tellurites. Il définit les verres telluriques et décrit leurs caractéristiques physiques générales touchant la couleur la densité le volume molaire et les propriétés structurales à courte et moyenne portée y compris la liaison. Cette étude résume les principaux systèmes de production et d'analyse pure et des verres binaires.

##### **I.6.1.1.2 Structure cristalline et propriétés générales de l'oxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ )**

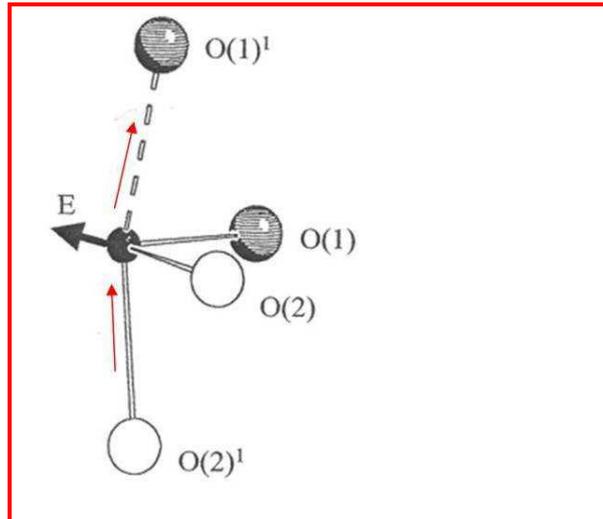
###### **Premières observations :**

Le dioxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ ) est l'oxyde de tellure le plus stable (Te) avec un point de fusion de  $733^\circ\text{C}$  (Dutton et Cooper 1966). Du point de vue de la chimie fondamentale la position transitoire de Te entre les métaux et les non métaux a longtemps joué un rôle particulier. La stabilité des Oxydes de tellure est l'une des propriétés qui attirèrent à l'origine les chercheurs d'abord aux solides cristallins et ensuite aux verres de tellurites. Arlt et Schweppe (1968) et Uchida et Ohmachi (1969) tout en analysant les propriétés piézoélectriques et photoélastiques de la paratellurite une forme tétragonale incolore de  $\text{TeO}_2$  a suggéré l'utilité potentielle de ces composés dans les déflecteurs de lumière ultrasonore. Podmaniczky (1976) et Warner et al. (1972). Ont noté la vitesse de propagation de l'onde de cisaillement extrêmement lente des cristaux le long de la direction [110] leurs faibles pertes acoustiques et leur indice de réfraction élevé ( $n$ ) Les

chercheurs ont suggéré que ces propriétés pourraient être mises à profit dans les modulateurs de lumière laser.

### **I.6.1.1.3 Analyse de structure tridimensionnelle**

Dès 1946 Stehlik et Balak utilisant des intensités de rayons X qualitativement estimées ont rapporté sur la structure cristalline du dioxyde de tellure tétragonale  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> (paratellurite). En 1961 Leciejewicz a entrepris des analyses basées sur 13 réflexions observées par analyse de diffraction neutronique. Une comparaison détaillée des structures de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> et de  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> orthorhombique (tellurite) a également été fournie par Beyer (1967). Lanqvist (1968) a raffiné les données sur la structure de l' $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> avec des analyses de rayons X plus étendues. Des cristaux de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> ont été préparés en dissolvant le tellure métallique dans de l'acide nitrique concentré. A partir de ce mélange  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> cristallisé sous la forme de bipyramides tétraogonales incolores dont les plans basaux ont les bords cristallographiques a et b comme arêtes. Les dimensions cellulaires de cet  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> ont été déterminées en utilisant la méthode de la poudre Guinier (rayonnement CuK $\alpha$ , ( $\lambda = 1.54050$  Å,)) le KCl étant le plus faible. L'indexation des constantes cellulaires a été effectuée avec les résultats suivants: (1)  $a = 4.8122 \pm 0.0006$  Å, (2)  $c = 7.6157 \pm 0.0006$  Å et (3)  $V = 176.6$  Å<sup>3</sup> où c est la vitesse de la lumière et V est le volume de la cellule unitaire. La structure de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> a été définie en termes de réseau tridimensionnel (3D) construit à partir de sous-unités TeO<sub>4</sub> chaque atome d'oxygène étant partagé par deux unités lié en position équatoriale à un atome de tellure et en position axiale à une autre. Comme illustré dans la Figure 1.1 et avec les distances entre les atomes comme résumées dans le Tableau I.4 [44].



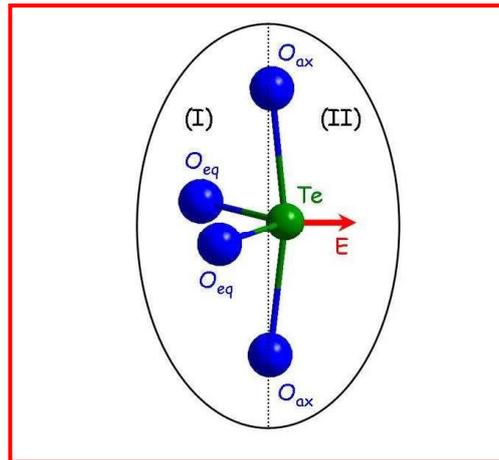
**Figure.1.9** Image schématique de l'unité  $\text{TeO}_2$  dans la structure de  $\alpha\text{-TeO}_2$  (Lanqvist1968)

**Tableau : I.4** Distances entre composants dans la structure de  $\alpha\text{-TeO}_2$

<u>Composants</u>	<u>Distance (Å)</u>
$\text{TeO}_1 \leftrightarrow \text{TeO}_2$	1.903
$\text{TeO}_3 \leftrightarrow \text{TeO}_4$	2.082
$\text{Te} \leftrightarrow \text{Te}$	3.740, 3.827, 4.070
$\text{O}_1 \leftrightarrow \text{O}_2$	2.959
$\text{O}_1\text{-O}_3 \leftrightarrow \text{O}_2\text{-O}_4$	2.686
$\text{O}_1\text{-O}_4 \leftrightarrow \text{O}_2\text{-O}_3$	2.775
$\text{O}_3 \leftrightarrow \text{O}_4$	4.144

#### I.6.1.1.4 Caractéristiques structurales des polymorphes du dioxyde de tellure

Le tellure appartient à la catégorie des éléments du bloc p de la classification périodique possédant une paire d'électrons de valence non liante (paire libre E). Dans les composés oxydes, l'activité stéréochimique de la paire libre du tellure engendre des polyèdres de coordinence fortement asymétriques, ce qui est peu courant. Comme nous pouvons le voir sur la Figure I.10, le polyèdre peut être contenu dans deux demi-ellipsoïdes [45].



**Figure .I.10** Représentation de la bipyramide trigonale  $\text{TeO}_4$  selon deux demi-ellipsoïdes. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

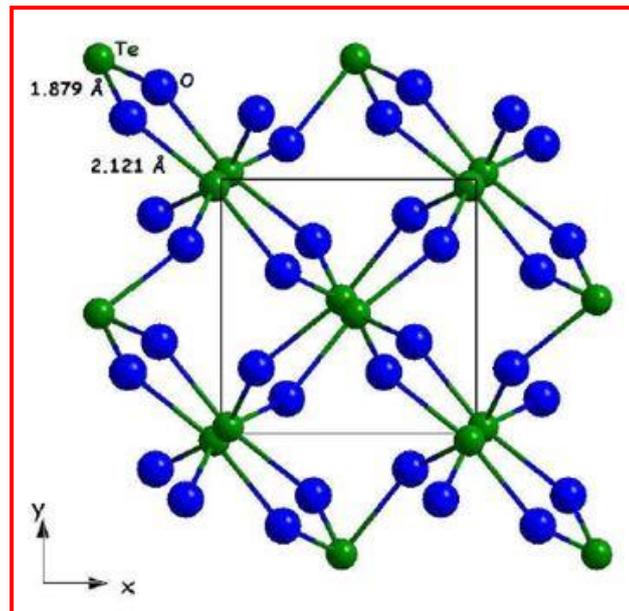
Le demi-ellipsoïde noté I contient les électrons de valence liants qui forment des liaisons chimiques relativement courtes avec les premiers voisins situés de ce côté de l'atome de tellure IV. Quatre atomes d'oxygène forment deux liaisons équatoriales courtes, largement covalentes ( $\text{Te-O}_{\text{eq}}$ ) et deux liaisons axiales longues ( $\text{Te-O}_{\text{ax}}$ ). Le demi-ellipsoïde noté II contient le nuage électronique inerte autour duquel les premiers voisins, plus éloignés que ceux du premier demi-ellipsoïde, interagissent faiblement avec l'atome de tellure IV (interactions  $\text{Te-O}$  non liantes). Ainsi les atomes de tellure se trouvent au centre d'une bipyramide à base triangulaire  $\text{TeO}_4\text{E}$  dont les sommets sont représentés par les atomes d'oxygène. Le doublet électronique non lié, noté E, occupe un des sommets de la base triangulaire qui constitue le plan équatorial de l'entité géométrique. Le polyèdre est appelé disphénoïde  $\text{TeO}_4$  est considéré classiquement comme l'unité structurale de base pour la construction du cristal. Les structures cristallines construites à partir de ces entités structurales contiennent des cavités, des tunnels ou des plans dans lesquels les paires libres interagissent plus ou moins entre elles.

## I.6.2 Structures des variétés du dioxyde de Tellure

### I.6.2.1 La variété $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

La structure de la paratellurite  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ , seule variété thermodynamiquement stable, a été résolue pour la première fois en 1949 par diffraction des rayons X [46] et fut ensuite affinée dans les études ultérieures [47, 48]. La dernière étude en date, menée par Thomas en 1988 [49], donne les positions atomiques affinées les plus justes.

Cette phase cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace P41212 (n°92), D<sub>4h</sub> et les paramètres de maille :  $a = b = 4,8082(3) \text{ \AA}$  et  $c = 7,612(1) \text{ \AA}$ . Elle est souvent décrite comme des enchaînements de disphénoïdes TeO<sub>4</sub> (cf. Figure I.11).



**Figure I.11:** Projection de la structure de la paratellurite TeO<sub>2</sub>- selon le plan xOy.

Dans le disphénoïde représenté sur la Figure I.12, les deux liaisons équatoriales sont plus courtes (1,879 Å) que les deux liaisons axiales (2,121 Å). Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de tellure (par une liaison axiale et une liaison équatoriale).



**Figure I.12: Représentation du disphénoïde  $\text{TeO}_4$  dans la structure de la paratellurite. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.**

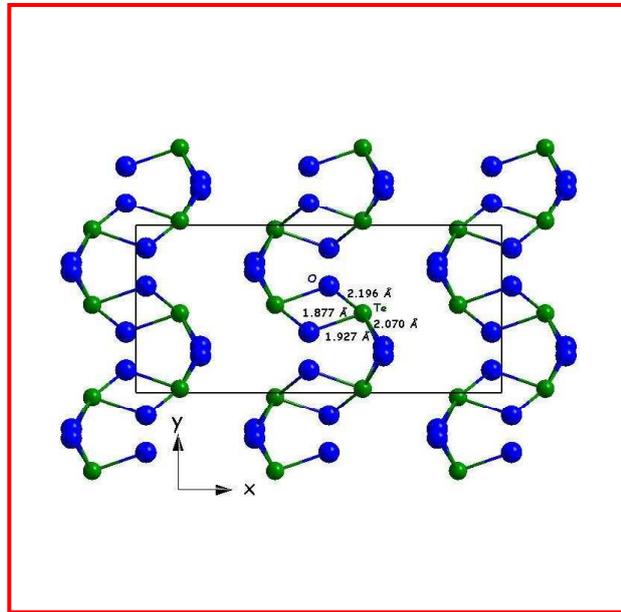
L'enchaînement des disphénoïdes liés par leurs sommets permet de décrire le réseau tridimensionnel de la phase paratellurite. Les atomes de tellure sont donc connectés les uns aux autres via des ponts Te-O-Te asymétriques.

Cette structure a été décrite plus rarement comme un réseau quasi-moléculaire d'entités  $\text{TeO}_2$  [49-51]. Il apparaît en effet que les liaisons équatoriales du disphénoïde correspondent à des liaisons chimiques proches de doubles liaisons [52]. Les liaisons axiales quant à elles doivent plutôt être considérées comme des interactions Te-O relativement fortes [53], qui permettent d'assurer la cohésion du réseau tridimensionnel.

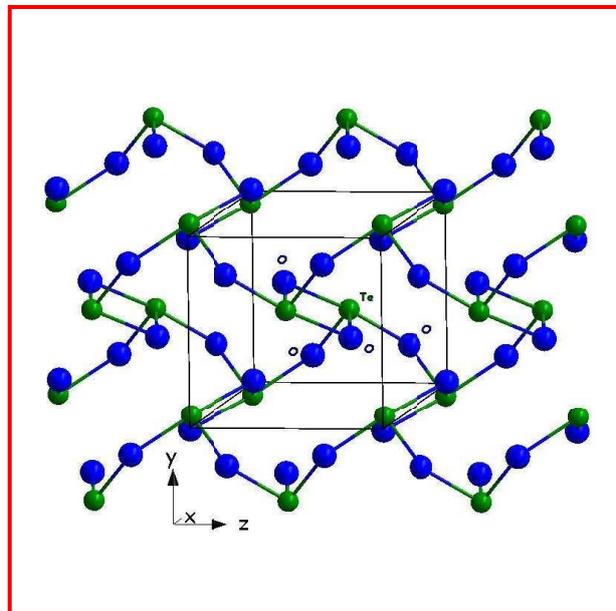
### I.6.2.2 La variété $\text{TeO}_2$ - $\beta$

La phase tellurite  $\text{TeO}_2$ - $\beta$ , forme naturelle métastable du dioxyde de tellure, cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pbca$  ( $n^\circ 61$ ),  $D_{2h}^{15}$ , et les paramètres de maille :  $a = 12,035(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,464(3) \text{ \AA}$  et  $c = 5,607(3) \text{ \AA}$  [54]. Cette structure peut également être décrite à partir du disphénoïde  $\text{TeO}_4$ . Cependant dans cette phase, les deux liaisons équatoriales (qui restent les plus courtes) et les deux liaisons axiales n'ont plus la même longueur. Les distances Te-O sont de  $1,88 \text{ \AA}$  et  $1,93 \text{ \AA}$  pour les liaisons équatoriales et de  $2,07 \text{ \AA}$  et  $2,20 \text{ \AA}$  pour les liaisons axiales. L'enchaînement de ces entités  $\text{TeO}_4$  est différent de celui observé dans la paratellurite puisqu'elles s'enchaînent par mise en commun alternativement d'un sommet axial et d'une arête (axial-équatorial) comme représenté sur la Figure I.13, formant ainsi des feuillets plissés

parallèles aux plans (100) représentés sur la Figure I.14). La présence de ponts simples Te-O-Te et de ponts doubles Te<OO>Te est alors mise en évidence.



**Figure I.13:** Projection dans le plan xOy de la structure de la tellurite  $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ .



**Figure. I.14:** Visualisation en perspective d'un feuillet parallèle au plan (100) dans la structure de la tellurite  $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ .

Comme dans le cas de la paratellurite, la structure de la tellurite  $\text{TeO}_2\text{-}$  peut être décrite sur la base d'un réseau quasi-moléculaire d'entités  $\text{TeO}_2$  [51].

### I.6.2.3 La variété $\text{TeO}_2$ - $\gamma$

La phase métastable  $\text{TeO}_2$  - $\gamma$  a été mise en évidence au laboratoire SPCTS en 1999 lors de la cristallisation d'un verre pur de dioxyde de tellure et de verres riches en  $\text{TeO}_2$  au sein des systèmes  $\text{TeO}_2$  - $\text{WO}_3$  et  $\text{TeO}_2$  - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [55,56]. Elle cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace P212121 (n°19), D24, et les paramètres de maille:  $a = 4,898(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,576(4) \text{ \AA}$ , et  $c = 4,351(2) \text{ \AA}$  [45, 57].

La structure tridimensionnelle de cette variété peut être décrite à l'aide du disphénoïde  $\text{TeO}_4$  représenté sur la Figure I.15, toutefois très déformé par rapport à celui rencontré dans les variétés  $\text{TeO}_2\alpha$  - et  $\text{TeO}_2\beta$ -. Les distances des quatre liaisons Te-O sont en effet très différentes, à savoir  $1,86 \text{ \AA}$  et  $1,94 \text{ \AA}$  pour les deux liaisons équatoriales et  $2,02 \text{ \AA}$  et  $2,20 \text{ \AA}$  pour les deux liaisons axiales. L'enchaînement des disphénoïdes par mise en commun de sommets (représenté sur la Figure I.16) crée ainsi le réseau tridimensionnel qui contient de larges tunnels pseudo-rectangulaires vers les centres desquels sont dirigés les doublets électroniques non liés E des atomes de tellure.

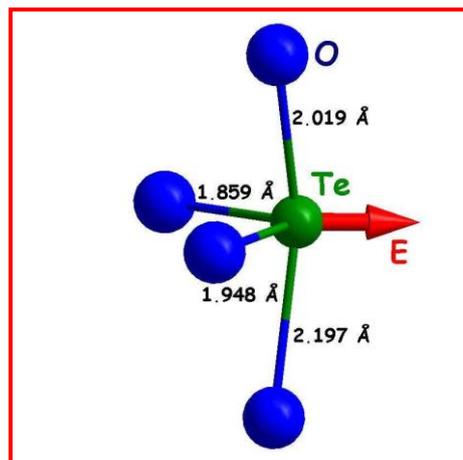
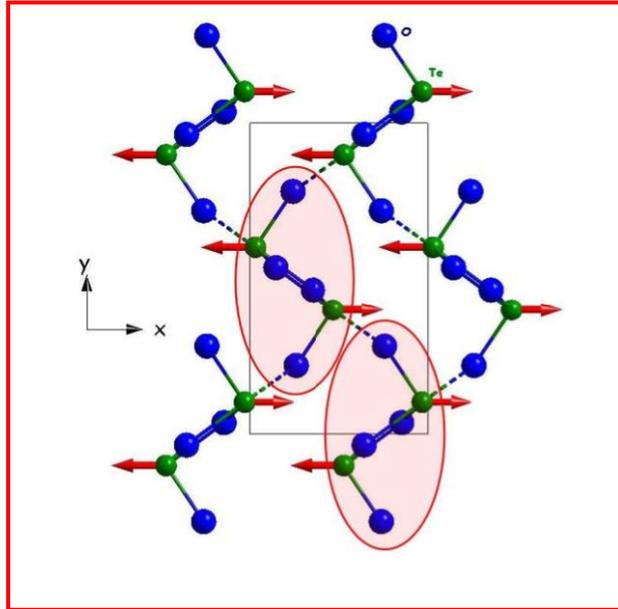
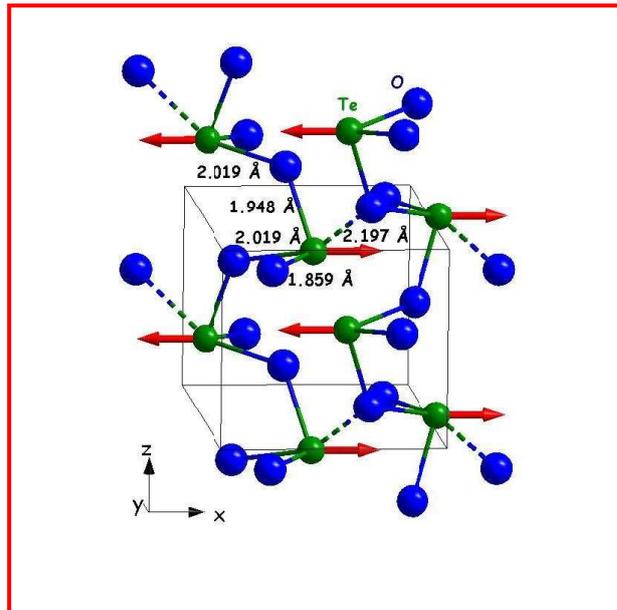


Figure I.15 Représentation du disphénoïde  $\text{TeO}_4$  dans la structure de  $\text{TeO}_2$ - $\gamma$ .



**Figure .I.16** Projection de la structure de la phase  $\text{TeO}_2$ -selon  $xOy$  (les pointillés correspondent aux liaisons  $\text{Te-O}$  les plus longues et les régions entourées correspondent aux chaînes hélicoïdales infinies).

En s'affranchissant de la distance  $\text{Te-O}$  la plus longue ( $2,20 \text{ \AA}$ ) qui ne peut s'apparenter à une liaison  $\text{Te-O}$  covalente, le nouveau polyèdre obtenu est une pyramide à base triangulaire notée  $\text{TeO}_3$ . Il s'agit d'un tétraèdre  $\text{TeO}_3\text{E}$  dans lequel la paire libre  $\text{E}$  est dirigée de manière à constituer le quatrième sommet du tétraèdre. Sur cette base, la structure peut être décrite comme un enchaînement de pyramides  $\text{TeO}_3$  liées par leurs sommets constituant ainsi des chaînes hélicoïdales infinies se développant selon l'axe  $c$ . Ces chaînes infinies et parallèles entre elles (représentées sur la Figure I.17) sont connectées par le biais des liaisons  $\text{Te-O}$  les plus longues.



**Figure. I.17: Visualisation des chaînes hélicoïdales infinies dans la structure de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  (correspondant aux régions entourées sur la Figure 28).**

Il existe une certaine analogie entre les structures des phases  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  et  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ . Elles sont en effet construites à partir de disphénoïdes relativement similaires, connectés les uns aux autres par des ponts simples Te-eq Oax-Te. Cependant un seul type de pont (asymétrique, 1,88 Å - 2,12 Å) est présent dans la paratellurite alors qu'il en existe deux dans la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  : un quasi-symétrique (1,95 Å - 2,02 Å) et un autre très asymétrique (1,86 Å - 2,20 Å). L'irrégularité de l'enchaînement des disphénoïdes dans la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  par rapport à celui présent dans la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  conduit à l'existence de chaînes hélicoïdales (cf. Figure I.17). Dans cette variété, la structure ne peut être décrite comme un réseau quasi-moléculaire (réseau de molécules  $\text{TeO}_2$  quasi-isolées). En effet, la présence de liaisons terminales Te-O covalentes (1,86 Å) et de ponts Te-O-Te quasi-symétriques (1,95 Å - 2,02 Å) à caractère covalent indique plutôt une polymérisation des molécules  $\text{TeO}_2$  [53].

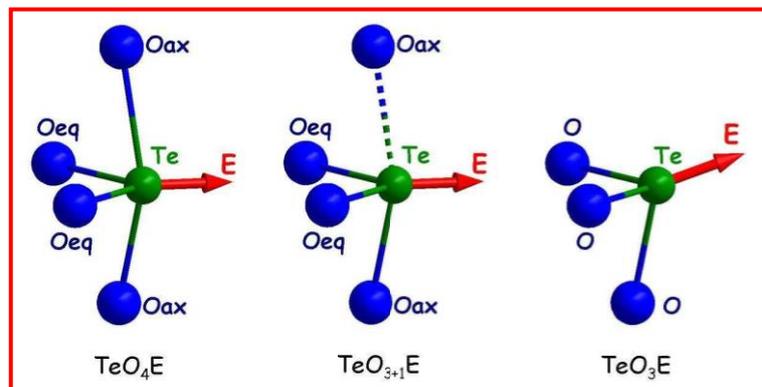
#### I.6.2.4 La variété $\text{TeO}_2\text{-}\delta$

Une variété dénommée  $\text{TeO}_2\text{-}\delta$  a également été mise en évidence au laboratoire lors de la cristallisation de verres très riches en dioxyde de tellure au sein des systèmes  $\text{TeO}_2\text{-et WO}_3\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  [54,55]. Elle n'a jamais été observée à partir du verre pur de dioxyde de tellure. Une étude succincte par diffraction des rayons X sur poudre a montré qu'elle possède une structure moyenne fluorine (groupe d'espace Fm-3m, n°225, Oh5) de

paramètre de maille  $a = 5,691(1) \text{ \AA}$  [56] avec les atomes de tellure en position 4a (0, 0, 0) et les atomes d'oxygène en position 8c ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ). Les facteurs de déplacement affinés sont très élevés ( $B_{Te}=8(6) \text{ \AA}^2$  et  $B_O=3,9(9) \text{ \AA}^2$ ), ce qui révèle le caractère désordonné de cette phase. Cette phase s'apparente en fait aux phases désordonnées étudiées dans ce travail. Elle a cependant été synthétisée différemment.

### I.6.2.5 Les composés tellurites

L'analyse de la littérature traitant des caractéristiques structurales des composés tellurites révèle que l'ensemble de ces composés est décrit sur le modèle bien connu des silicates. Dans ces composés les entités  $\text{TeO}_4$  se transforment en entités  $\text{TeO}_3$  lors d'ajout d'oxydes modificateurs (cf. Figure I.18) avec quelques nuances comme par exemple le passage par des étapes intermédiaires (entités  $\text{TeO}_{3+1}$ ). Figure I.18



**Figure .I18: Différents environnements possibles autour de l'atome de tellure dans les matériaux à base de dioxyde de tellure (les pointillés matérialisent la liaison qui s'est allongée).**

Cependant, les recherches menées au SPCTS depuis plusieurs années sur ces phases nous ont amenés à préférer une autre description dans laquelle ce sont plutôt les "molécules"  $\text{TeO}_2$  qui se transforment en entités  $\text{TeO}_3$ . En effet, les études menées par spectroscopie vibrationnelle (diffusion Raman) ont montré clairement que les propriétés vibrationnelles des réseaux des tellurites révèlent un comportement quasi-moléculaire des entités  $\text{TeO}_2$  jusqu'à la présence de l'ion ortho-tellurite  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  en passant par des entités intermédiaires plus complexes ( $\text{Te}_2\text{O}_5$  par exemple). Ceci constitue un cas bien différent des variétés de  $\text{SiO}_2$  qui sont formées invariablement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (quatre liaisons Si-O équivalentes). Dans cette description des tellurites, l'entité  $\text{TeO}_3$  est la forme ultime de la transformation des "molécules"  $\text{TeO}_2$ .

### 1.6.3 Matrice tellurite

Les verres tellurites semblent être, à l'heure actuelle, des matériaux de choix, non seulement, pour leur indice non linéaire très élevé, mais aussi, pour leur résistance à la corrosion. Ces verres possèdent un indice de réfraction élevé et une bonne transmission dans le visible et l'infrarouge jusqu'à environ 5 $\mu$ m. A. Berthereau a montré que l'évolution de l'indice non linéaire était liée, d'une part, à la concentration en oxyde de tellure et, d'autre part, à la nature des ions modificateurs ajoutés à la matrice [57]. Il est encore possible d'augmenter le  $\chi^{(3)}$  en additionnant des ions modificateurs suivant la série de structure électronique externe  $d^{10} < ns^2 np^6 < d^0 < ns^2$  dans les verres tellurites en fonction de la nature de l'ion modificateur introduit. L'inconvénient des verres tellurites est leur faible énergie de phonons (700cm<sup>-1</sup>) qui limite les transferts non radiatifs et entrave l'inversion de population, dans le cas de l'ion Er<sup>+3</sup>, pour une excitation à 980nm. Depuis une dizaine d'années, différents systèmes tellurites ont été étudiés en vue d'élaborer des vitrocéramiques transparentes, en faisant cristalliser une ou plusieurs phases au sein de la matrice vitreuse, tout en contrôlant le traitement thermique appliqué. Or, dans le but de développer et d'utiliser les vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure comme matériaux pour l'optique non linéaire, la compréhension du comportement thermique des verres de base est indispensable. Ainsi, à travers l'étude de la stabilité thermique et du comportement à la cristallisation des verres tellurites, de nouvelles vitrocéramiques transparentes ont été découvertes au sein de plusieurs systèmes tellurites et certaines compositions ont pu générer un signal de seconde harmonique [59, 60, 61-62].

#### 1.6.3.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES SYSTÈMES VITREUX A : BASE DE TELLURE

##### 1.6.3.1.1 Système : (1-x) TeO<sub>2</sub>– x Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

Pour les verres tellurites étudiés [58]: (1-x) TeO<sub>2</sub>– x Na<sub>2</sub> B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> avec 0 ≤ x ≤ 0.09 Ensuite, les propriétés physico-chimiques des différents échantillons sont présentées. Dans une dernière partie, les caractéristiques structurales des deux matrices sont étudiées. Les verres, solides non-cristallins, ne présentent pas d'ordre à longue distance. Néanmoins, ils possèdent un ordre à courte et moyenne distance. Ceci rend donc l'analyse complexe. C'est pourquoi, plusieurs techniques d'investigation ont été utilisées afin de recouper tous les résultats obtenus. Nous avons opté pour les spectroscopies infrarouges de transmission,

de réflexion spéculaire et de diffusion Raman pour des informations moléculaires. Les spectroscopies RMN et d'absorption X sont utilisées pour la caractérisation de l'environnement local des ions ciblés.

#### **1.6.3.1.1.1 Masse volumique**

La variation de la masse volumique décroît lorsque la concentration en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  croît. (5.11-4.54  $\text{g}/\text{cm}^3$ )

#### **1.6.3.1.1.2 Analyse thermique différentielle**

La  $T_g$  varie de (350-360°C) en fonction de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . L'introduction croissante de ce dernier dans la matrice tellurite dopée  $\text{Er}^{+3}$  a peu d'influence sur  $T_g$ , mais provoque une légère augmentation de la température de cristallisation. Le codopage conduit, non seulement, à une augmentation de  $T_g$ , mais aussi, de  $\Delta T$  démontrant le rôle des terres rares à la stabilisation vitreuse par rapport à la cristallisation au même titre que  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Il s'agit d'un comportement classique des verres  $\text{TeO}_2$  présentant un domaine de stabilité entre 70 et 90% de  $\text{TeO}_2$ .

#### **1.6.3.1.1.3 Mesure de l'indice de réfraction linéaire**

Les indices linéaires des verres tellurites dopés  $\text{Er}^{3+}$  et codopés ytterbium / erbium diminuent progressivement avec l'introduction de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Cette évolution est à corrélérer à la diminution de la concentration de  $\text{TeO}_2$  qui est le composant le plus polarisable. L'introduction d'oxyde d'ytterbium n'a qu'une faible influence sur les indices de réfraction linéaires, l'augmentation des indices lors du codopage ytterbium / erbium étant dans le domaine de l'incertitude de mesure. L'indice de réfraction varie de :  $n_0=2.04-1.91$ .

#### **1.6.3.1.2 Le système : $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$**

Les premiers résultats publiés sur le système  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  concernent essentiellement le domaine d'existence, la structure et les propriétés optiques des verres alors que la stabilité thermique et l'étude des phases du système à l'équilibre n'ont fait l'objet que de très peu de travaux. Toutefois, deux études récentes et complètes sur ce système ont été réalisées par S. Blanchandin [63, 64] puis par P. Charton [65, 66]. Plus précisément, S. Blanchandin a effectué une étude relativement globale du système  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ , en insistant sur

l'identification et la caractérisation thermique des verres de ce système, grâce à des analyses par diffraction des rayons X et à des analyses calorimétriques différentielles (DSC). De son côté, P. Charton s'est penché sur l'étude structurale du système  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$ , à travers des techniques telles que la spectrométrie Raman, la spectrométrie Mössbauer ou encore la spectroscopie d'absorption des rayons X. Une bonne compréhension des caractéristiques physico-chimiques des verres à base d'oxydes de tellure et de tungstène nécessite la connaissance du diagramme de phases à l'équilibre et hors équilibre du système  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$ .

L'étude a porté sur les verres du système : 5%  $\text{TeO}_2$ - 15%  $\text{WO}_3$ , [67], essentiellement parce qu'ils présentent une grande stabilité thermique, une forte tenue mécanique, une facilité d'élaboration mais surtout parce qu'ils possèdent une susceptibilité non linéaire d'ordre trois parmi les plus élevée des verres oxydes [68]. La masse volumique des verres du système  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$  déterminée par différents auteurs concorde, augmente logiquement avec le taux de tungstène croissant.  $d = 5,84$ - $6,07$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) [69]. L'indice de réfraction des verres du système  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$  suivant les auteurs varie de  $n=2.17$ - $2.20$  [70].

Les travaux antérieurs réalisés par ces différents auteurs montrent que la température de transition vitreuse  $T_g$  augmente avec le taux croissant en oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ . Varie de  $330$ - $375^\circ\text{C}$  [71].

Les verres obtenus sont transparents, homogènes, de couleur jaune pâle et de masse volumique  $5,88$   $\text{g}/\text{cm}^3$ . D'une manière générale, les verres à base de  $\text{TeO}_2$  transmettent dans un large domaine de longueur d'onde : du proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet. Le domaine de transparence des verres de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$ - 14,85%  $\text{WO}_3$ - 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  s'étend de 500 nm à 2800 nm. Très peu absorbants dans le visible et le proche infrarouge, le pourcentage maximal de transmission de ces verres est voisin de 80%. En revanche, ces verres absorbent totalement dans le domaine de l'ultraviolet entre 200 et 400nm. [67].

## Bibliographie

- [1] Marcel Poulain Cours page 1, (22 Février 2006).
- [2] J.Zarzycki, ““ Les Verres et l’Etat Vitreux ”, Edition Masson (Paris), (1982).
- [3] Holland L. « Vacuum deposition of thin films », Wiley, (N.Y.) (1956).
- [4] Wada Y. et Ashikawa M Jap. j.Appl.Phys. 15, 1725, (1976).
- [5] Kern W. Solid State Technol, 18, 25 (1975).
- [6] Kern W. Schnabel G.L. et Fisher. A. W. RCA Review, 37, 3, (1976).
- [7] Kern W. et Rosler R.S. J.Vac.Sc.Technol. 14, 1082, (1977).
- [8] Scherer G.W. J. Am. Cer. Soc. 60, 236, (1977).
- [9] Dalton .R.H.et Nordberg M. E.U.S Patent, 2, 551, (1941).
- [10] De Carli .P.S et Jamieson J.C. J.Chem.Phys, 31, 1675, (1959).
- [11] Schultz P.C Vapor phase material and processes for Glass optical Waves guides dans: Recent Advances in Fiber optic (Mittra et Bendow ed, Plenum, (1979).
- [12] Waseda Y. Okazaki H. et Massumoto T. J.Mater. Sci, 12; 1927, (1977).
- [13] Matsumoto T. et Maddin R. Mater. Sci .and Eng .19, 1, (1975).
- [14] Chaudari P. et Turnbull D. Science, 199, 11, (1978).
- [15] Vogel W. et Gerth K. Glastech. Ber, 31, 15, (1958).
- [16] Deganello S. J.Am.Cer.Soc, 55, 584, (1972).
- [17] Poulain.M ,Lucas J, Mat. Res. Bull, 10, 243, (1975).Verres et Refract, 32,505,1978).
- [18] Schröder J. Angew. Chem, 76, 344, (1964).
- [19] Tcheichivili L. résumé dans Phys. Glass. 10,38A, 312, (1969).
- [20] Weber M. J, Cline C.F , Smith W.L, Milam D, Heiman D , Hellwarth R.W  
Appl.phys. Lett, 32,403, (1978).
- [21] Goldschmidt V. M. Skrifter Norske Videnskaps Akad. (Oslo), I. Math. naturwiss.  
K. I. Nr 8, 7, 156, (1926).
- [22] Zachariasen W. H. J. Am. Chem. Soc., 54, 3841, (1932).
- [23] Zachariasen W. H. , “The atomic arrangement in glass” J. Am. Chem. Soc., 54,  
3841-3851.
- [24] Smekal A. J. Soc.Glass Technol., 35, 411 T, (1951).
- [25] Stanworth J.E. J. Soc. Glass Technol., 30, 54 T, (1946); 32, 154 T, 366 T, (1948);  
36, 217 T, (1952).

- [26] Pauling L. The nature of the chemical bond. 3<sup>o</sup> ed. Cornell Ithaca, (1960)
- [27] J.E. Stanworth, "The structure of glasses", J. Soc. Glass. Technol., 32, (1948) 154-72T; "Tellurite glasses", J. Soc. Glass. Technol., 36, (1952) 217-41T.
- [28] Sun K. H. J. Am.Cer.Soc. , 30,277, (1947).
- [29] Rawson H. Dans C.R. IV<sup>o</sup> Congrès International du Verre, Paris. Imp. Chaix Paris, (1956).
- [30] Dietzel, A., «Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten». Z. Electrochem 1942, 48, 9-23.
- [31] Barton, J.; Guillemet, C., «*Le verre Science et Technologie*».EDP Sciences Editions: 2005; p440
- [32] Uhlmann D.R. J. Non. Cryst.Solids, 7, 337, (1972).
- [33] Burke J.Cinétique de transformation de phase dans les métaux ; Masson, Paris,(1968)
- [34] Prins J.A Editeur. Physics of non-Crystalline Solids. Nort Holland.Amsterdam,1965
- [35] J.E. Shelby, "Introduction to Glass Science and Technology", the Royal Society of Chemistry (New-York), (1997).
- [36] Thèse de doctorat de Ch.Benhamidèche (2006).
- [37] A. Dietzel, Glastechnische. Berichte. 22, (1968) 41.
- [38] A. Hruby, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA .Differential Thermal Analysis", Czech. J. Phys., 22 (11), (1972) 1187-1193.
- [39] M. Saad et M. Poulain, "Glass-forming ability criterion", Mater. Sci. Forum., 19-20, (1987) 11-17.
- [40] M.C. Weinberg, "An assessment of glass stability criteria", Phys. Chem. Glasses., 35 (3), (1994) 119-123.
- [41] A. Mori, J. Ceram. Soc. Jpn. 116 (2008) 1040.
- [42] J. Li, Z. Zhu, H. Zeng, Z. Xu, Z. Wang, J. Lin, W. Huang, R.S. Armstrong, P.A. Lay, Opt. Mater. 25(2004) 401.
- [43] C. Rivero, R. Stegeman, K. Richardson, G. Stegemen, G. Turri, M. Bass, P. Thomas,
- [44] O. Lanqvist,Acta Chem. Scand., 22, 977, 1968.
- [45]. Champarnaud-Mesjard J.C., Blanchandin S., Thomas P., Mirgorodsky A., Merle T. and Frit B., "Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide : $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. 61 p.1499-1507.

- [46]. Stehlik B. and Balak B., "Crystal structure of tellurium dioxide", Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1949. 14 p.595-607.
- [47]. Leciejewicz J., "The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction", Zeitschrift für Kristallographie, 1961. 116 p.345-353.
- [48]. Lindqvist O., "Refinement of the structure of tellurium dioxide", Acta Chemica Scandinavica, 1968. 22(3) p.977-982. 65. Thomas P.A., "The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>", Journal of Physics C : Solid State Physics, 1988. 21(25) p.4611-4627.
- [49]. Lemos V., Cerdeira F., and Cardona M. "Atomic motions corresponding to zone center phonons in paratellurite", Physics Status Solidi B, 1978. 88 p.199.
- [50]. Mirgorodsky A.P., Merle-Méjean T., Champarnaud J.C., Thomas P., and Frit B., Dynamics and structure of TeO<sub>2</sub>polymorphs : model treatment of paratellurite and " tellurite; Raman scattering evidence for new g- and d-phases", Journal of Physics. and Chemistry of Solids, 2000. 61 p.501-509.
- [51]. Yakovlev D.S., Mirgorodsky A.P., Tulub A.V., and Shchegolev B.F., Nonempirical calculation of linear and nonlinear polarizability of TeO<sub>2</sub>-based molecular " clusters and piezoelectric properties of crystalline tellurium oxide", Physical and pectroscopy, 2002. 92(3) p.493-498.
- [52]. Beyer H., "Verfeinerung der Kristallstruktur von tellurit, dem rhombischen TeO<sub>2</sub>", Zeitschrift für Kristallographie, 1967. 124 p.228-237.
- [53]. Noguera O. "Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure."2003, Thèse d'Université, Université de Limoges.
- [54]. Blanchandin S., Marchet P., Thomas P., Champarnaud-Mesjard J.C., and Frit B., "New investigations within the TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system : phase equilibrium diagram and glass crystallisation", Journal of Materials Science, 1999. 34 p.1-8.
- [55]. Blanchandin S., Thomas P., Marchet P., Champarnaud-Mesjard J.C., and Frit B., "Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the TeO<sub>2</sub>-rich part of the TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>system", Journal of Materials Chemistry, 1999. 9 p.1785-1788.
- [56]. Blanchandin S., "Etude cristalochimique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> et TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>."2000, Thèse d'Université, Université de Limoges.

- 
- [57] Berthereau A., Thèse, Université de Bordeaux I, 1995
- [58] L. Petit, Thèse, Université de Bordeaux 1, N° Orde : 2565 (2002).
- [59] N. Tamagawa, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Koma
- [60] Y. Benino, Y. Takahashi, T. Fujiwara, T. Komatsu, soumis à J. Non-Cryst. Solids, 2004
- [61] H. G. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka, K. Hirao, J. of Non-Cryst. Solids, 208, 303-307, 1996
- [62] K. Hirano, Y. Benino, T. Komatsu, J. Phys. Chem. Solids, 62, 2075-082, 2001
- [63] S. Blanchandin, Thèse Université de Limoges, 2000
- [64] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, J. of Mater. Sci., 34, 4285-4292, 1999
- [65] P. Charton, L. Gengembre, P. Armand, J. Solid State Chem., 168, 175-183, 2002
- [66] P. Charton, Thèse Université de Montpellier II, 2002
- [67] C. Lasbrugas, Thèse Université de Limoges, 2004
- [68] S. Santran, L. Canioni, S. Le Boiteux, L. Sarger, T. Cardinal, E. Fargin, G.L. Flem, "Precise and absolute measurement of the complex third-order susceptibility", SPIE's 45th Annual Meeting, The International Symposium on Optical Science and Technology, San diego, California (USA), 2000
- [69] J.E. Stanworth, J. of the Soc. Of Glass Tech., 38, 425-435, 1954
- [70] A. Berthereau, Thèse Université de Bordeaux I, 1995
- [71] I. Shaltout, Y. Tang, R. Braunstein, A.M. Abu-Elazm, J. Phys. Chem. Solids, 56, 141-150, 1995.

## I. INTRODUCTION

Le verre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  prédit par Zachariassen, a vu le jour depuis quelques décennies. L'obtention de ce verre pur s'est avérée très difficile, d'ailleurs la formation du verre pur a été un sujet de controverse. Par ailleurs, les verres à base de l'oxyde d'antimoine, dans la plus-part des compositions chimiques, comportent les oxydes formateurs de réseaux traditionnels tels que les oxydes de la silice, le bore ou le phosphate, puis la découverte des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{PbCl}_2$  ont permis de relancer les recherches sur les verres d'antimoine oxyhalogénés. Les verres basés sur  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ont fait l'objet de diverses études, principalement les verres alcali-antimonites ou les verres oxyhalogénés. Ils présentent de grandes analogies avec les verres de tellures qui ont été plus largement étudiés. Ces deux types de verres constituent une sous famille très large des verres d'oxydes lourds nommés souvent sous l'abréviation anglaise HMOG (Heavy Metal Oxide Glass). Dans ce chapitre, nous avons étudié les domaines vitreux de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine.

## II. GENERALITES

### II.1 historique

En 1932 Zachariassen [1], en examinant les propriétés du cation de coordinence  $\text{Sb}^{+3}$  dans l'oxyde cristallisé, conclut que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pourrait exister forme vitreuse, par la suite Kordes prétend avoir obtenu un verre pur  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sous certaines conditions : Fusion rapide et hypertrempe [2]. L'obtention d'un verre massif  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pure n'était pas accessible en revanche en étant combiné à l'oxyde de Bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  à hauteur de 5% des échantillons de quelques millimètres ont pu être obtenus. Dans les années soixante Hadden et Kind ont pu obtenir et caractériser des compositions vitreuses à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dans le système :  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{R}_2\text{O}$  ; (avec  $\text{R}=\text{Na}^+, \text{K}^+$ ) [3]. Ainsi Bishay et Askilini ont étudié le système :  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{R}_2\text{O}$  ; (avec  $\text{R}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) [4], par la suite d'autres compositions vitreuses virent le jour telles que :  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  -  $\text{Cs}_2\text{O}$ . Ces derniers présentent des propriétés intéressantes du point de vue absorption infrarouge (IR) [5].

Dubois a aussi étudié des compositions à base de  $Sb_2O_3$  combinées aux alcalins et aux halogénures [6], plusieurs systèmes sont mis en évidence notamment ( $SrCl_2, BaCl_2$ ) et des halogénures de métaux de transition  $MnX_2$ , avec  $X = (F, Cl, Br)$ ,  $CdCl_2$  et  $SbX_3$  ( $X = F, Cl$ ). Ahmed et Holland étudièrent le système :  $Sb_2O_3 - PbCl_2 - ZnCl_2$  [7], Michel Poulain mit en évidence et étudia le système :  $Sb_2O_3 - CuI$  [8] combiné avec des halogénures de plomb ( $PbCl_2, PbBr_2, PbI_2$ ) et des halogénures de cadmium ( $CdCl_2, CdBr_2, CdI_2$ ).

### III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### III.1 PRODUITS DE DEPART

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des verres d'oxydes proviennent pour l'essentiel, des fournisseurs habituels des laboratoires de recherche : PROLABO, MERCK, FLUKA, ACCROS, ALDRICH. Les spécifications des produits de départ ne sont pas contraignantes quand on se limite à l'exploration des domaines de compositions vitreuses tout en sachant que certaines propriétés physiques peuvent être altérées.

Tableau. II.1

**Tableau. II.1 Origine et pureté des produits de départ**

Produits	Pureté (%)	Fournisseur
$Sb_2O_3$	99,6 %	Accros
$PbCl_2$	> 98%	Fluka
$AgCl$	99,9%	Aesar
$AgBr$	> 98%	Aldrich
$AgI$	> 98%	Aldrich
$ZnBr_2$	> 98%	Aldrich
$Na_2CO_3$	>97%	Merck
$K_2CO_3$	>97%	Merck
$Li_2CO_3$	>97%	Merck

### III.2 CHOIX DES CREUSETS

Etant donné la nature des produits de départ (antimoine, plomb, Argent, Zinc), le creuset utilisé doit avoir une certaine résistance chimique. L'or et le platine, sont facilement endommageables en présence de certains métaux (Sb, Pb, Cd), suite à des réactions chimiques d'oxydoréduction. En conséquence, la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans deux types de creusets :

**Tubes de verre sodocalcique** : ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si le mélange n'a pas fondu ou encore le tube commence à se déformer dans ce cas, on opte pour les tubes en silice qui peuvent résister à des températures de fusion supérieures à 1200°C, température que ne pourra atteindre la flamme du bec Mecker.

**Tubes de silice** : ces creusets sont utilisés selon la composition du verre, la température de fusion du mélange et le temps nécessaire à la fusion. Pour notre cas on a utilisé les tubes sodocalciques pour l'exploration qui résistent pour de petites quantités qui ne nécessitent pas un grand temps de fusion tandis que pour la synthèse des matrices vitreuses pour des échantillons massifs on a opté pour les tubes en silice.

### III.3 SYNTHESE DES VERRES

Les produits de départ sont pesés dans les proportions calculées. Le mélange de 2 g pour l'exploration des verres et de 10g pour la synthèse des verres massifs, (avec une incertitude de  $\pm 1$ mg). Le mélange est chauffé jusqu'à la fusion totale ce qui correspond à une température de 800-850°C environ. Le temps nécessaire à la fusion du mélange est de l'ordre de 6 à 7 minutes.

L'homogénéisation du mélange fondu est assurée par une agitation mécanique pendant quelques minutes. Néanmoins il faut limiter le temps de fusion et d'homogénéisation pour éviter l'évaporation de certains composés notamment l'antimoine et aussi pour minimiser l'attaque superficielle des parois du creuset. Le mélange est coulé à la température ambiante sur une plaque en laiton sous forme de petites gouttelettes de 2 ou 3mm de diamètre ou sous forme massive de 4 à 5 mm d'épaisseur (figure II.1 a et b)

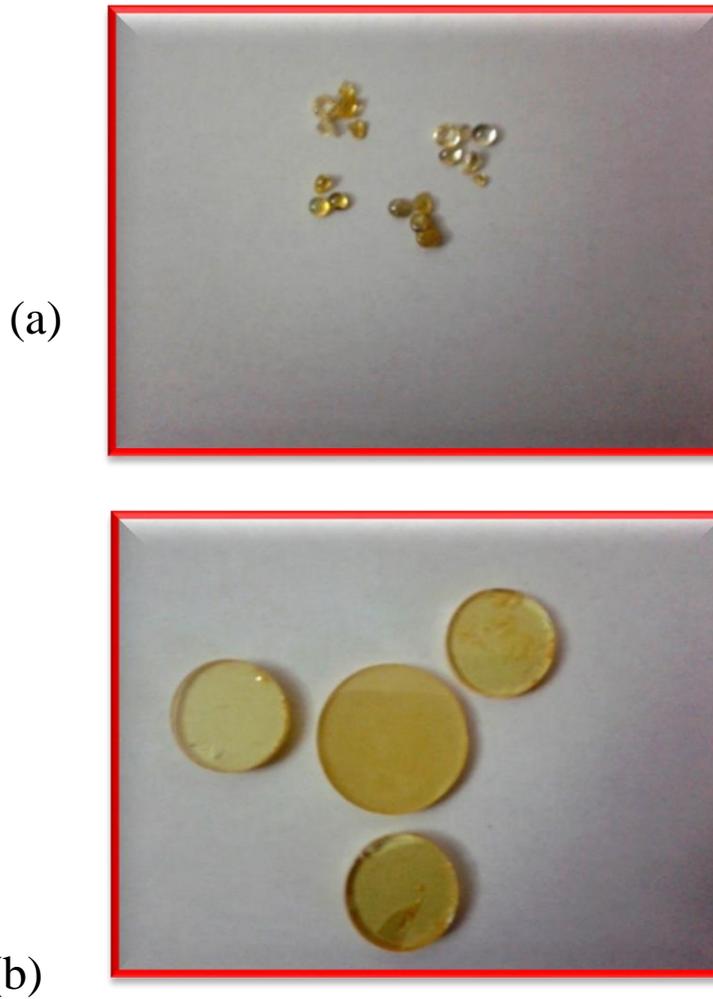


Figure .II.1 .a et b : photos de verres oxyhalogénés obtenus par : (a) trempe sous forme de gouttelettes ;( b) coulés dans des moules en silice polis



Figure II.2 Photo de verres du système : $(1-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 -30\text{PbCl}_2 -X \text{Pr}_6\text{O}_{11}$

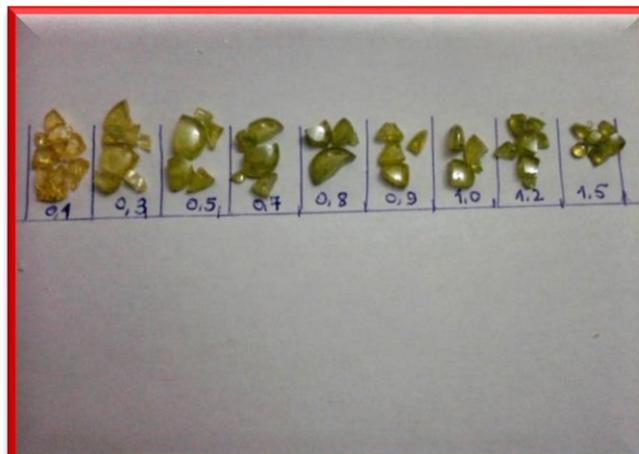


Figure II.3 Photo de verres du système :  $(1-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 30\text{PbCl}_2 - X \text{Nd}_2\text{O}_3$

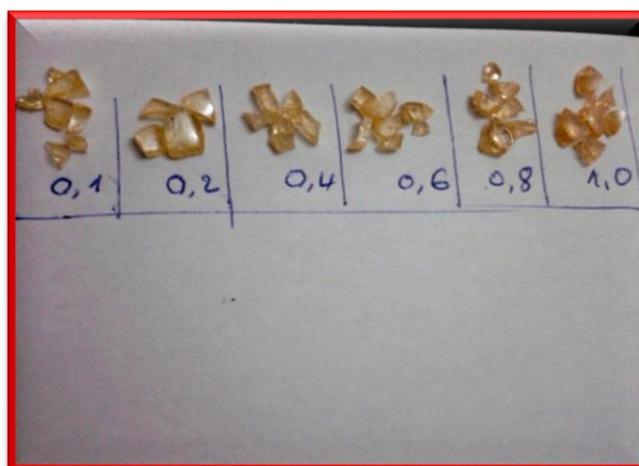


Figure. II.4 Photo de verres du système :  $(1-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 30\text{PbCl}_2 - X\text{Er}_2\text{O}_3$

Tableau : II.2 les températures de fusion des produits utilisés pour l'exploration et la synthèse.

Produits	T°fusion (°C)
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	656
$\text{PbCl}_2$	501
$\text{AgCl}$	455
$\text{AgBr}$	558
$\text{AgI}$	432
$\text{ZnBr}_2$	394

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	851
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	891
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	723

## IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.1 SYSTEMES VITREUX

Nous avons dopé le système binaire ((1-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –30PbCl<sub>2</sub> – XR) ; (X=0.1 à1.5) ; R= (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> ,Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec les terres rares , nous avons obtenu des verres dans tous les cas , il apparaît que les terres rares n'influent pas du tout sur la vitrification ce qui n'exclut pas une influence sur d'autres propriétés notamment optiques .La seule remarque que nous avons pu faire, c'est le changement de coloration de ces verres: avec l'utilisation du Praséodyme(Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) ,avec l'augmentation du %molaire de ce dernier , ces verres ont tendance à virer du jaune au vert( voir figure. II.2). Avec le Néodyme (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la coloration de ces verres passe du jaune au vert pâle voir figure II.3.Quant à l'Erbium (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ces verres s'éclaircissent et virent du jaune à l'orange voir figure II.4.

#### IV.1.1 SYSTEME BINAIRE

Le domaine vitreux du Système binaire : Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –PbCl<sub>2</sub> s'étend de x=0.10 à x=0.50 ; pour les valeurs inférieures à 0.15, on note la présence des raies de diffraction de la valentinite, variété haute température de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et pour les valeurs x > à 0.50, on constate la présence de PbCl<sub>2</sub> cristallisé [21].

Notre étude montre un domaine analogue à celui cité par la littérature qui est : (0.10≤ x≤ 0.55) voir figure II.5

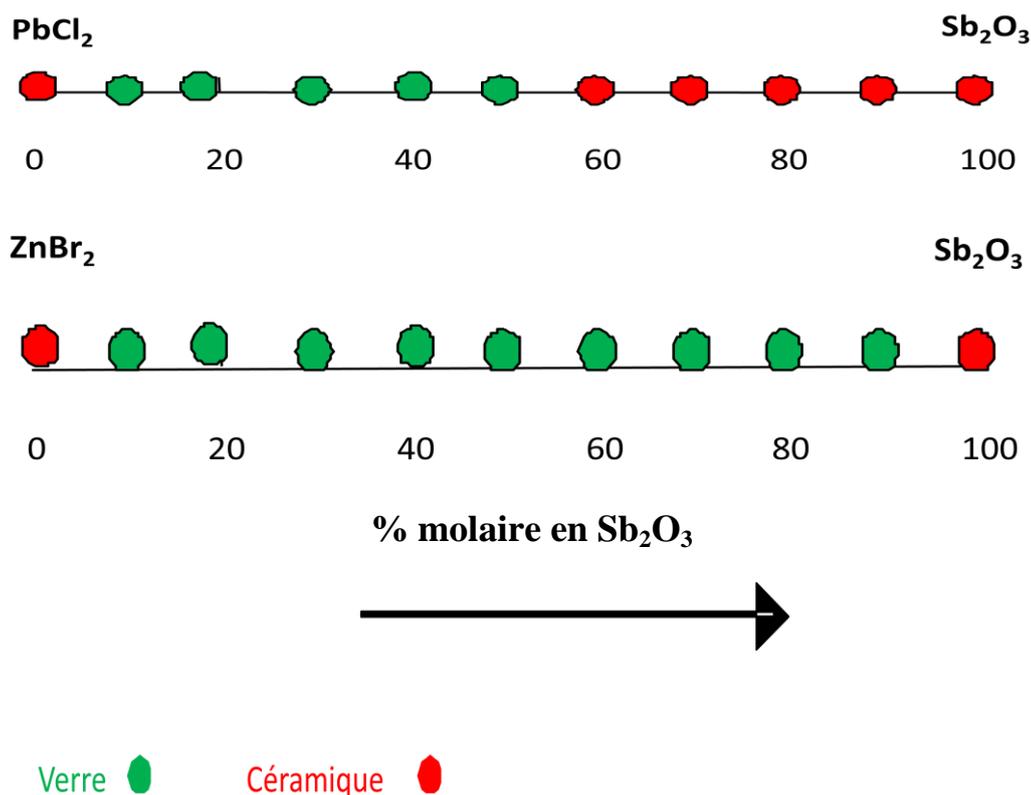


Figure: II .5 Domaine vitreux des systèmes  $Sb_2O_3$ - $ZnBr_2$  et  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$

#### IV.1.2 SYSTEMES TERNAIRES A BASE DE BROMURE DE ZINC

Le  $ZnBr_2$ , un des quatre halogénures avec  $BeF_2$  [9],  $ZnCl_2$  [10],  $PbI_2$  [11] et  $ZnBr_2$  [12] pouvant exister sous forme vitreuse a donné des verres dans toute proportion avec l'oxyde d'antimoine. Les verres obtenus sont transparents avec une coloration jaunâtre [13], dans d'autres travaux le  $GeO_2$  et  $TeO_3$  ont été utilisés pour stabiliser les verres [15,17], l'oxyde de Molybdène  $MoO_3$  a été utilisé aussi comme stabilisateur [18,19] pour et l'amélioration de la conductibilité ionique et électronique [20,21]. Les études ont montré respectivement les zones vitreuses des systèmes ternaires oxyhalogénés  $Sb_2O_3$ - $ZnBr_2$ - $WO_3$  et  $Sb_2O_3$ - $ZnBr_2$ - $MoO_3$ . L'incorporation de ces oxydes donne de larges domaines vitreux. Des matrices vitreuses stables de plusieurs millimètres ont été synthétisées. [14].

L'auteur a pu obtenir des verres au Molybdène de 30mm de diamètre refroidis à très petites vitesses dans l'enceinte du four, ainsi que le système ternaire, en l'occurrence  $Sb_2O_3$  -  $ZnBr_2$ -  $BaBr_2$  capable de donner de bons verres massifs mais avec d'assez faibles concentrations en  $BaBr_2$ . Le tableau: II.3 regroupe les résultats des températures caractéristiques des systèmes oxybromés  $Sb_2O_3$ - $ZnBr_2$  et  $Sb_2O_3$ - $ZnBr_2$ - $AgI$ . On peut voir

que la substitution de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par  $\text{ZnBr}_2$  et  $\text{AgI}$  a repoussé la température de transition vitreuse. Les compositions les plus stables sont celles où  $\Delta T$  est supérieur à 100. Ainsi que les résultats des masses volumiques respectives qui ont tendance à diminuer en fonction de la substitution de  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{ZnBr}_2$  et de  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{AgI}$ . Le large domaine vitreux du système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{ZnBr}_2$  et pris comme matrice de base et nous avons choisi comme troisième composant des oxydes alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) et des halogénures d'argent ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ). Les figures II. (6-11) représentent les zones vitreuses pour les six systèmes ternaires. Les limites correspondantes sont réunies dans le tableau II.4.

Ces verres sont obtenus par trempé rapide sous faible épaisseur. On remarque en particulier que dans les systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{ZnBr}_2-(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O})$ , la vitesse de cristallisation est très élevée par rapport aux ternaires contenant ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ).

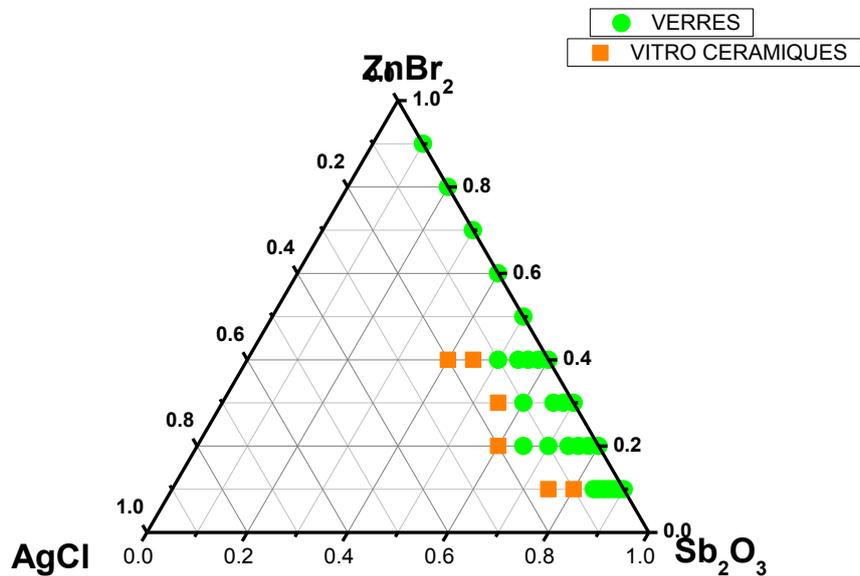


Figure .II.6 Domaine vitreux du système :  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{PbCl}_2-\text{AgCl}$

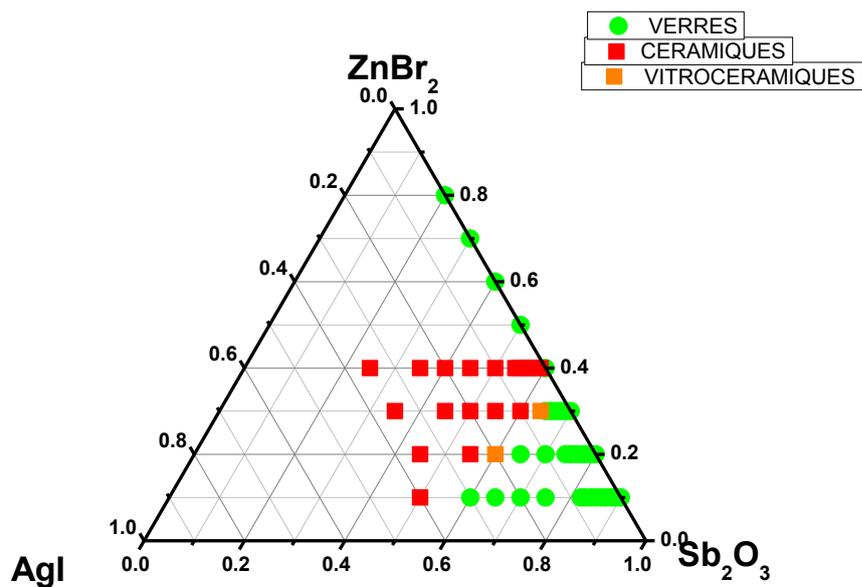


Figure .II.7 Domaine vitreux du système :  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ -  $\text{AgI}$

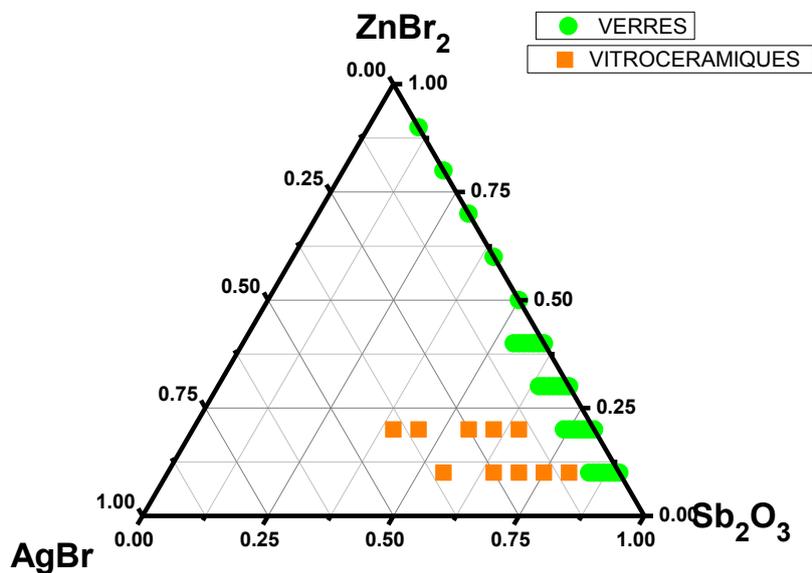


Figure .II.8 Domaine vitreux du système :  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ -  $\text{AgBr}$

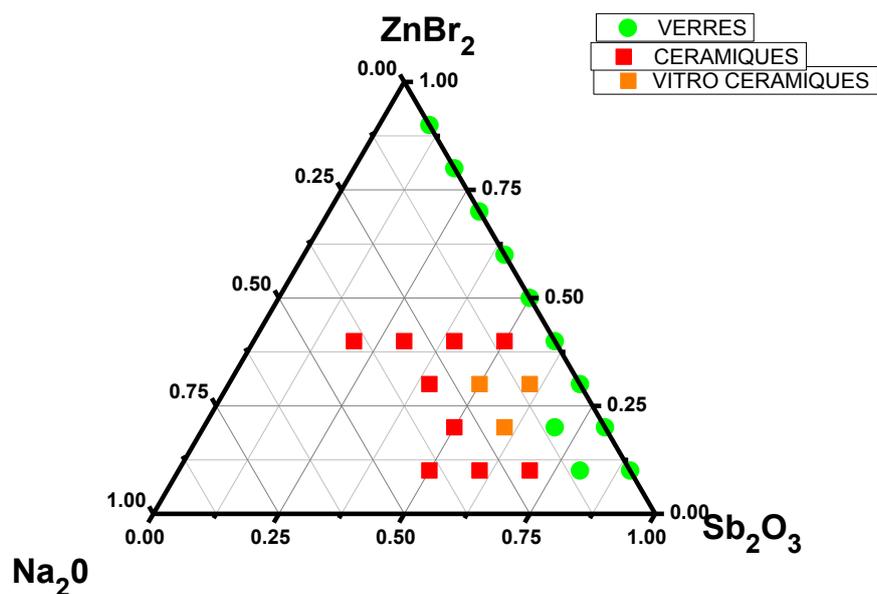


Figure .II.9 Domaine vitreux du système : Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbCl<sub>2</sub>- Na<sub>2</sub>O

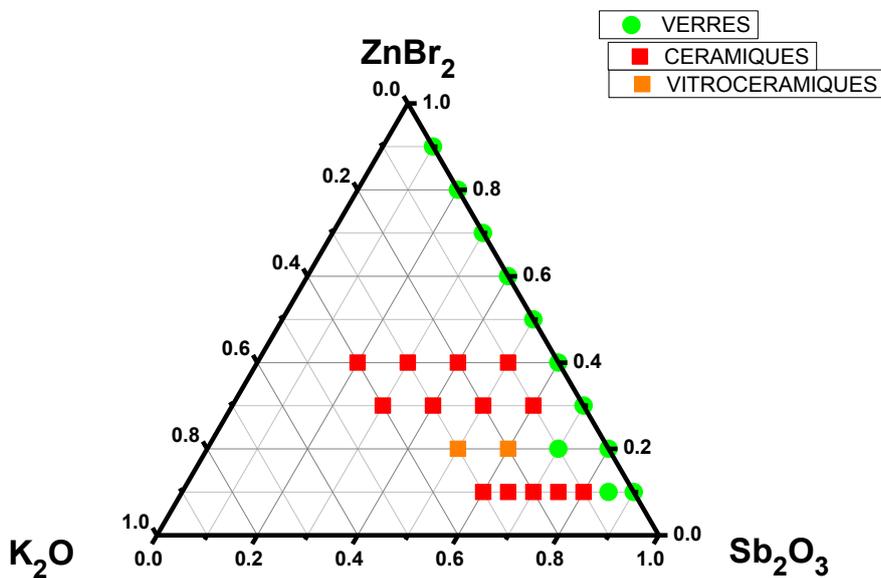


Figure .II.10 Domaine vitreux du système : Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbCl<sub>2</sub>- K<sub>2</sub>O

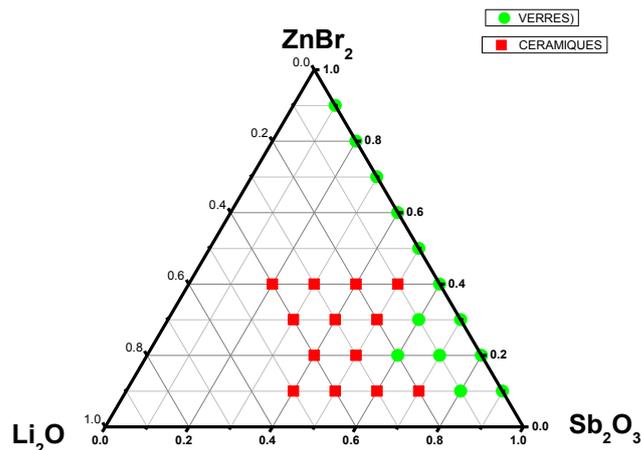

 Figure .II.112 Domaine vitreux du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 

 Tableau : II.3 Etude du système binaire de verres ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ ) et le système ternaire ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-AgI}$ ).

Acronyme	Composition	Densité $\text{g/cm}^3$	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> (°C)	S	H'
SZ90.10	90Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10 ZnBr <sub>2</sub>	5.209	290	412	442	122	12.62	0.42
SZ80.20	80Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20 ZnBr <sub>2</sub>	5.107	312	441	470	129	11.99	0.41
SZ70.30	70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 ZnBr <sub>2</sub>	4.995	322	460	486	138	11.14	0.43
SZA10.10	80Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10 ZnBr <sub>2</sub> - 10AgI	5.192	291	388	410	97	7.33	0.33
SZA10.20	70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10 ZnBr <sub>2</sub> - 20AgI	5.210	294	411	438	117	10.74	0.39
SZA10.30	60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 10 ZnBr <sub>2</sub> - 30AgI	5.187	303	434	467	131	14.26	0.43
SZA20.10	70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20 ZnBr <sub>2</sub> - 10AgI	5.204	305	422	442	117	7.67	0.38
SZA20.20	60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20 ZnBr <sub>2</sub> - 20AgI	5.098	316	426	459	110	11.48	0.35
SZA20.30	50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20 ZnBr <sub>2</sub> - 30AgI	5.089	306	363	377	57	2.61	0.18

SZA30.10	60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 ZnBr <sub>2</sub> - 10AgI	5.053	304	349	360	45	1.63	0.15
SZA30.20	50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 ZnBr <sub>2</sub> - 20AgI	5.186	302	397	410	95	4.09	0.31
SZA30.30	40Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 ZnBr <sub>2</sub> - 30AgI	5.236	450	460	473	10	0.29	0.02

$$S = (T_p - T_x)(T_x - T_g)/T_g ; \quad \Delta T = (T_x - T_g) ; \quad H_R = T_x - T_g/T_f - T_x$$

ou  $H' = (T_x - T_g)/T_g ; \quad (\text{Simplifié})$

Lors de l'étude des systèmes : (90-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 10 ZnBr<sub>2</sub> -X AgI ; (80-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 20 ZnBr<sub>2</sub> - X AgI et (70-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 30 ZnBr<sub>2</sub> voir tableau II.3 .On observe l'influence du % molaire de ZnBr<sub>2</sub> et d'AgI .On remarque que dans les binaires l'augmentation de ZnBr<sub>2</sub> provoque l'accroissement des températures caractéristiques T<sub>g</sub>,T<sub>x</sub> et T<sub>p</sub> ,ainsi que la stabilité thermique vis à vis de la dévitrification augmente. Il en est de même pour les ternaires concernant la concentration en AgI et jusqu'à 20% de ZnBr<sub>2</sub> et au-delà de cette concentration, on observe une nette diminution des températures et surtout de la stabilité.

**Tableau : II.4. Limites des zones vitreuses exprimées en % molaire du système : Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ZnBr<sub>2</sub>- (AgCl, AgI, AgBr) et (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O).**

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnBr <sub>2</sub>	AgCl	AgI	AgBr	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O
10 - 90	10 - 90	-	-	-	-	-	-
54 - 89	10 - 40	0 - 15	-	-	-	-	-
66 - 89	10 - 30	-	0 - 30	-	-	-	-
54 - 89	10- 40	-	-	0 - 6	-	-	-
70 - 90	10 - 20	-	-	-	0 - 10	-	-
76 - 85	10 - 20	-	-	-	-	0 - 10	-
60 - 85	10 - 30	-	-	-	-	-	0 - 10

## V. CONCLUSION

- L'étude du système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2$ , nous montre la formation des verres dans les proportions (0.1 à 0.55 % molaire) de  $\text{PbCl}_2$ .
- Les terres rares n'influent pas du tout sur la vitrification ce qui n'exclut pas une influence sur d'autres propriétés notamment optiques. La seule remarque que nous avons pu faire, c'est le changement de coloration de ces verres:
- Pour le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{ZnBr}_2$ , nous avons obtenu des verres dans les proportions (0.1 à 0.9% molaire) de  $\text{ZnBr}_2$ .
- Dans les systèmes ternaires étudiés : le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{ZnBr}_2 - \text{AgX}_x$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), des verres oxybromés ont été synthétisés avec l'introduction des halogénures d'argent ( $\text{AgCl}, \text{AgI}, \text{AgBr}$ ), nous ont permis de déterminer les domaines vitreux, le plus intéressant est observé avec ( $\text{AgI}$ ) est à un degré moindre avec ( $\text{AgCl}$ ), quant à ( $\text{AgBr}$ ) le domaine reste très limité.
- Dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{ZnBr}_2 - \text{M}_x\text{O}_y$  ( $M = \text{métaux alcalins (Li, Na, K)}$ ) le meilleur système vitreux est observé avec l'oxyde de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), pour les deux autres oxydes alcalins le domaine reste très limité.

## Bibliographie

- [1]. W.H.Zachariasen « Atomic Arrangement in Glass » J. Am; Soc.54 (1932) 3841-51.
- [2]. E.Kordes, Z.Phys.Chem. B43 (1939) 173-90.
- [3].W.A Hedden et B .W.King, J.Am.Ceram.Soc.39 (1956) 218.
- [4]. A.M.Bishay et P.Askalani, VII.Internat; Glaskongre, Brüssel 1965.  
C.r Charleroi: Union Sci. Continentale du verre 1965.I.3.1/24, 1-12.
- [5]. A. Winter, Verres Refract., 36 (1982) 353 ; Brevet Français n°1544060(18 décembre 1967).
- [6]. B.Dubois, Thèse, Université de Bordeaux, 1984.
- [7]. M.M. Ahmed et D. Holland, Glass Techn. 28 (1987) 141.

- [8]. M.Poulain, XI Internat Symposium on Non Oxide and new optical Glasses, Sheffield (1998).
- [9] K. H. Sun, Fluoride glasses, *Glass tech.*, 20 (1979) 36-40
- [10] . L. G. Van Uitert and S. H. Wemple, ZnCl<sub>2</sub> glass: A potential ultralow-loss optical fiber material, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 57-59
- [11] . A. Winter, Glass formation, *J Amer Ceram Soc*, 40 (1957) 54-58
- [12] J. Duffy and M. D. Ingram, Zinc bromide glass, *J. Non Cryst. Solids*, 58 (1983) 143.
- [14]. M.Legouera, Thèse, Université d'Annaba (2004).
- [15]. X. Wu, J. P. Denis, G. Ozen, P. Goldner, M. Genotelle, F. Pellé,
- [16] . *Chem.Phys.Letters*, Vol 203, No 2-3, Feb 1993.
- [17] . X. Wu, J. P. Denis, G. Ozen, F. Pellé, *J.Luminescence*, 60-61 (1994) 212-215.
- [18] . G. Poirier, Cid B. de Araujo), Y. Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro, M. Poulain, Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters, *Journal Of Applied Physics* Volume 91, Number 12 15 June 2002.
- [19]. B. Bridge, N.D. Patel, *J. Mater; Sci.* 21 (1986) 1187.
- [20]. J.N. Yao, Y.A. Yang, B.H. Loo, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1856. 21 R. Berger, P. Beziade, A. Levasseur, Y. Servant, *Phys. Chem. Glasses* 31 1990,231
- [21] A.F. Wells "Structure Inorganic Chemistry" Clarendon) Press, Oxford. (1975)

## I. Introduction

Le but de ce travail est d'étudier de nouvelles compositions à base d'oxyde d'antimoine de chlorures de plomb et d'argent, qui pourraient nous amener à un nouveau matériau optique. Les verres d'antimoine à base de  $Sb_2O_3$  ont fait l'objet de diverses études principalement sur les antimonites alcalins [1,2] de nombreux rapports concernent l'oxyhalogénure d'antimoine, ils présentent des similitudes étroites avec les verres de tellurites qui ont été largement étudiés. Les chlorures d'halogénure métallique de plomb et d'argent peuvent être incorporés dans les verres d'oxydes lourds, pour obtenir une très grande sous famille. [3]. Ce travail est centré sur les verres ternaires  $Sb_2O_3$ ,  $PbCl_2$  et  $AgCl$  et spécialement sur les propriétés mécaniques et optiques en agissant d'une part sur  $AgCl$  et d'autre part sur  $PbCl_2$ .

## II. Propriétés des matériaux utilisés

Tableau : III.1 Propriétés et pureté des matériaux de départ utilisés

Composants Chimiques	Fournisseurs	Pureté %	Densité ( $g/cm^3$ )	Masse molaire ( $g/mol.$ )	Dureté Vickers ( $N/mm^2$ )	Volume molaire ( $cm^3/mol.$ )
$Sb_2O_3$	Acros Organics	99,99	5.75	291.5	65-68	50.79
$AgCl$	Alfa Aesor	99,9	5.4	143.32	10-12	26.54
$PbCl_2$	Hichem	>99,0	5.7	278.1	138-140	48.78

## III. TECHNIQUES UTILISEES

### III.1 Analyse thermique: (DSC) et principe de fonctionnement

Les températures ( $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$ ) ont été déterminées sur une DSC Q20 (Seiko TA Instruments), (voir figure III.1). L'appareil a été préalablement calibré en utilisant des matériaux standards dont les températures de fusion sont connues. L'échantillon est

broyé, pesé (environ 5 à 10mg) et introduit dans une capsule en aluminium (pouvant résister à une température de 600°C) scellée afin d'éviter tout risque de contamination de la cellule du four par des réactions chimiques de décompositions ou de dégagement gazeux. Une autre capsule vide de même nature servant de référence. Les deux capsules sont placées dans l'enceinte du four (voir figure III.2). Les mesures sont effectuées en mode dynamique à une température de chauffe de 10°C/min, sous atmosphère inerte d'azote entre 100 et 550°C. L'erreur estimée est de  $\pm 2^\circ\text{C}$  pour  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$ . L'écart de chaleur entre la référence et l'échantillon représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique 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 (voir figure III. 3). Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (en fonction de son  $C_p$ ). Comme il n'y a aucune différence de flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base (voir chapitre I figure I.7). A une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base qui s'étend sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du  $C_p$  du solide au  $C_p$  du liquide) ce qui correspond à la « transition vitreuse ». Le matériau devient mou et sa viscosité, quasi infinie dans l'état solide, décroît rapidement à mesure que la température augmente. La mobilité ionique est alors notable, de ce fait, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner éventuellement naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables ; un réarrangement de la structure est alors possible. La recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. On repère habituellement la température de début de cristallisation  $T_x$  et la température du sommet du pic de cristallisation  $T_p$ . Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau à l'état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé. A une température plus élevée, les phases cristallisées fondent à leur tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note  $T_f$  la température de fusion au début de ce pic de fusion. Ces trois phénomènes peuvent être observés sur la figure III.4 ci dessous.

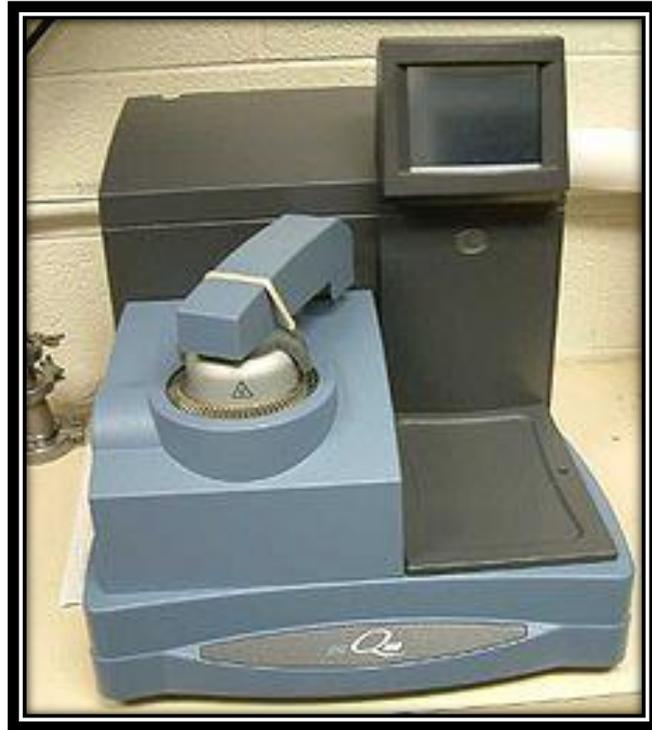


Figure : III.1 Photo de DSC Q20 (Seiko TA)

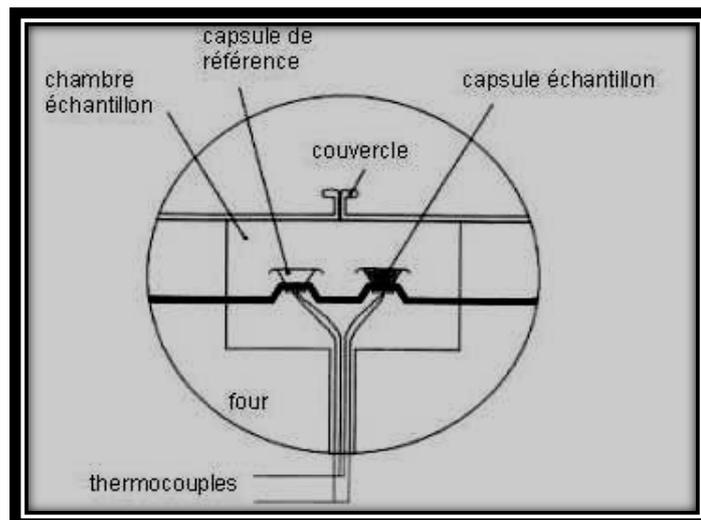
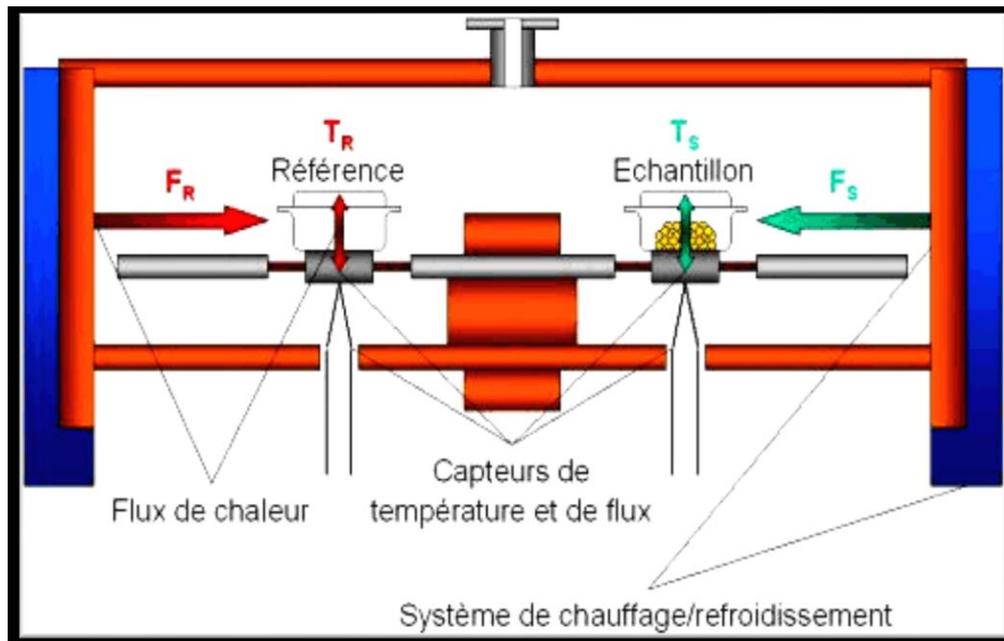


Figure : III.2 Schéma simplifié d'une cellule DSC



**Figure : III.3 Schéma du principe de fonctionnement de la DSC**

$F_S$  : Flux de chaleur de l'échantillon ;  $T_S$  : Température de la capsule contenant l'échantillon  
 $F_R$  : Flux de chaleur de référence ;  $T_R$  : Température de la capsule de référence (vide)

La détermination des températures caractéristiques  $T_g$ ,  $T_x$ , et  $T_f$  se fait à partir de l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe, quant à  $T_p$  c'est la température qui correspond au pic de la courbe.

La stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation peut être évaluée par différents paramètres numériques basés sur les températures caractéristiques. Le premier d'entre eux, dit critère de Hruby, [4] et Le facteur S, introduit plus tard [5] ou encore  $\Delta T$ . Ce critère tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est prise en compte également. Plus le pic est large c'est-à-dire  $(T_c - T_x)$  grand, plus le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification [6]. Plus cette différence est grande et plus le verre est stable lorsqu'il est chauffé au dessus de la  $T_g$ . La stabilité des verres est un aspect d'une grande importance pour certaines opérations telles que le recuit ou le fibrage.

### III.2 Analyse physique : mode et principe de détermination de la masse spécifique (densité)

La densité se définit comme le rapport à une température, de la masse spécifique de l'échantillon et la masse spécifique de l'eau dans le cas des liquides et des solides, et la masse spécifique de l'air dans le cas des gaz. C'est une grandeur physique sans unité.

La masse spécifique est définie par le rapport de la masse de l'échantillon à son volume, l'unité usuelle est le  $\text{g/cm}^3$ . On notera que le terme densité est souvent utilisé de façon impropre pour désigner la masse spécifique, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la densité, les plus courantes sont :

- La pycnométrie
- La méthode de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$ .

Nous avons utilisé un appareil du type : « METTLER TOLEDO » (voir figure: III. 4)  
 .Le solvant a été retenu pour les caractéristiques suivantes :

- C'est un liquide inerte et peu volatil
- Ayant une faible viscosité et donc une bonne mouillabilité
- Grande précision de sa masse volumique en fonction de la température (néanmoins sa manipulation nécessite certaines précautions car c'est un poison).

La mesure de la densité consiste à peser l'échantillon à l'air et en immersion dans le  $\text{CCl}_4$  et ensuite elle est déterminée selon la relation suivante :

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)(m_3 - m_2)} \rho_{\text{CCl}_4} \quad (1)$$

$m_1$  : Masse (nacelle + produit)

$m_0$  : Masse de la nacelle vide ;

$m_2$  : Masse apparente de la nacelle vide plongée dans le solvant

$m_3$  : Masse apparente de la nacelle remplie plongée dans le solvant

$\rho_{\text{CCl}_4}$ : Masse volumique du tétrachlorure de carbone à la température T (°C)

La densité de  $\rho_{\text{CCl}_4}$  est déterminée selon la relation : [7]

$$\rho_{\text{CCl}_4} (T) = (1,5940 - 1,9 \cdot 10^{-3} (T - 20)) \quad (2)$$

L'incertitude de cette méthode est de  $\pm 0,02$ .

Les volumes molaires sont déterminés par la relation suivante :

$$V = \sum X_i \cdot M_i / d \quad ; \quad (3)$$

$X_i$  : proportion molaire de l'élément  $i$ .

$M_i$  : masse molaire de l'élément  $i$ .

$d$  : densité du matériau étudié.



**Figure : III.4 Photo de l'Appareil : METTLER TOLEDO**

### III.3 Caractérisation mécanique

#### III.3.1 micro dureté

Les micro duretés Vickers sont déterminées sur un micro duromètre du type : » « MATSUZAWA.VMT-7S » voir figure III.5, sous une charge de 50 g et un temps indentation de 10 secondes. Sur des échantillons préalablement polis ne présentant pas de rayures pouvant influencer les résultats. Le principe consiste à appliquer sur la surface polie et plane d'un échantillon une force constante pendant un temps (t) à l'aide d'un poinçon appelé indenteur. Dans la méthode Vickers que nous avons employée, l'indenteur est une pyramide en diamant à base carrée dont l'angle au sommet entre deux faces triangulaires vaut  $136^\circ$ . (Voir figure III.6), pour caractériser la dureté et le mode de la surface du verre de déformation, la technique d'indentation par pénétration a été utilisée. Quand un pénétrateur pointu, comme l'indenteur Vickers est chargé sur un matériau, une empreinte de surface résiduelle est observée après le déchargement, et la dureté du matériau est généralement estimée à partir de la surface de l'empreinte. La déformation est fonction de la charge appliquée et du temps de maintien sous charge.



Figure III.5: Photo du Microduromètre Matsuzawa.VMT-7S

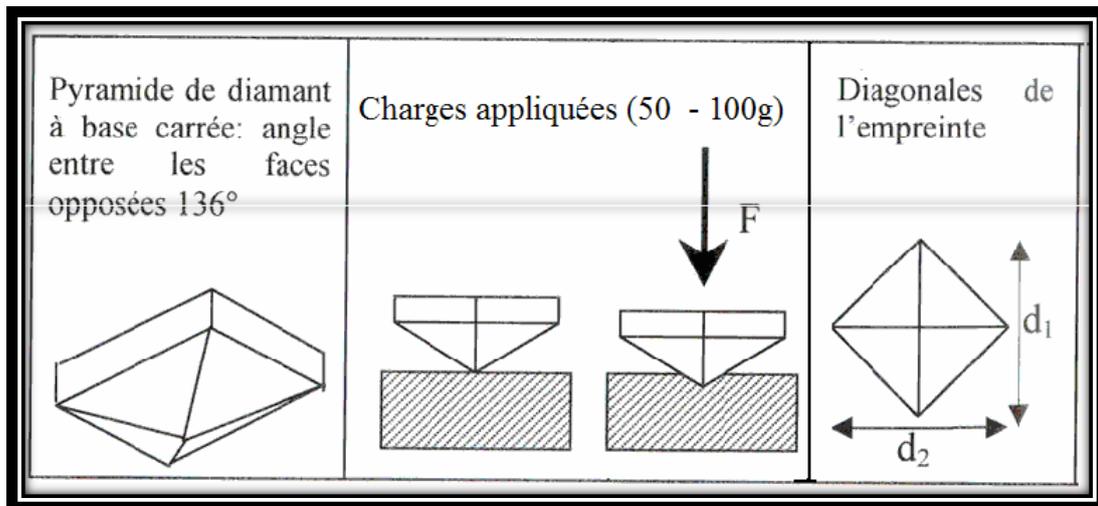


Figure III.6 Géométrie de l'empreinte de l'indenteur

La valeur de la dureté Vickers est déduite de l'expression suivante :

$$H_v = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (4)$$

$P$  : la charge appliquée (kg)

$d$  : la valeur moyenne arithmétique des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (mm)

$H_v$  : la dureté Vickers en  $\text{kg}/\text{mm}^2$

Ou alors elle peut être aussi déterminée par la relation suivante :

$$H_v = \frac{1,8544 \times 0,102 \times P}{d^2} 10^6 \quad (5)$$

$P$  : charge appliquée (N)

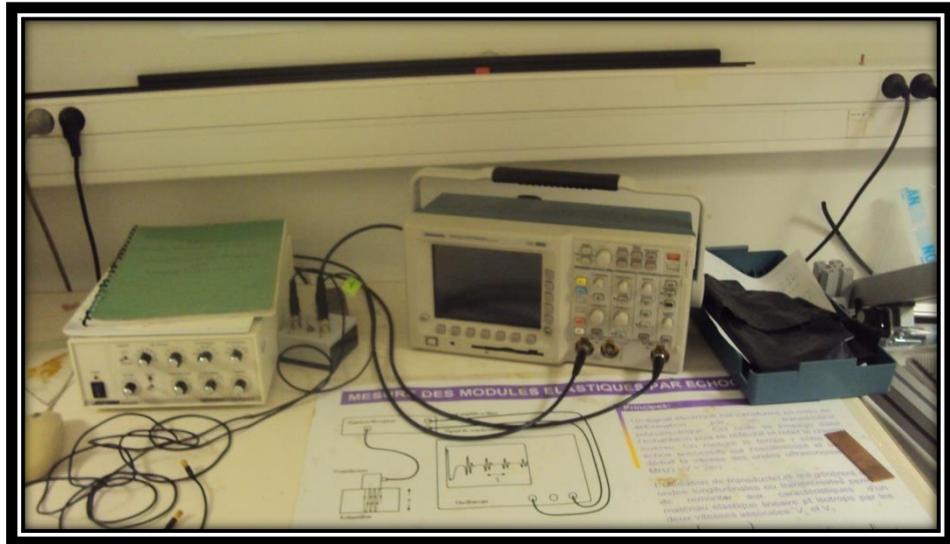
$d$  : valeur moyenne arithmétique des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  ( $\mu\text{m}$ )

$H_v$  : dureté Vickers en (Pa)

### III.3.2 modules d'élasticité

Les modules de Young de Coulomb et de Poisson sont déterminés sur un appareil ultrasonore utilisant des transducteurs pour vitesse longitudinale et transversale du type ;

« Paramétric modèle 5800 » et un oscilloscope Modèle « 54502A ». voir figure III.7. Cette technique est basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversale  $V_T$  d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. L'onde ultrasonore est une vibration mécanique dont la fréquence peut être comprise entre 10KHz et quelques centaines de KHz. Tout matériau peut être schématisé par un réseau de masses élémentaires (atomes) reliées les unes aux autres par des ressorts (forces interatomiques). Si les liaisons sont rigides, le mouvement de l'onde sera transmis d'une manière instantanée et l'ensemble temporel qui augmente avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde directement liée à la rigidité des liaisons interatomiques [8]. La technique utilisée est une méthode non destructive. La propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction-compression) et transversales (ondes de cisaillement) est mesurée dans le matériau. Voir figure : III.8



**Figure : III.7 Photo de L'Appareil ultrasonore du type : « Paramétric modèle 5800 » et un Oscilloscope Modèle « 54502A »**

### **Principe de fonctionnement :**

Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversale  $V_T$  de l'onde ultrasonore générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique. Ce dernier qui joue le

rôle d'émetteur et de récepteur à la fois, transmet une impulsion mécanique par l'intermédiaire d'une graisse. L'onde se propage dans le verre et est réfléchi sur la face opposée de l'échantillon en suivant les lois de Snell-Descartes. La présence de liaisons élastique au sein d'un matériau provoque un retard temporel dans la réponse, qui s'accroît en fonction de la distance parcourue. Ainsi, la vitesse de propagation de l'onde dépend directement de la rigidité des liaisons du matériau [9]. On visualise alors sur l'écran de l'oscilloscope, un signal constitué d'une séquence d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde ultrasonore, sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur (figure III-9). L'intervalle de temps entre deux échos successifs est mesuré et nous permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales figure III-9. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon, on mesure le retard temporel temps mis par l'onde pour effectuer un aller-retour entre deux échos successifs. La vitesse de propagation de l'onde est alors déduite de la relation Suivante:

$$V_{\text{Onde}} = \frac{2e}{\tau} \quad (6)$$

$e$  : épaisseur de l'échantillon (mm)

$\tau$  : temps mis par l'onde pour un aller retour ( $\mu\text{s}$ )

Comme nous pouvons calculer le module élastique  $E$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de compression  $K$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  à partir de la vitesse de propagation des ondes selon les expressions suivantes:

$$E = \rho \cdot V_T^2 \cdot \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (7)$$

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad (8)$$

$$K = \rho \cdot \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{3} \quad (9)$$

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (10)$$

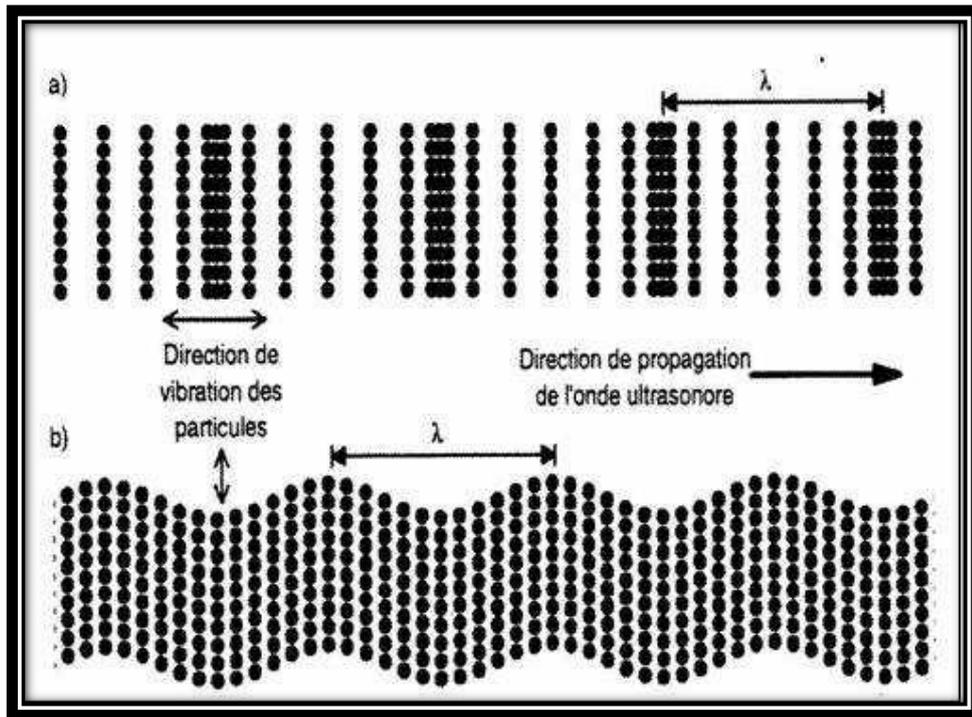


Figure : III.8 Schéma de propagation dans un milieu des ondes :  
a) longitudinales ; b) transversales

$V_L, V_T$  : Vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales (m/s)

$\rho$  : Densité du matériau ( $\text{Kg/m}^3$ )

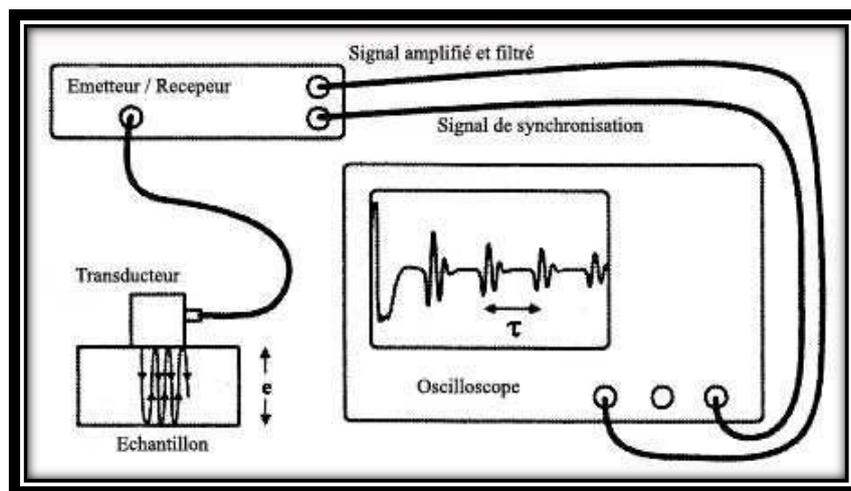


Figure : III.9 Schéma simplifié de l'appareil ultrasonore

### III.4 Analyse optique

#### III.4.1 Détermination de l'indice de réfraction par la technique optique (M Line)

L'indice de réfraction est une propriété optique importante fréquemment déterminée dans l'étude des verres. C'est un paramètre qui permet de déterminer la propagation de la lumière dans un milieu quelconque et qui dépend de la vitesse de la lumière dans le milieu par rapport au vide. Il est défini comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide sur la vitesse de la lumière dans le milieu considéré.

$$n(\lambda) = \frac{c}{v} \quad (11)$$

n : Indice de réfraction du milieu

c : Vitesse de la lumière dans le vide

v : Vitesse de propagation de la lumière dans le milieu d'indice n

Les verres d'antimonates sont caractérisés par des indices de réfraction supérieurs à 2 [10,11], par conséquent, ils ne peuvent pas être mesurés par des réfractomètres classiques. Dans notre cas, la méthode utilisée pour mesurer les indices linéaires de réfraction des échantillons vitreux étudiés est la technique M-line. La spectroscopie M-line permet une mesure fiable de l'indice de réfraction. Cette technique se base sur le couplage d'un prisme avec la surface du matériau que l'on veut analyser. Il faut impérativement que la surface de l'échantillon soit parfaitement plane pour assurer un contact total avec la surface du prisme. L'interface prisme-échantillon est le dioptre séparant les deux milieux réfringents. La photodiode sert à mesurer l'intensité du rayon réfléchi. L'ensemble prisme-échantillon peut effectuer des rotations d'un angle  $\theta$  pour modifier l'angle d'incidence  $\theta_1$  (voir figure III-10). Les mesures ont été effectuées au Laboratoire (UMR Sciences Chimiques, Université de Rennes1, Rennes cedex, France). L'appareil utilisé est un modèle conventionnel à prisme METRICON. Voir figure III.12 .L'ensemble prisme-échantillon est traversé par un rayon incident d'un laser He-Ne d'une longueur d'onde  $\lambda = 632.8$  nm. D'autres longueurs d'onde d'un laser modulable argon peuvent être utilisées le cas échéant pour mesurer l'indice de réfraction à différentes longueurs d'onde. Les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont respectivement formés entre le rayon incident et la normale au dioptre séparant

l'échantillon à mesurer du prisme, et entre le rayon réfracté et cette même normale. Les indices  $n_1$  et  $n_2$  sont respectivement les indices de réfraction du prisme (connu) et de l'échantillon (valeur à mesurer). Les angles incidents et réfractés vérifient la loi de Snell-Descartes:

$$n_1 \cdot \sin\theta_1 = n_2 \cdot \sin\theta_2 \quad (12)$$

Suivant la valeur de l'angle d'incidence  $\theta_1$  et des valeurs des indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$ , il se produit soit une réflexion totale, soit une réfraction (voir figure III-10).

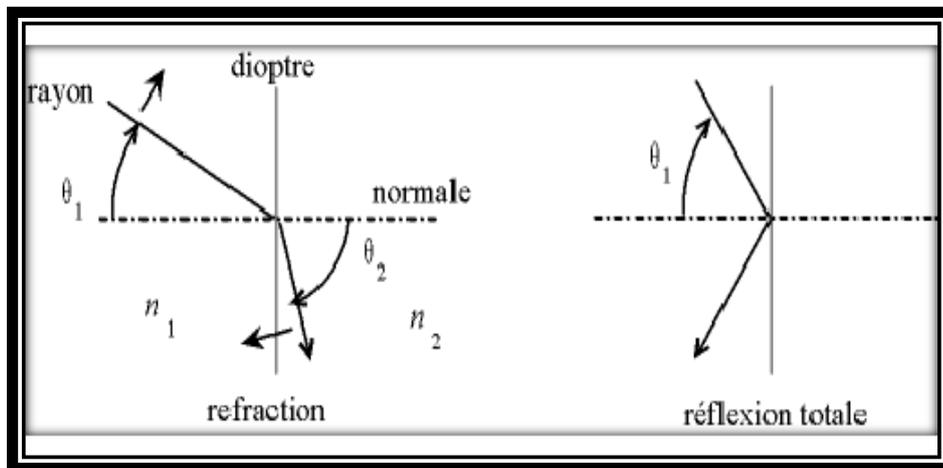


Figure : III.10 Schéma des phénomènes de réfraction et de réflexion totale

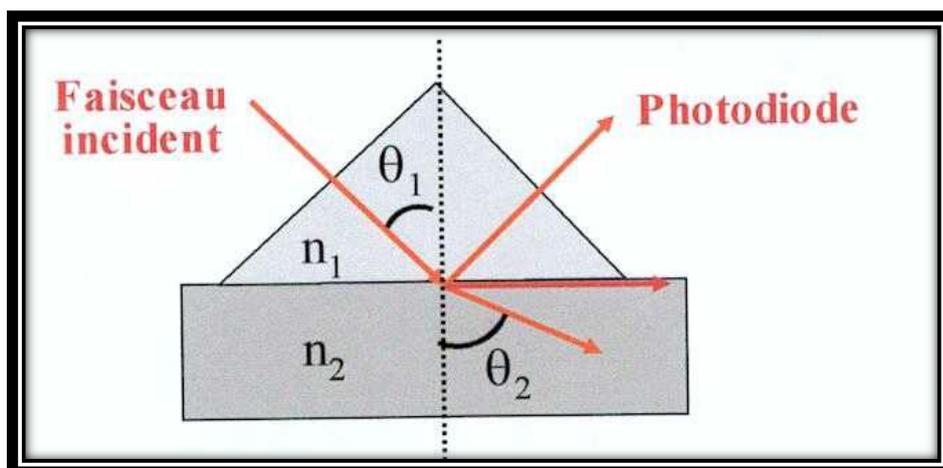


Figure : III.11 Schéma du Montage de la technique M-Line

### III.4.2 Transmission optique (UV)

Le domaine de transmission d'un matériau est limité aux courtes longueurs d'onde par la barrière ultraviolet-visible et aux grandes longueurs d'onde par la barrière infrarouge. Certaines substances ne peuvent transmettre la lumière à cause de l'interaction qui existe entre les photons et les atomes ou les molécules les constituants. Par exemple, les métaux sont des matériaux opaques puisqu'ils comportent des électrons libres qui interagissent fortement avec la lumière. Mais la lumière peut également interagir avec d'autres électrons. Il y aura excitation si l'énergie de la lumière est suffisante. En général, l'énergie est si grande que les longueurs d'onde correspondantes tombent dans l'ultraviolet. C'est le cas pour le verre ordinaire qui est opaque dans le domaine de l'ultraviolet [12]. La transmission est l'une des propriétés principales et la plus connue des verres. Le domaine de transparence dépend de la composition chimique et des éléments présents dans le verre. Dans les verres de silicates ou d'oxydes, la limite d'absorption en ultraviolet dépend généralement de l'état de liaison des ions oxygènes. Si les verres renferment des éléments de transition, on remarque alors des bandes d'absorption dans le visible du spectre se traduisant par une coloration de ces verres qui demeurent transparents. La limite de transparence des verres fluorés dans le domaine de l'ultraviolet se situe autour de 200 nm, alors que pour les chalcogénures, elle se trouve autour de 800-1000 nm ; ce qui explique que ces verres sont appelés verres noirs puisqu'ils absorbent toutes les longueurs d'onde du visible.

Pour le domaine de l'infrarouge, les verres fluorés transmettent jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ , alors que les verres de silices sont limités à 4-5  $\mu\text{m}$ . Certaines compositions à base de chalcogénures sont utilisées dans les dispositifs de transmission d'ondes électromagnétiques infrarouges de longueurs d'ondes supérieures à 8-10  $\mu\text{m}$  puisqu'ils transmettent jusqu'à 25  $\mu\text{m}$ . La transmission UV-VIS a été enregistrée sur un spectrophotomètre du type : Perkin Hemler opérant entre 200 et 3000 nm. (Voir figure : III.12). Les spectres de transmission des échantillons vitreux étudiés dans notre travail, ont été enregistrés dans un domaine de longueur d'onde entre 200-3000 nm, dans l'ultraviolet-visible proche infrarouge et jusqu'à une longueur d'onde de 25  $\mu\text{m}$  dans le moyen infrarouge. Les échantillons vitreux ont nécessité un polissage « miroir » et ont des épaisseurs moyennes d'environ 2 mm. Ces techniques d'analyse sont rapides et peu contraignantes. Elles se caractérisent par une limite de détection inférieure à 1%, ces

spectrophotomètres permettent l'enregistrement immédiat et direct de la transmission (ou de l'absorption) en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.



**Figure : III.12** Photo du spectrophotomètre du type : Perkin Hemler

### III.4.3 Transmission optique (IR)

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été effectuées, à la température ambiante, en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau du type : » Bruker Tensor 37 » opérant entre 400 et 4000 nm, figure : III.13, sur des lames de verre à faces parallèles polies d'une épaisseur comprise entre 1 et 4 mm.



**Figure : III.13** Photo du spectrophotomètre du type : Bruker Tensor 37

## IV. ETUDE DES SYSTEMES : $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ - $\text{AgCl}$

### IV.1 Diagramme ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{PbCl}_2$ - $\text{AgCl}$

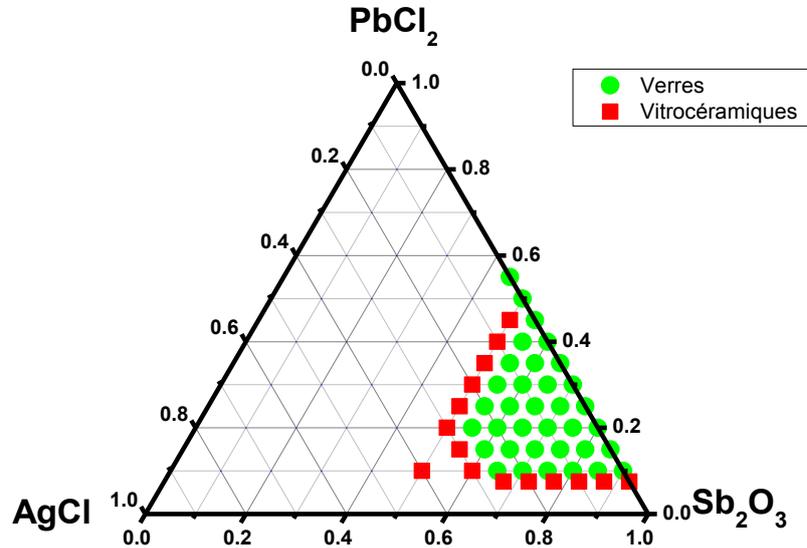


Figure : III.14 Diagramme ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -  $\text{PbCl}_2$  - $\text{AgCl}$

### IV .1.1 PROPRIETES PHYSIQUES

#### IV.1.1.1 Masse volumique et volume molaire

Tableau : III.2 Composition, masse volumique et volume molaire du système :

50  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -(50-X)  $\text{PbCl}_2$ -X $\text{AgCl}$

N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE				Vol.mol ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Masse vol ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
	50 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -(50-X) $\text{PbCl}_2$ -X $\text{AgCl}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbCl}_2$	$\text{AgCl}$		
ystème	50 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -(50-X) $\text{PbCl}_2$ -X $\text{AgCl}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbCl}_2$	$\text{AgCl}$	( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
A1	50 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -45 $\text{PbCl}_2$ -5 $\text{AgCl}$	50	45	5	52.72	5,28
A2	50 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -40 $\text{PbCl}_2$ -10 $\text{AgCl}$	50	40	10	51.48	5,27
A3	50 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -35 $\text{PbCl}_2$ -15 $\text{AgCl}$	50	35	15	50.58	5,23
A5	50 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -25 $\text{PbCl}_2$ -25 $\text{AgCl}$	50	25	25	48.10	5,22

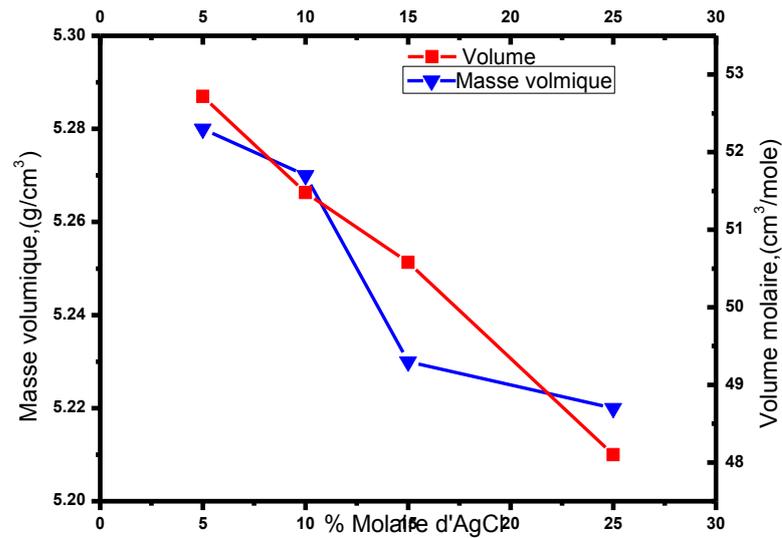


Figure.III.15 Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction d'AgCl du système: 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(50-X) PbCl<sub>2</sub>-XAgCl

Tableau : III. 3 Composition masse volumique et volume molaire du système : 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-X) PbCl<sub>2</sub>-XAgCl

N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE			Vol.mol (g/cm <sup>3</sup> ) (cm <sup>3</sup> /mol.)	Masse vol (cm <sup>3</sup> /mol) (g/cm <sup>3</sup> )	
	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>			AgCl
B1	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	70	25	5	53.47	5,25
B3	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	70	15	15	51.20	5,22
B4	70S Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	70	10	20	50.00	5,21
B5	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	70	5	25	48.99	5,18

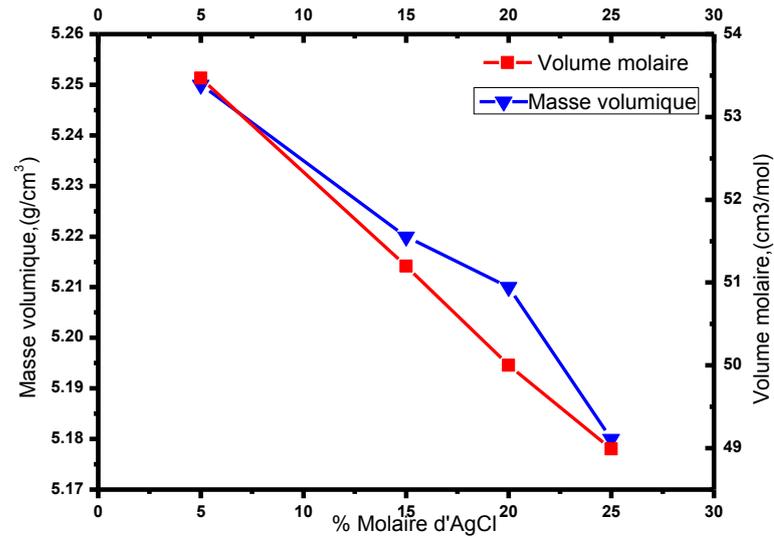


Figure.III.16 Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction d'AgCl du système: 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-X) PbCl<sub>2</sub>-AgCl

Tableau : III.4 Composition, la masse volumique et volume molaire du système: -  
(90-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10PbCl<sub>2</sub>-XAgCl

N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE				Vol. mol (g/cm <sup>3</sup> )	Masse vol (cm <sup>3</sup> /mol)
	(90-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl		
systeme	(90-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl	(cm <sup>3</sup> /mol.)	(g/cm <sup>3</sup> )
C1	85 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	85	10	5	52,75	5,36
C2	80 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -10AgCl	80	10	10	51,75	5,32
C3	75 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	75	10	15	50,74	5,28
C4	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	70	10	20	49,52	5,26
C5	65 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	65	10	25	48,21	5,25

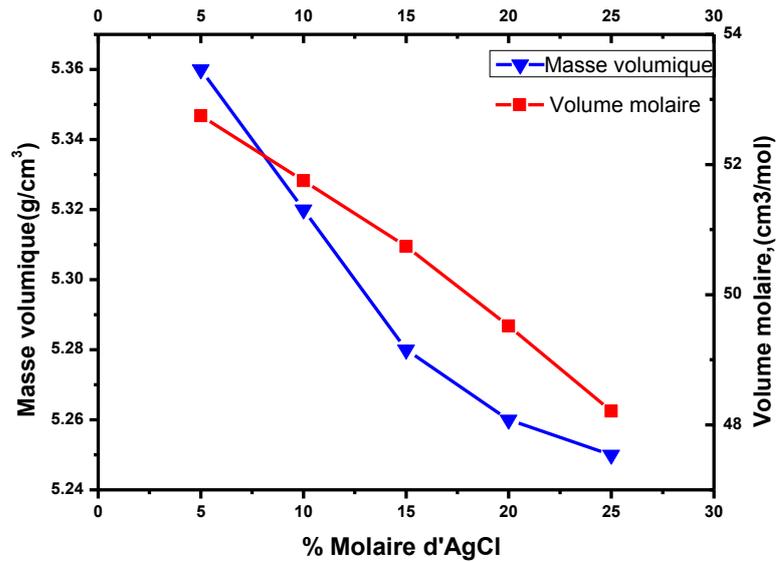


Figure.III.17 Evolution de la masse volumique et du volume molaire du système:

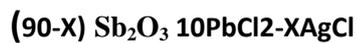


Tableau : III.5 Composition, Masse volumique et Volume molaire du système :



N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE				vol. mol (g/cm <sup>3</sup> )	Masse vol (cm <sup>3</sup> /mol)
	(80-x) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -xAgCl	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl	(cm <sup>3</sup> /mol.)	
D1	75 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	75	20	5	52.20	5.36
D2	70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -10AgCl	70	20	10	51.17	5.355
D3	60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	60	20	20	48.44	5.35
D4	55 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	55	20	25	47.15	5.34
D5	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	50	20	30	45.84	5.33

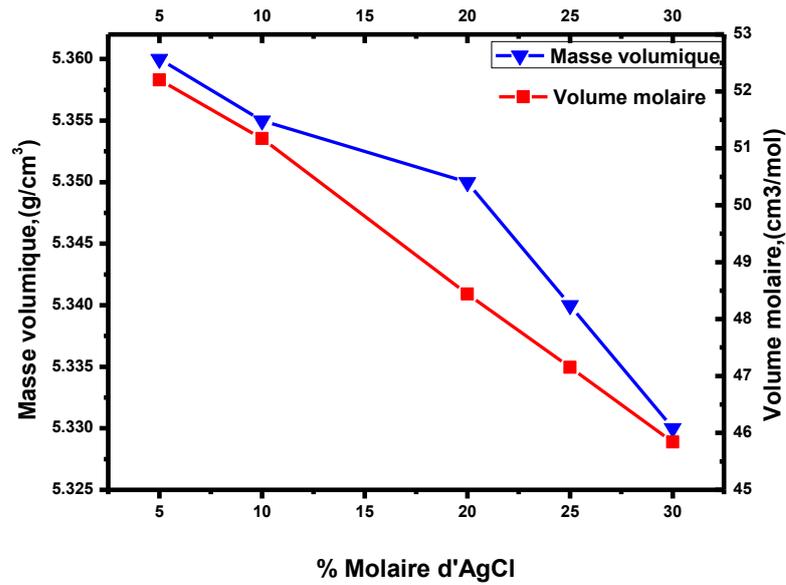


Figure.III.18 Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction d'AgCl du système:  $(80-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-20 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$

Tableau : III.6 Composition, Masse volumique et Volume molaire du système :

$(70-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$

N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE				Vol. mol (g/cm <sup>3</sup> ) (cm <sup>3</sup> /mol.)	Masse vol (cm <sup>3</sup> /mol) (g/cm <sup>3</sup> )
	$(70-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbCl}_2$	$\text{AgCl}$		
systeme	$(70-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbCl}_2$	$\text{AgCl}$	(cm <sup>3</sup> /mol.)	(g/cm <sup>3</sup> )
E1	65 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-5\text{AgCl}$	65	30	5	51,67	5,42
E2	60 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-10\text{AgCl}$	60	30	10	50,77	5,37
E3	55 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-15\text{AgCl}$	55	30	15	49,76	5,33
E4	50 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-20\text{AgCl}$	50	30	20	48,74	5,31
E5	45 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-25\text{AgCl}$	45	30	25	47,88	5,29

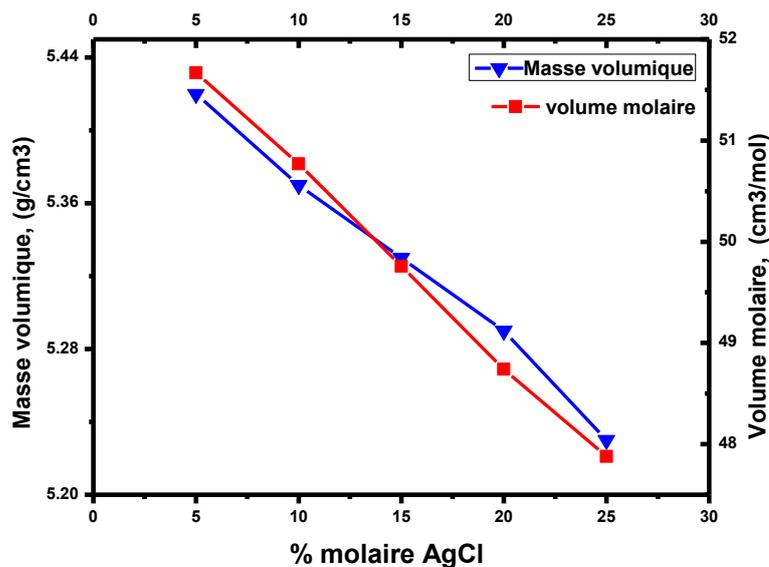


Figure.III.19 Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction d'AgCl du système :  $(70-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$

#### IV.1.1.2 Discussion

La masse volumique a été mesurée pour les cinq séries de verres, ce qui rend possible d'évaluer l'influence de la composition. Les figures (17, 18, et 19), illustrent la substitution  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{AgCl}$  et les figures (15 et 16) la substitution  $\text{PbCl}_2/\text{AgCl}$  sur la masse volumique. Pour les courbes (17, 18, et 19), la teneur en chlorure de plomb a été maintenue constante. La diminution de la masse volumique lors de la substitution de Sb par Ag (la masse molaire de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  étant plus élevée que celle de l'AgCl) est conforme à la logique : si l'ion  $\text{Ag}^+$  est plus grand que  $\text{Sb}^{3+}$ , ce qui aboutit à un nombre d'ions par unité de volume plus petit, il est aussi plus léger. La conjugaison des deux facteurs donne des verres moins denses. Le même phénomène a lieu avec la substitution  $\text{PbCl}_2/\text{AgCl}$ , vu que le volume molaire d'argent est inférieur à ceux du plomb et de l'antimoine. Comme on pouvait s'y attendre, la masse volumique augmente avec la concentration de plomb (le plomb ayant une densité supérieure à celle de l'argent), et diminue à mesure que le chlorure d'argent succède au chlorure de plomb et à l'oxyde d'antimoine. Cela apparaît clairement dans les figures (15 et 16). Dans les séries (A et B) et dans les figures (17, 18, et 19), dans les séries (C, D et E) la masse volumique n'augmente pas linéairement par rapport à la teneur en plomb, tandis que le volume molaire suit une pente linéaire. Le volume molaire a été calculé à partir des masses

molaires et volumiques des verres. Comme on s'y attend, les volumes diminuent avec la concentration d'AgCl comme le montrent les figures (15,16, 17, 18, et 19). La structure qui renferme plus d'espace conjugué à la relative faible masse volumique explique la diminution de ces volumes.

## IV.2 PROPRIETES MECANIQUES

### IV.2.1 Modules d'élasticité

Tableau III.7: Résultats des modules élastiques des systèmes :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$

No échantillon	Épaisseur (mm)	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Vitesse longitudinale (m/s) $V_L$	Vitesse transversale (m/s) $V_T$	Module d'Young (GPa) E	Module de Coulomb (GPa) G	Coefficient de Poisson $\nu$
A1	3.416	5234.000	2781.575	1436.743	28.481	10.804	0.318
A2	2.595	5281.000	2603.951	1422.561	27.515	10.687	0.287
A3	3.282	5277.000	2678.179	1402.173	27.207	10.375	0.311
A5	3.571	5225.000	2468.907	1327.549	23.880	9.208	0.297
B1	3.994	5231.000	2572.538	1445.469	27.746	10.930	0.269
B3	4.224	5258.000	2595.588	1456.618	28.340	11.156	0.270
B4	4.347	5182.000	2585.678	1498.426	29.022	11.635	0.247
B5	2.848	5213.000	2985.342	1244.866	22.535	8.079	0.395
C1	2.89	5360	3136.7	1535.014	34.775	14.236	0.343
C2	2.95	5318	2735.031	1636.145	33.89	12.63	0.278
C3	2.71	5276	2661.393	1476.052	29.378	11.495	0.268
C4	2.92	5262	2577.72	1468.966	28.603	11.355	0.26
C5	2.85	5271	2472.673	1394.36	25.966	10.248	0.221
D1	4.160	5357.000	2740.169	1523.942	31.752	12.441	0.276
D2	3.938	5338.000	2566.432	1462.923	28.774	11.424	0.259
D3	4.445	5345.000	2549.388	1386.359	26.506	10.273	0.290
D4	4.801	5365.000	2442.176	1419.078	26.904	10.804	0.245
D5	4.184	5342.000	2566.183	1366.125	25.966	9.970	0.302
E1	5.650	5291.000	2599.938	1474.556	29.058	11.504	0.263

E2	5.391	5309.000	2577.673	1405.972	27.039	10.495	0.288
E3	5.251	5333.000	2523.491	1389.798	26.418	10.301	0.282
E4	5.504	5369.000	2582.119	1389.781	26.881	10.370	0.296
E5	5.443	5422.000	2626.997	1294.555	24.345	9.087	0.340

#### IV.2.2 MICRODURETE VICKERS

Tableau : III.8 Dureté Vickers et module de Young du système :

50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(50-X) PbCl<sub>2</sub>-XAgCl ; (E4 et A4 identiques)

N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE				Hv .Vickers	E. Young
	système	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl		
	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl	-	-
A1	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -45 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	50	45	5	98,6	28,5
A2	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40 PbCl <sub>2</sub> -10AgCl	50	40	10	93	27,5
A3	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	50	35	15	90	27,2
A5	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	50	25	25	82	23,8

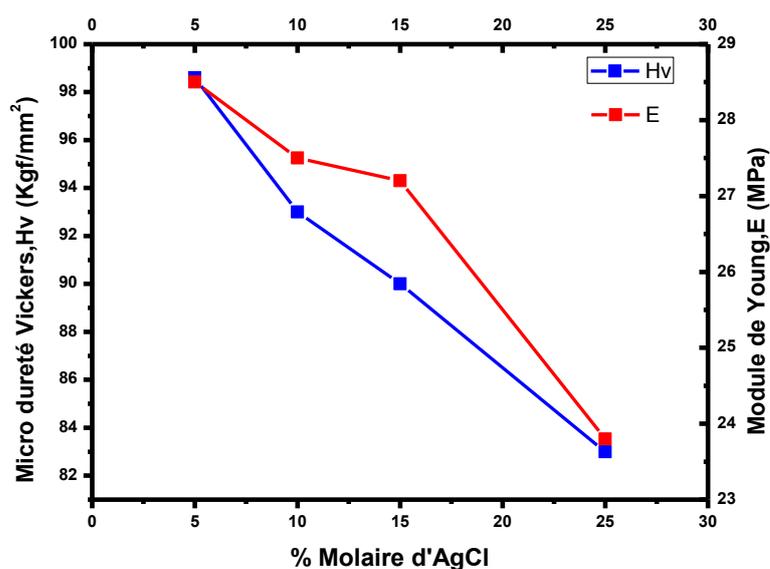


Figure: III.20 Evolution de la micro dureté Hv et du module de Young E, en fonction d'AgCl du système: 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(50-X) PbCl<sub>2</sub> -XAgCl.

Tableau : III.9 Dureté Vickers et module de Young du système :

70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-X) PbCl<sub>2</sub>-XAgCl ; (B2 et D2 sont identiques )

N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE				Hv. Vickers	E .Young
système	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl	-	-
B1	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	70	25	5	100,3	27.7
B3	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	70	15	15	97,8	28.3
B4	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	70	10	20	96,2	29
,B5	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	70	5	25	95	22.5

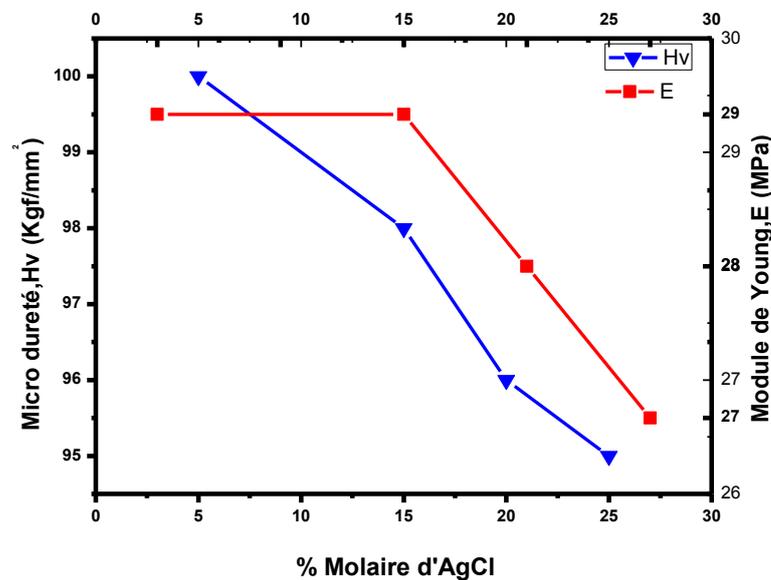
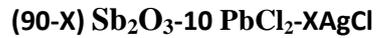


Figure: III.21 Evolution de la micro dureté Hv et du module de Young E en fonction d'AgCl du système: 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-X) PbCl<sub>2</sub>-XAgCl

Tableau : III.10 Dureté Vickers et module de Young du système :



N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE			Hv. Vickers	E. Young	
système	$(90-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbCl}_2$	AgCl	-	-
C1	85 $\text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{PbCl}_2-5\text{AgCl}$	85	10	5	138	34,7
C2	80 $\text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{PbCl}_2-10\text{AgCl}$	80	10	10	134	33,8
C3	75 $\text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{PbCl}_2-15\text{AgCl}$	75	10	15	128	29,3
C4	70 $\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Pb PbCl}_2-20\text{AgCl}$	70	10	20	120	28,6
C5	65 $\text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{PbCl}_2-25\text{AgCl}$	65	10	25	116,2	25,9

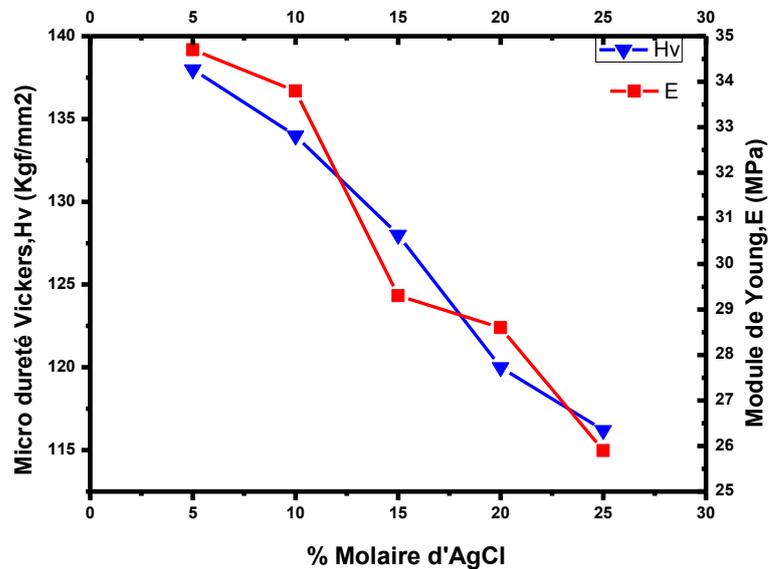


Figure: III.22 Evolution de la micro dureté Hv et du module de Young E, en fonction d'AgCl du système:  $(90-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-10 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$

Tableau : III.11 Dureté Vickers et module de Young du système :  
(80-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -20 PbCl<sub>2</sub>-XAgCl.

N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE			Hv. Vickers	E. Young	
système	(80-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl	-	-
D1	75 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	75	20	5	141,4	31,7
D2	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -10AgCl	70	20	10	139,7	28,7
D3	60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	60	20	20	130,6	27
D4	55 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	55	20	25	122,6	26,5
D5	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -30AgCl	50	20	30	108	26

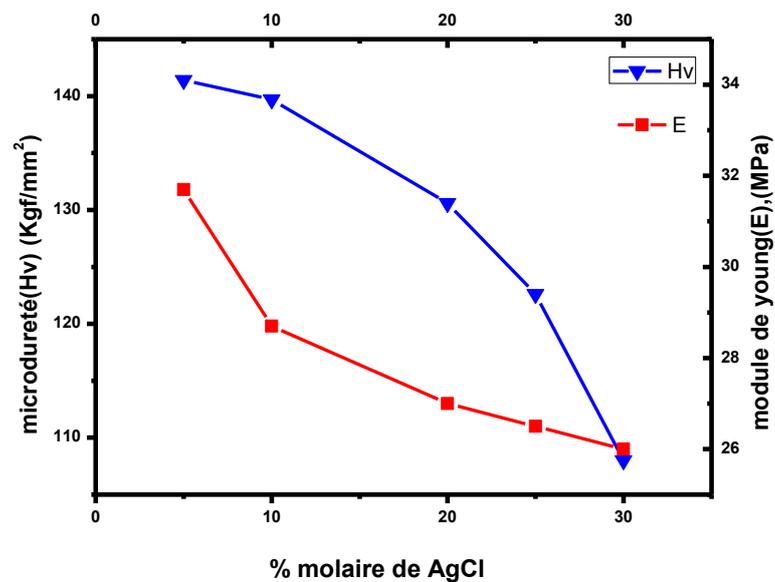


Figure: III.23 Evolution de la micro dureté et du module de Young en fonction d'AgCl, du système : (80-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -20 PbCl<sub>2</sub>-XAgCl

Tableau : III.12 Dureté Vickers et module de Young du système :  
(70-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 PbCl<sub>2</sub>-XAgCl.

N°Ech	COMPOSITION CHIMIQUE				Hv. Vickers	E. Young
système	(70-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl	-	-
E1	65 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	65	30	5	137	29
E2	60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -10AgCl	60	30	10	122,4	27
E3	55 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	55	30	15	120	26,8
E4	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	50	30	20	109,7	26,48
E5	45 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	45	30	25	100,1	24,3

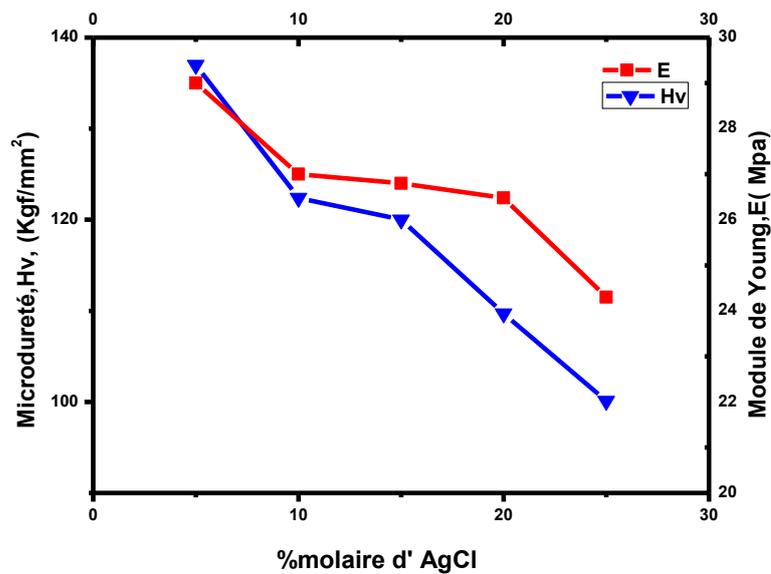


Figure: III.24 Evolution de la micro dureté et du module de Young en

**fonction d'AgCl, du système : (70-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -30 PbCl<sub>2</sub>-XAgCl****IV.2.3 Discussion**

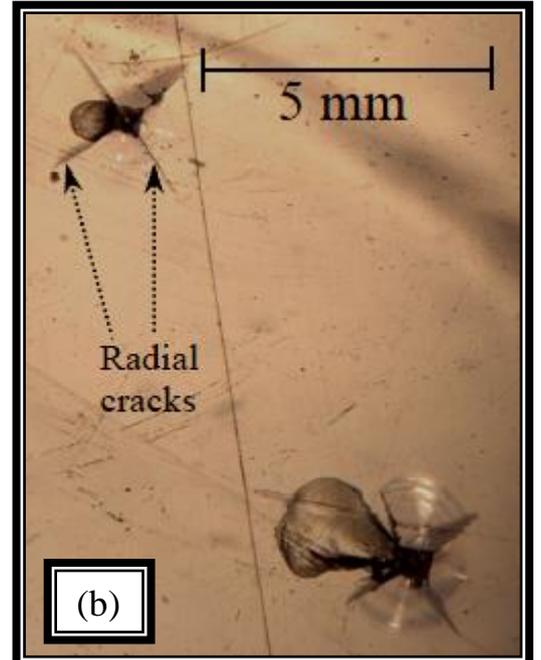
La micro dureté Vickers a été mesurée pour les cinq groupes d'échantillons comme le montre les Fig.III. (20- 24). La valeur de départ pour ces verre est d'environ 140 N / mm<sup>2</sup> et diminue avec la concentration de AgCl. Ce qui est normal vu que l'AgCl possède la plus petite dureté Vickers (10-12 N/mm<sup>2</sup>). L'évolution de la substitution Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AgCl est presque monotone et la micro dureté peut chuter jusqu'à 30% de sa valeur initiale pour les verres du troisième groupe riches en PbCl<sub>2</sub>. La micro dureté, HV, change également avec la composition, l'incorporation du chlorure d'argent conduit à des valeurs plus petites, qui reflètent la diminution de la force de liaison moyenne. La micro dureté est aussi reliée au point de ramollissement. Il a été constaté que la micro dureté des verres diminue systématiquement avec la diminution de la température de ramollissement, elle-même étroitement liée à la température de transition vitreuse, par conséquent, l'évolution de la micro dureté a un comportement similaire à celui de la température de transition vitreuse.

**IV. 2.4 Ecaillage**

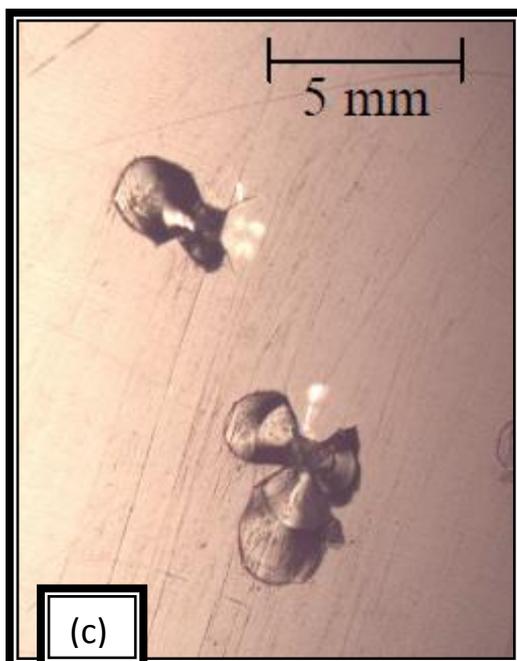
La ténacité d'un matériau représente la résistance à la propagation de défauts tels que les fissures. Elle s'exprime en MPa. m<sup>1/2</sup>. Les photos ci-dessous montrent que lorsque le pourcentage de PbCl<sub>2</sub> augmente, la ténacité du verre augmente. En effet, sur la figure ci-dessous (Voir fig:III. 25, photos a et b), des fissures radiales sont bien visibles et partent du sommet de chaque angle de l'empreinte de l'indenteur Vickers. Ces fissures ont une taille comprise entre 1 et 2mm. L'augmentation du taux de PbCl<sub>2</sub> (qui passe de 20 à 30%) rend le matériau plus tenace puisque les fissures radiales disparaissent (Voir fig.: III.25 photos c et d). Nous remarquerons que le PbCl<sub>2</sub> (qui possède la plus grande dureté Vickers parmi les 2 autres constituants des verres étudiés) conduit à une dureté globale plus élevée quand son taux augmente. Ce qui a pour effet de produire des écailles du verre qui se superposent en profondeur sur une faible épaisseur de l'échantillon et qui prennent naissance sur chaque coté de l'empreinte losange.



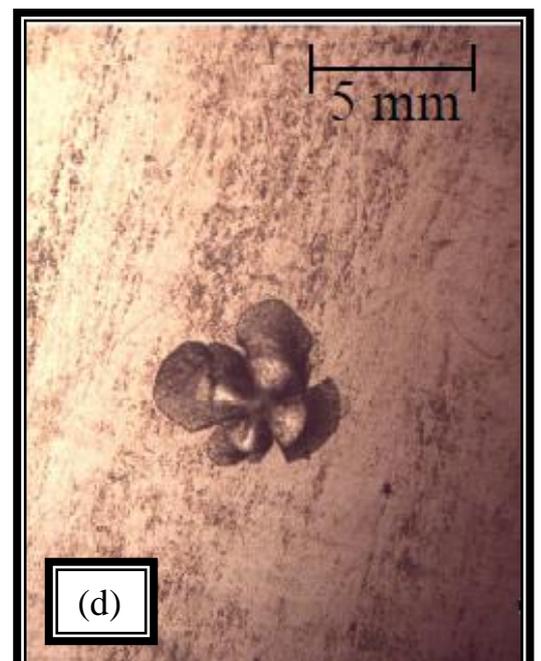
$75\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2\text{-}5\text{AgCl}$



$70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2\text{-}10\text{AgCl}$



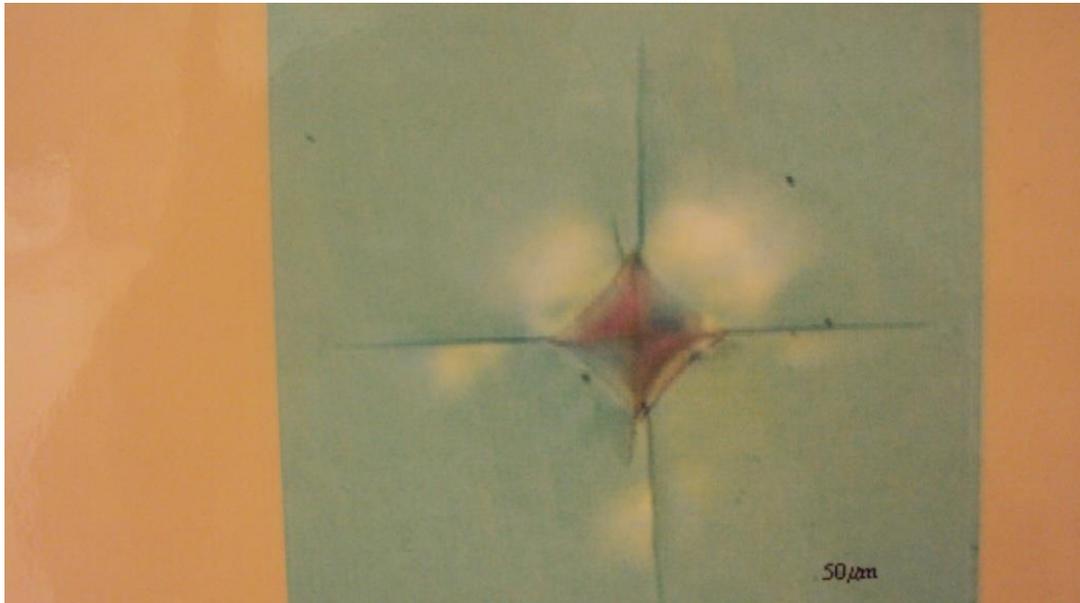
(c)



(d)



**Figure:III.25** Photos(a,b,c,d) de la variation des écailles en fonction de  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{AgCl}$



**Figure : III.26** Photo de l'empreinte de l'indenteur

### IV.3 PROPRIETES THERMIQUES

#### IV.3.1 Température de transition et stabilité thermique

**Tableau : III.13** Températures caractéristiques du système :

$50 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}(50\text{-X}) \text{PbCl}_2\text{-XAgCl}$  ; (Erreur de  $\pm 2^\circ\text{C}$  pour  $T_g$ ,  $T_X$  et  $\pm 1^\circ\text{C}$  pour  $T_p$ ).

Echant- -illons	COMPOSITION chimique	%mol	%mol	%mol	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_x$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_X\text{-}T_g$
système	$(50\text{-X}) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{PbCl}_2\text{-XAgCl}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{PbCl}_2$	$\text{AgCl}$	$+2^\circ\text{C}$	$+2^\circ\text{C}$	$+1^\circ\text{C}$	$+4^\circ\text{C}$
A1	$50 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}45 \text{PbCl}_2\text{-}5\text{AgCl}$	50	45	5	281,4	469	488	188
A2	$50 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}40\text{PbCl}_2\text{-}10\text{AgCl}$	50	40	10	279	372	389	93

A3	50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	50	35	15	276	356	372	80
A5	50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	50	25	25	269	329	342	60

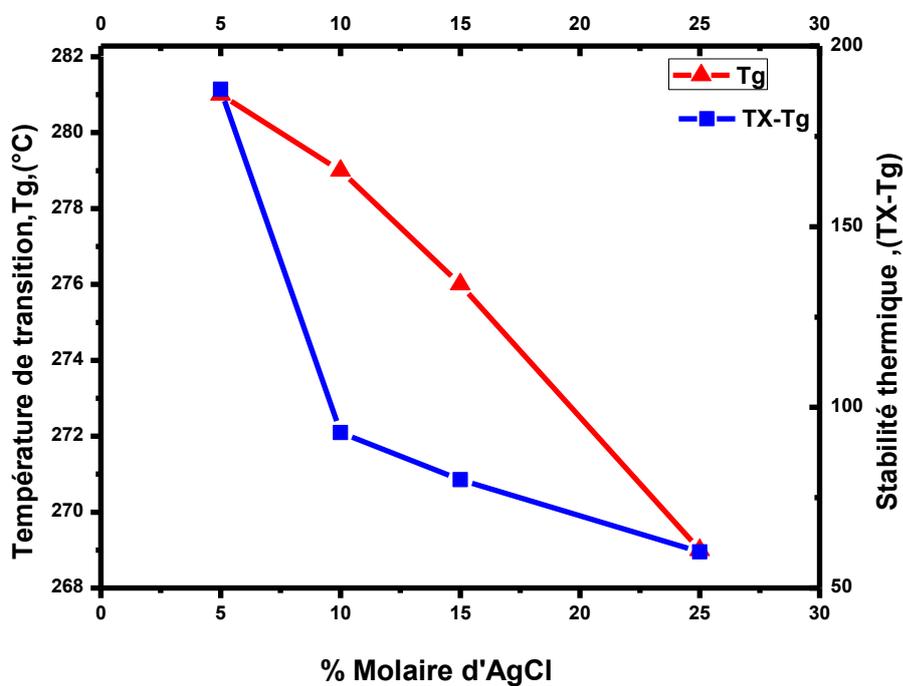


Figure: III.27 Evolution de la Tg et de la stabilité (TX-Tg), en fonction d'AgCl du système: 50 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(50-X) PbCl<sub>2</sub>-XAgCl

Tableau : III.14 Températures caractéristiques du système :

70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-X) PbCl<sub>2</sub>-XAgCl ; (Erreur de ±2°C pour Tg, TX et ± 1°C pour Tp).

Echant- -illons	COMPOSITION chimique	%mol Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%mol PbCl <sub>2</sub>	%mol AgCl	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	TX-Tg
					+2°C	+2°C	+1°C	+4°C-
système	(70-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl							
B1	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	70	25	5	289,2	414	442	124,8
B3	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	70	15	15	271	383	426	112
B4	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	70	10	20	259,5	360	395	100,5
B5	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	70	5	25	253	331	351	78

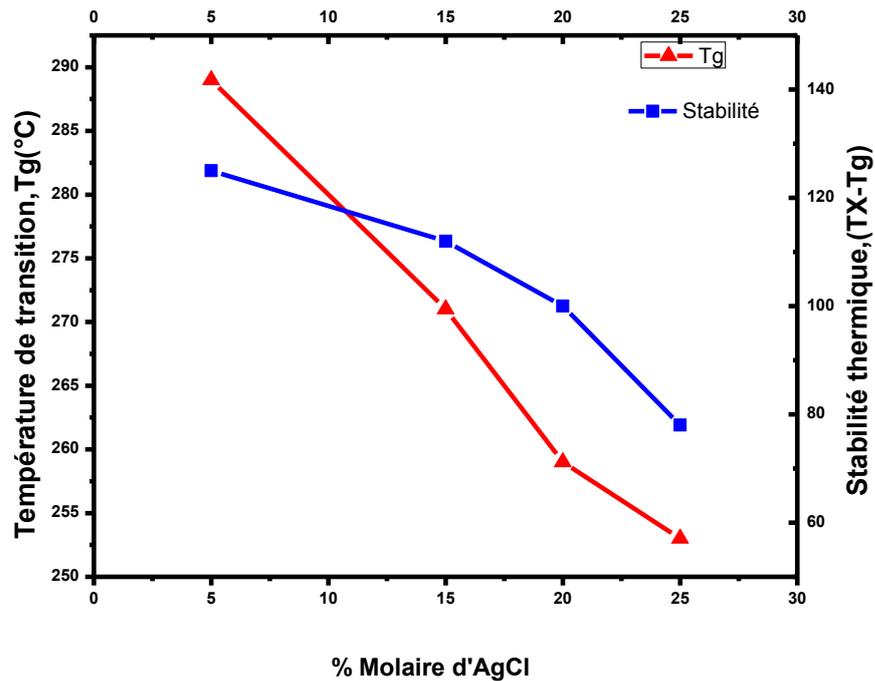


Figure: III.28 Evolution de la Tg et de la stabilité en fonction d'AgCl du système: 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-X) PbCl<sub>2</sub>-XAgCl

Tableau : III.15 Températures caractéristiques du système :

(90-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 PbCl<sub>2</sub>-XAgCl ; (Erreur de ±2°C pour Tg, TX et ± 1°C pour Tp).

Echantillons	COMPOSITION chimique	%mol			Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	TX-Tg
		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl	+2°C	+2°C	+1°C	+4°C-
systeme	(90-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl							
C1	85 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	85	10	5	273,4	372	393,7	98,6
C2	80 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -10AgCl	80	10	10	268,4	351	380	82,6
C3	75 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl	75	10	15	265,7	362	392	96,3
C4	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	70	10	20	258	356	401	98
C5	65 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	65	10	25	254,7	350	394,5	95,3

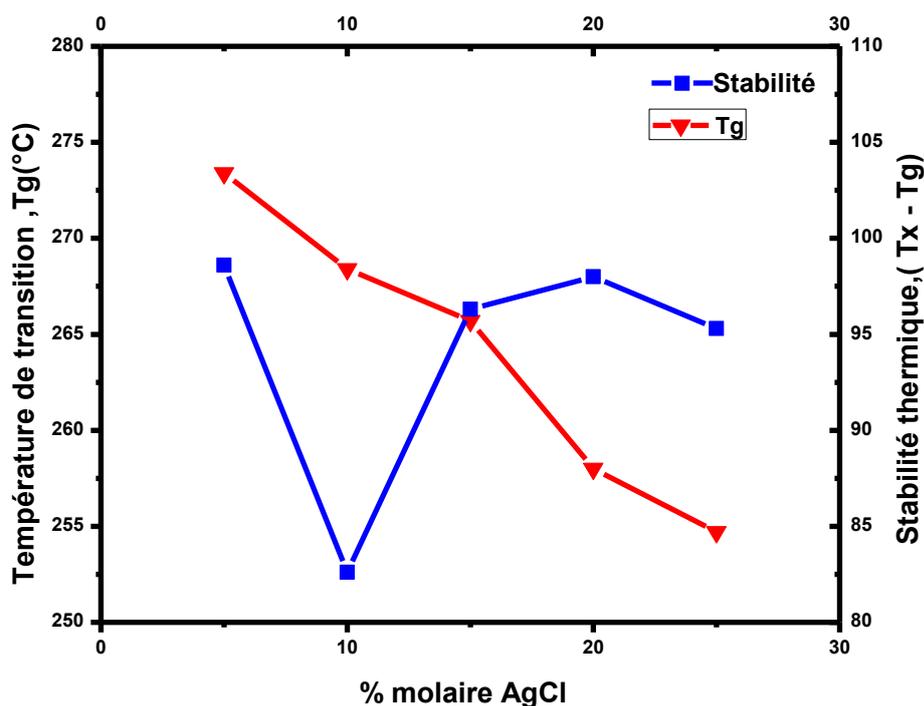


Figure: III.29 Evolution de Tg et de la stabilité en fonction d'AgCl du système: (90-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 PbCl<sub>2</sub>-XAgCl.

Tableau : III.16 Températures caractéristiques du système : (80-X) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 PbCl<sub>2</sub>-XAgCl ; (Erreur de ±2°C pour Tg, TX et ± 1°C pour Tp).

Echant- -illons	COMPOSITION chimique	%mol Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%mol PbCl <sub>2</sub>	%mol AgCl	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	TX-Tg
					+2°C	+2°C	+1°C	+4°C-
D1	75 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -5AgCl	75	20	5	279,4	414	444	134,6
D2	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -10AgCl	70	20	10	278	414	449	136
D3	60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl	60	20	20	268	452	487	184
D4	55 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -25AgCl	55	20	25	253,3	325	354	71,7
D5	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -30AgCl	50	20	30	269	334	350	65

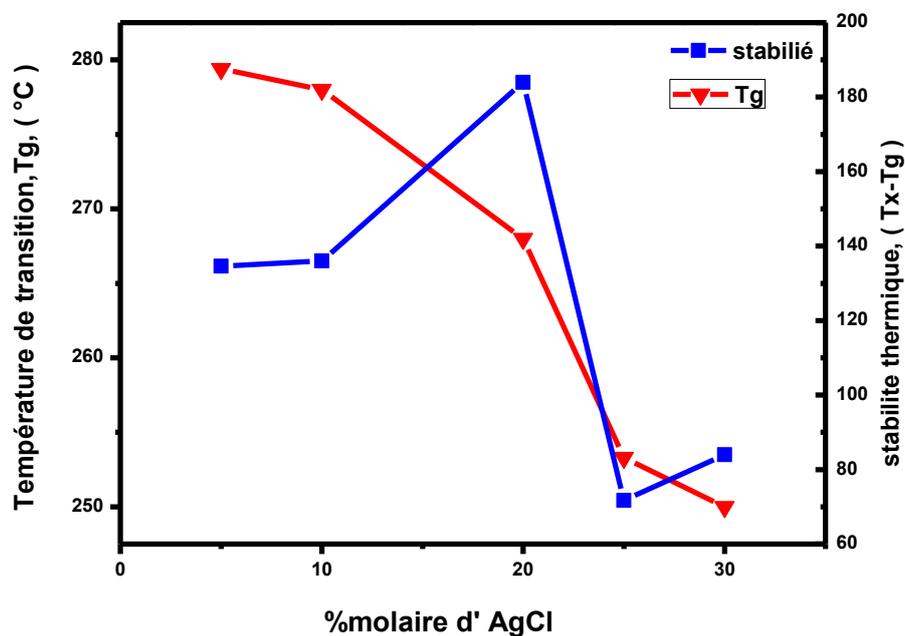


Figure: III.30 Evolution de la  $T_g$  et de la stabilité thermique en fonction d'AgCl du système:  $(80-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-20 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$

Tableau : III.17 Températures caractéristiques du système :  $(70-X \text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl})$  ; (Erreur de  $\pm 2^\circ\text{C}$  pour  $T_g$ ,  $T_x$  et  $\pm 1^\circ\text{C}$  pour  $T_p$ ).

Echantillons	COMPOSITION chimique	%mol	%mol	%mol	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	TX- $T_g$
systeme	$(70-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$							
E1	65 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-5\text{AgCl}$	65	30	5	287,5	411	449	123,5
E2	60 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-10\text{AgCl}$	60	30	10	283	410	445	127
E3	55 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-15\text{AgCl}$	55	30	15	279,2	302	329	22,8
E4	50 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-20\text{AgCl}$	50	30	20	278	326	344	48
E5	45 $\text{Sb}_2\text{O}_3-30 \text{PbCl}_2-25\text{AgCl}$	45	30	25	274,5	334	344	59,5

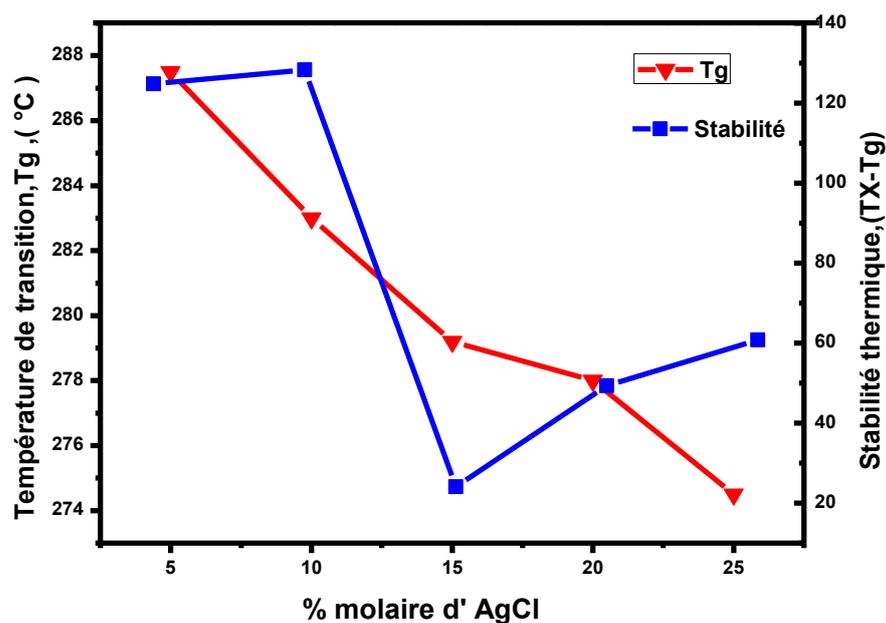


Figure: III.31 Evolution de la  $T_g$  et de la stabilité thermique en fonction d'AgCl du système:  $(70-X \text{ Sb}_2\text{O}_3-30 \text{ PbCl}_2-X\text{AgCl})$

#### IV.3.2 Discussion

Les températures caractéristiques des différents systèmes sont présentées dans les tableaux III. (13, 14, 15, 16 et 17). Les variations des températures de transition  $T_g$  et de la stabilité thermique  $(T_x - T_g)$  en fonction d'AgCl sont présentées sur les figures III. (27, 28, 29, 30 et 31). La tendance générale est que  $T_g$  diminue avec la substitution soit de  $\text{PbCl}_2$  par AgCl, soit par  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par AgCl. La température de transition vitreuse  $T_g$  est gouvernée par les paramètres chimiques, tels que la force de liaison et nombres de coordination, mais aussi par l'agencement structural des unités de base. La substitution de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  par AgCl entraîne une diminution de la  $T_g$  jusqu'à  $30^\circ\text{C}$  pour une variation de 5-25% mol en AgCl. Cette diminution suggère que l'addition d'AgCl augmente la rigidité du réseau vitreux.

## IV.4 PROPRIETES OPTIQUES

### IV.4.1 Indice de réfraction

Les résultats de la détermination de l'indice de réfraction des échantillons :

Tableau : III.18 Résultats de l'indice de réfraction

Echantillons	Composition chimique			n, indice de réfraction
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	AgCl	-
SPA 3005	65	30	5	2,019
SPA3010	60	30	10	2,028
SPA3015	55	30	15	2,031

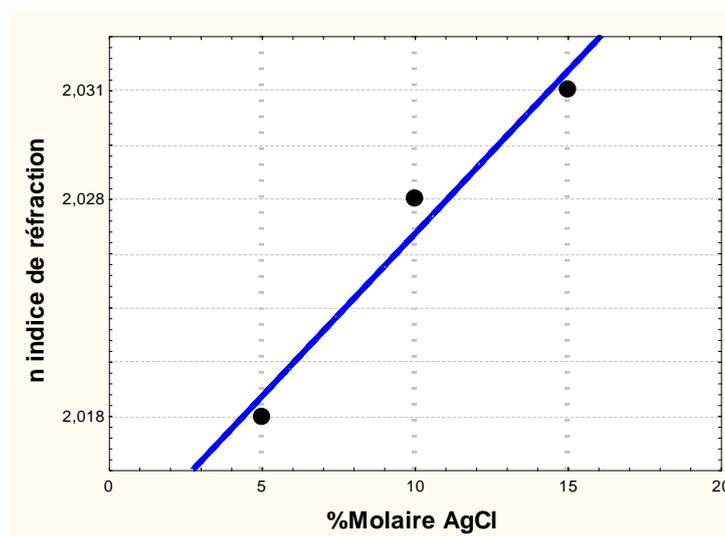
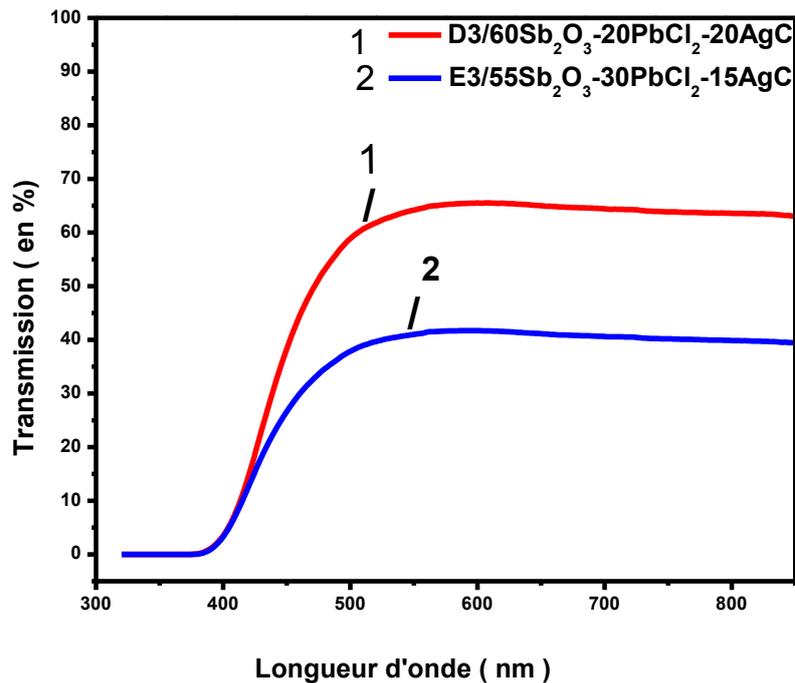


Figure : III.32 Evolution de l'indice de réfraction en fonction d'AgCl

### IV.4.2. TRANSMISSION, UV- VISIBLE



**Figure : III.33 Spectres de transmission UV-VIS des systèmes :**

**55Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30PbCl<sub>2</sub>-15AgCl et 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbCl<sub>2</sub>-20AgCl**

Les spectres UV- visible sont représentés sur la Fig. III.33 Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer ; opérant entre 200 nm et 3000 nm. L'épaisseur des échantillons est de 2mm. Le niveau du maximum de transmission pour la courbe(1) est de 65% et pour la courbe (2) il arrive juste à 40% (voir fig. :III.33). Cela est dû vraisemblablement à la haute teneur en plomb et à un indice de réfraction élevé supérieur à 2 qui provoque des pertes par réflexion. La coloration jaune des verres d'antimoine traduit bien leur limite de transmission vers l'ultraviolet va en deçà de 400 nm. Cela est dû au faible band gap électronique de la paire libre de Sb(III). Ces verres sont pratiquement opaques au rayonnement ultraviolet.

#### IV.4.3 TRANSMISSION INFRAROUGE

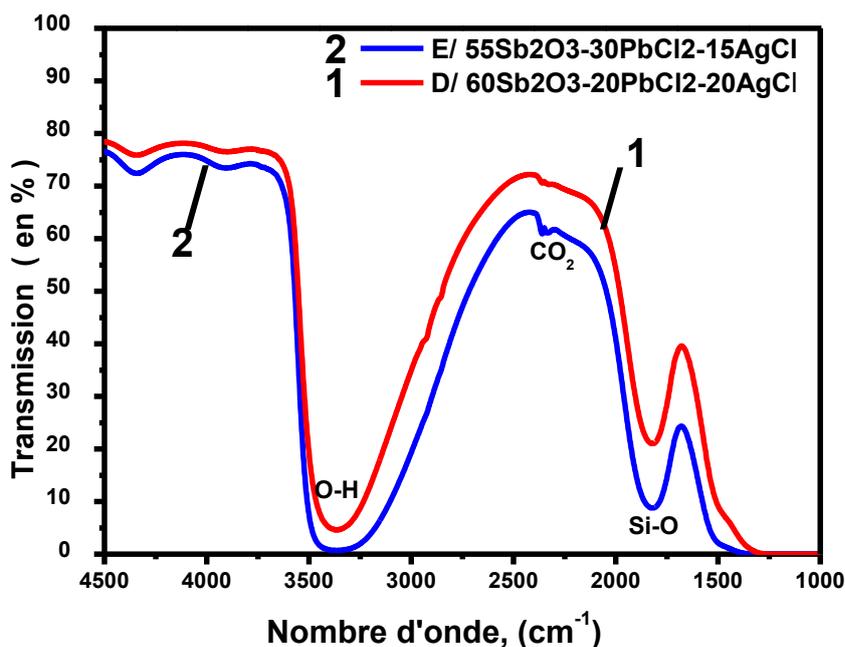


Figure : III.34 Spectres de transmission infrarouge des systèmes :

$55\text{Sb}_2\text{O}_3-30\text{PbCl}_2-15\text{AgCl}$  et  $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2-20\text{AgCl}$

Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multiphonon est due aux vibrations des liaisons chimiques ou à leurs harmoniques, c'est-à-dire à des énergies qui sont des multiples des énergies de vibration fondamentale de ces liaisons.

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre BRUKER TENSOR 37 entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 et 25  $\mu\text{m}$ ) sur des échantillons à face parallèles de 2 mm d'épaisseur. La Fig.III.34 représente la transmission des échantillons D3 et E3 qui correspondent respectivement aux courbes (1) et (2) des verres dans le domaine IR. Ces verres sont transparents jusqu'à 1250 – 1500 nm qui correspond à 6.7 – 8  $\mu\text{m}$ .

Les principales bandes d'absorption rencontrées dans les fenêtres des verres d'oxyde se trouvent vers 3500  $\text{cm}^{-1}$  qui est due à l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) contenue probablement dans les matières utilisées, la deuxième est observée vers 2600  $\text{cm}^{-1}$   $\text{CO}_2$  due à la présence de carbone dans la cellule de mesure, et enfin la troisième bande est observée vers 1850  $\text{cm}^{-1}$  provenant de la contamination du creuset en silice

## V. CONCLUSION

De nombreux systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine ont été identifiés et caractérisés tels que :

$50\text{Sb}_2\text{O}_3-(50-X)\text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$  ;  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-X)\text{PbCl}_2-\text{AgCl}$  ;  $90-X)\text{Sb}_2\text{O}_310\text{PbCl}_2-$   
 $X\text{AgCl}$ ;  $(80-X)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$  ;  $(70-X)\text{Sb}_2\text{O}_3-30\text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$  . . (  $5 \leq X \leq 25$  ) ;

La température de transition vitreuse varie de (250 – 290 °C) qui se déplace vers les basses températures avec l'augmentation d'AgCl et inversement avec l'augmentation de PbCl<sub>2</sub> .Ces verres sont de préparation aisée ont un indice de réfraction supérieur à 2 dans le visible.Ils sont transparents jusqu'à 1250 – 1500 nm qui correspond aussi à 7.5- 8 μm. Des cinq systèmes étudiés, le meilleur résultat est observé dans le système :

$(80-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-20 \text{PbCl}_2-X\text{AgCl}$  c'est-à-dire à 20% de PbCl<sub>2</sub> et à 20% d' AgCl. Ce qui constitue un des meilleurs résultats obtenus avec un verre basé sur un formateur oxyhalogéné.

.

**Bibliographie**

- [1] A.Winter, Verres Refract ,36 (1982),353,356.
- [2] T.Soltani,A.Boutarfaia,R.Makhloufi, M.Poulain .phys. Chem solid 64 (2003),2307,2312.
- [3] M.A, Poulain, M Matecki, J.L, Mouric, M.J, Poulain, Mater Res Bull 18 (1983), 631,636.
- [4] A.Hruby, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA [Differential Thermal Analysis] Czech. J.Phys, 22(11), 1972, 1187-1193.
- [5] M. Saad, M. Poulain, "Glass -forming ability Criterion «Mat. Sci 19-20 (1987)11-
- [6] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum 19-20,11 (1987)
- [7] Thèse de Younes Messaddeq, Université de Rennes 1, n°476 (1990).
- [8] L. Landau & E. Lifchitz, "Physique théorique", Tome 7, Théorie de l'élasticité, chap.III, Edition Librairie du globe, (1990).
- [9] S. Dariano, Thèse de l'université de Rennes I, 44, (2003).
- [10] B.Dubois, H.Aomi, JJ. Videau, J. Poitier, P Haggemuller, Mat. Res. .Bull. 19, (1984) 1317-1323.
- [11] Renato. E. de Araujo, Cid B. d'Araújo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lettre., 81, 25 (2002), 4694-4696
- [12] H. Scholze, "Le verre nature, structure et propriétés", Institut du Verre (Paris), (1974).Page 119.

## INTRODUCTION

Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle cristallisation primaire, elle se produit lorsque le corps passe à un état thermodynamiquement plus stable à énergie libre plus faible. Quand les conditions se modifient, l'énergie libre du système varie, mais différemment pour l'état liquide que pour l'état solide. La température d'équilibre correspond aux conditions suivant lesquelles l'existence des deux états de la matière sont thermodynamiquement égales ; au dessus de la température d'équilibre ; l'état liquide est plus stable, car l'énergie libre est plus faible, et au dessous de cette température c'est l'état solide qui est plus stable. Pour que la cristallisation ait lieu, il faut avoir les conditions d'après lesquelles a lieu le sur-refroidissement du liquide, c'est-à-dire la température du système doit être inférieure à la température d'équilibre. La différence entre la température d'équilibre et la température à laquelle se produit la cristallisation s'appelle degré de surfusion. La manière la plus classique de fabriquer un verre consiste à refroidir un liquide très rapidement pour ne pas donner suffisamment de temps à la cristallisation d'avoir lieu. Lorsqu'un verre tend à se dévitrifier, ses caractéristiques physiques, mécaniques et optiques sont altérées. La connaissance des paramètres de dévitrification des verres est primordiale pour le façonnage et les utilisations ultérieures. Le but de cette étude consiste à connaître l'influence de l'introduction de chlorure d'Argent (AgCl) sur la dévitrification et par conséquent sur la stabilité de ces verres.

## RAPPELS THEORIQUES

La cristallisation est engendrée soit par la présence d'impuretés qui viennent de l'extérieur du liquide et qu'on appelle cristallisation hétérogène soit par regroupement des atomes à haute température suite à l'agitation thermique qu'on appelle cristallisation homogène. La fraction cristallisée par suite de ces deux phénomènes après un certain temps  $t$ , a été modélisée par Kolmogorov [1] puis revue par Johnson-Mehl-Avrami [2-5].

### II.1 Equation de Kolmogorov–Avrami

Kolmogorov utilisait la théorie de probabilité pour tirer les équations de base décrivant la cristallisation globale, Avrami a préféré une autre méthode plus formaliste pour analyser le processus. L'approche d'Avrami commence par la détermination du volume  $V_n$ , donné par :

$$V_n(t) = g \int_0^t I(t') dt' \left( \int_{t'}^t v(t'') dt'' \right)^n \quad (1)$$

$V_n$  est le volume de la phase formée au temps  $t$ .  $I$  est la vitesse de nucléation,  $v$  la vitesse linéaire de croissance et  $g$  est un facteur de forme égal à  $4\pi/3$  pour les sphères. Pour des valeurs constantes de la :

$$V_n(t) = g v^n \int_0^t I(t') (t - t')^n dt \quad (2)$$

Le degré de cristallisation globale  $x(t)$  au temps  $t$  est défini comme le rapport

$$x_n(t) = \frac{V_n(t)}{V_0} \quad (3)$$

où

$V_n(t)$  : volume cristallisé au temps  $t$

$V_0$  : volume initial du liquide

Dans la dérivation faite par Avrami, on suppose que la variation du degré de cristallisation avec le temps dépend du taux de volume non cristallisé dans la forme :

$$dx_n(t) = (1 - x_n(t)) dV_n(t) \quad (4)$$

après intégration, on aura :

$$x_n(t) = 1 - \exp[-V_n(t)] \quad (5)$$

Kolmogorov et Avrami supposaient que les taux de nucléation et de croissance dans l'équation. (1) sont indépendants du temps,  $I(t) = I = \text{const}$  ;  $v(t) = v = \text{const}$

D'après cette hypothèse, le volume devient :

$$V_n(t) = g_n I_n v_n \int_0^t (t-t')^n dt \quad (6)$$

L'intégration mène au résultat classique bien connu :

$$x_n(t) = 1 - \exp\left(-\frac{g_n}{(n+1)} I v_n t^{n+1}\right) \quad (7)$$

Au lieu de  $n$ , on introduit généralement dans l'équation. (7) le coefficient  $m = n+1$ . Le paramètre  $m$  est appelé coefficient d'Avrami de la transformation. C'est un nombre dont la valeur dépend de la morphologie et de la dimensionnalité de croissance.

La dérivation de l'équation. (7) par rapport au temps donne la vitesse de cristallisation globale :

$$\frac{dx_n(t)}{dt} = k_n (n+1) t^n \exp(-k_n t) \quad (8)$$

avec

$$k_{n+1} = \frac{g_n}{(n+1)} I v_n \quad (9)$$

Le paramètre  $k_n$  est appelé coefficient cinétique d'Avrami. Dans un domaine de température restreint,  $k$  suit une loi type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (10)$$

L'équation (8) peut être écrite sous la forme :

$$\frac{dx_n(t)}{dt} = (n+1) k_n^{1/(n+1)} f(x) \quad (11)$$

$$f(x) = (1-x) \left[-\ln(1-x)\right]^{1/(n+1)} \quad (12)$$

D'où on tire la relation d'Avrami sous sa forme simple :

$$x = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right] \quad (13)$$

## II.2 Bases théoriques de la cristallisation

Dans son approche, Poulain considère que les cristaux sont orthorhombiques et la vitesse de croissance anisotrope, la longueur du cristal suivant les axes a, b et c sera :

$$\begin{aligned} L_a &= C_x t ; \\ L_b &= C_y t \\ L_c &= C_z t ; \end{aligned} \quad (14)$$

où :  $C_x$ ,  $C_y$  et  $C_z$  : vitesses de croissance suivant les trois axes dans un repère orthonormé.

$$dL_{(t)} = C(t)dt \quad (15)$$

à température constante, le volume cristallisé par unité de volume liquide en fonction du temps est :

$$V_n(t) = f(t) \quad (16)$$

à t donné, on aura

$$V_n = V_0 - V_L \quad (17)$$

où :  $V_n$  : volume cristallisé

$V_0$  : volume liquide initial

$V_L$  : volume encore liquide

Une variation du volume cristallisé est exprimée par

$$dV_n = V_L df \quad (18)$$

ou bien

$$dV_n = (V_0 - V_n) df \quad (19)$$

En combinant les éq. (3) et (18), On aura

$$\frac{dx}{1-x} = df \quad (20)$$

après intégration, on obtient

$$x = 1 - \exp(-f) \quad (21)$$

Comme les facteurs exprimant la fréquence de nucléation et la vitesse de croissance des cristaux sont indépendants du temps, la fonction  $f$  peut se mettre sous la forme :

$$f = (kt)^n \quad (22)$$

En remplaçant cette équation dans la précédente, on retrouve l'équation (12) de Kolmogorov-Avrami :

$$x = 1 - \exp(-kt)^n$$

La fonction  $f$  exprime le volume de cristallites formées par unité de volume.

La croissance cristalline va dépendre de la vitesse linéaire ou plus généralement des conditions de la cristallisation globale.

### II.2.1 Croissance contrôlée par l'interface

On parle de croissance contrôlée par l'interface (CCI) quand la face extérieure du cristal progresse à vitesse constante.

On exprime le volume de cristal par la relation :

$$V_n(t) = \int_0^t C_x dt \int_0^t C_y dt \int_0^t C_z dt \quad (23)$$

La fonction  $f$  sera alors :

$$f = \int_0^t IV dt = \int_0^t I \left| \int_{t'}^t C_x dt' \int_{t'}^t C_y dt' \int_{t'}^t C_z dt' \right| dt \quad (24)$$

Dans le cas d'une croissance isotrope  $C_x = C_y = C_z$ , la croissance est tridimensionnelle et le volume se simplifie à :

$$V = C^3 T^3 \quad (25)$$

en admettant que  $C^3 = u$ , L'équation devient :

$$V = u T^3 \quad (26)$$

Si la vitesse n'est pas égale suivant les 3 directions mais qui demeure constante, la relation (26) reste applicable.

en posant :  $u = C_x \cdot C_y \cdot C_z \quad (27)$

Dans le cas d'un cristal sphérique, le volume est égal à  $V = 4\pi r^3/3$  ; si  $r = C_\phi \cdot t$

On aura :

$$V = \frac{4\pi C_\phi^3 t^3}{3} = \frac{4\pi u t^3}{3} \quad (28)$$

Pour généraliser l'expression du volume, on doit tenir compte, là aussi de la forme du cristal d'où l'introduction d'un facteur de forme  $g$  dans l'expression (23)

Dans le cas d'une croissance anisotrope, on verra l'apparition de cristaux sous formes de plaquettes ou d'aiguilles. Ceci signifie que la vitesse de croissance suivant un ou deux axes s'annule au-delà d'un certain temps. Pour une croissance bidimensionnelle le développement continue seulement suivant deux axes, après annulation de la vitesse suivant le troisième après un certain temps. Elle est monodimensionnelle, si la croissance continue suivant un seul axe.

Selon les cas, l'expression (23) permet de calculer le volume d'un cristal élémentaire (voir tableau IV.1).

**Tableau IV.1 : Exemples de volumes d'un cristal élémentaire en CCI**

$V=U_t \cdot t^3$	$U_t=C_x \cdot C_y \cdot C_z$	Croissance tridimensionnelle
$V=U_b \cdot t^3$	$U_t=C_x \cdot C_y \cdot C_z \cdot t_{z0}$	Croissance bidimensionnelle
$V=U_c \cdot t^3$	$U_t=C_x \cdot t_{x0} C_y \cdot t_{y0} C_z$	Croissance monodimensionnelle

### II.2.2 Croissance contrôlée par la diffusion

Une croissance contrôlée par la diffusion décrit le comportement des cristaux qui commencent à pousser rapidement, puis, leur progression est ralentie à mesure que le temps passe. Lors de la cristallisation, les déplacements des ions et molécules impliquent des processus de diffusion à travers l'interface liquide/cristal. Ces processus deviennent prépondérants s'ils sont plus lents autrement dit, ce sont eux qui règlent la vitesse de croissance du cristal.

La vitesse linéaire sera inversement proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$C = \frac{d}{\sqrt{t}} \quad (29)$$

En général  $d$  est un paramètre constant

D'après l'équation (14),

$$L_i = C_i \sqrt{t} \quad (30)$$

L'application de la relation (23) pour la croissance contrôlée par la diffusion est résumée dans le tableau IV.2

**Tableau IV.2 : Exemples de volumes d'un cristal élémentaire en CCD**

$V = U'_t \cdot t^{3/2}$	Croissance tridimensionnelle
$V = U'_b \cdot t$	Croissance bidimensionnelle
$V = U'_c \cdot t^{1/2}$	Croissance monodimensionnelle

### II.3 Nucléation

A la température  $T > T_i$ , le liquide formateur de verre ne contient aucun germe. En le ramenant instantanément à la température de cristallisation, il va générer des nuclei suivant l'expression

$$dN = I(t)dt \quad (31)$$

La nucléation peut dépendre du temps d'où plusieurs cas sont envisageables :

- ❖ Vitesse de nucléation constante : nombre de germes proportionnels au temps. La vitesse  $I_c$  est une constante incluant la vitesse de formation des germes et la constante d'intégration.
- ❖ Vitesse de nucléation croissante :  $I = I_0 \cdot t^n$
- ❖ Vitesse de nucléation décroissante :  $I = I_0 \cdot t^{-n}$
- ❖ Nombre de nuclei constant : une telle cristallisation a lieu lorsqu'on réchauffe l'échantillon après l'avoir préalablement refroidi à l'ambiante autrement dit les nuclei préexistent au temps  $t = 0$ .

Dans ce cas le nombre de nuclei est égal à :

$$N = \int_{-t}^t I dt = \int_{-t}^0 I dt \quad \text{puisque} \quad \int_0^t I dt = 0 \quad (32)$$

Remarque : Quand la vitesse de nucléation dépend du temps, la solution de l'équation (11) est une série dont le terme prédominant est de la forme  $IUT^{m+n}$  où  $\frac{1}{2} \leq m \leq 3$  suivant le type de croissance.

Le paramètre  $n$  peut prendre différentes valeurs (tableau IV.3) pour différents mécanismes de nucléation et croissance.

**Tableau IV.3 : Valeurs de n pour les différents mécanismes de nucléation et croissance**

Mécanisme de nucléation	p	Morphologie de croissance	q	Indice n=p+q
Nombre de nuclei constant	0	CCI 3D	3	3
	0	CCI 2D	2	2
	0	CCI 1D	1	1
	0	CCD 3D	1,5	1,5
	0	CCD 2D	1	1
	0	CCD 1D	0,5	0,5
Taux de nuclei constant	1	CCI 3D	3	4
	1	CCI 2D	2	3
	1	CCI 1D	1	2
	1	CCD 3D	1,5	2,5
	1	CCD 2D	1	2
	1	CCD 1D	0,5	1,5
Taux de nuclei croissant	>1	CCI 3D	3	>4
	>1	CCI 2D	2	>3
	>1	CCI 1D	1	>2
	>1	CCD 3D	1,5	>2,5
	>1	CCD 2D	1	>2
	>1	CCD 1D	0,5	>1,5

### III. PARTIE EXPERIMENTALE

Notre étude comporte deux parties :

- ❖ La détermination des paramètres cinétiques par la méthode usuelle non isotherme.
- ❖ L'observation à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

### III.1 Détermination des paramètres cinétiques

Cette partie se rapporte à l'étude de la dévitrification des verres d'antimonates à base de chlorure de plomb et chlorure de d'argent. Il s'agit du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$ .

Nous avons mis en œuvre une méthode d'analyse non isotherme le comportement des éléments. Les mesures ont été faites avec un calorimètre différentiel à balayage (DSC SEIKO type : Q20).

L'énergie d'activation n'est autre que la pente  $E_a/R$  en valeur absolue de la droite. Le coefficient d'Avrami  $n$  est obtenu en mesurant la fraction cristallisée à une température donnée mais avec des lois de chauffe différentes. Les différentes méthodes et leur degré de validité sont rapportés par Yinnon et Uhlmann [6].

#### III.1.1 Etude non isotherme

L'approche non isotherme est basée sur des mesures thermiques à des vitesses de chauffe  $\alpha$  constantes. La température varie linéairement en fonction du temps d'après la relation suivante :

$$T = T_0 + \alpha t \quad (33)$$

La méthode non isotherme consiste à enregistrer les transformations subies par l'échantillon pour différentes lois de chauffe  $\alpha$ . Le déplacement du pic de cristallisation  $T_p$  en fonction de  $\alpha$  permet d'accéder aux valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$  et du coefficient d'Avrami. La détermination du coefficient nécessite un bon recouvrement des pics ce qui limite parfois le choix des lois de chauffe utilisables.

On trouve dans la littérature plusieurs approximations permettant d'accéder aux paramètres cinétiques de dévitrification mais on utilise le plus souvent les relations de Chen [7] et Ozawa [8] qui découlent de la loi générale formulée par Kemeny et Sestak [9] :

$$\left| -\ln(1-x)^{\frac{1}{n}} = \int_0^t K(T(t')) dt' \right| \quad (34)$$

Cette relation est basée sur la loi d'Avrami [10].

La combinaison des équations (10) et (33) donne l'expression :

$$\left| -\ln(1-x)^{\frac{1}{n}} = \frac{K_0 E}{R \alpha} \int_{\frac{E_a}{RT_0}}^{\infty} e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{d\left(\frac{E_a}{RT}\right)}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2} \right| \quad (35)$$

Cette intégrale est de la forme :

$$\int_{y_0}^y \frac{e^{-y}}{y^2} dy$$

Son approximation est donnée par la relation :

$$\frac{1}{n} \ln(-(1-x)) = \ln \frac{K_0 R}{E_a} + \ln \frac{T^2}{\alpha} - \frac{E_a}{RT} \quad (36)$$

Déduite des expressions d'Abramovitz et Stegun [11] et Bansal [12,13] limitées aux premiers termes du développement.

Comme, elle peut être approximée à partir du polynôme de Doyle [14] :

$$\frac{1}{n} \ln(-\ln(1-x)) = \ln \frac{K_0 E_a}{\alpha R} - 2 \ln \frac{E_a}{RT} - \frac{E_a}{RT} \quad (37)$$

On considère que la fraction cristallisée  $x$  est constante au sommet du pic, indépendamment de la vitesse de chauffe [15, 16]. Les dérivées premières de ces deux équations ont conduit respectivement aux méthodes de Chen (équation (38)) et Ozawa (équation (39)):

$$\left| \frac{d\left(\ln \frac{T_p^2}{\alpha}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} \right|_x = \frac{E_a}{R} \quad (38)$$

$$\left| \frac{d(\ln \alpha)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} \right|_x = -\frac{E_a}{R} \quad (39)$$

avec  $x$  : fraction cristallisée (sans dimension)

$T_p$  : température du sommet du pic de cristallisation (K)

$\alpha$  : loi de chauffe

$E_a$  : énergie d'activation apparente ;  $R$  : constante des gaz parfaits

On détermine la température du sommet du pic de cristallisation  $T_p$  à partir de l'enregistrement du flux thermique,  $dH/dT = f(T)$ , pour différentes lois de chauffe  $\alpha$

La relation entre la loi de chauffe  $\alpha$  et  $T_p$  est donnée par les droites suivantes :

$$\ln(T_p^2 / \alpha) = f(1/T_p) \quad (\text{Chen}) \quad (40)$$

$$\ln(\alpha) = f(1/T_p) \quad (\text{Ozawa}) \quad (41)$$

$$\ln(\alpha/T_p^2) = f(1/T_p) \quad (\text{Kissinger}) [17]. \quad (42)$$

### III.1.1.1 Étude non isotherme du système : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$

Les méthodes non isothermes permettent d'obtenir les paramètres cinétiques de la dévitrification ( $n$  et  $E_a$ ). Bien que moins rigoureuses d'un point de vue théorique, elles sont plus faciles à mettre en œuvre. En outre, elles permettent de faire des mesures à des températures plus élevées autrement dit à des vitesses de cristallisation plus rapides.

Les compositions choisies pour l'étude de la dévitrification des verres d'antimonates de plomb et d'argent sont représentées dans le tableau IV.4.

Les échantillons d'une masse de 5-10 mg sont portés à la cristallisation avec des vitesses de chauffe qui varient entre 5 et 30 K/min. Nous avons enregistré un thermogramme pour chaque vitesse de chauffe et relevé la température du Pic ( $T_p$ ) correspondante. Le déplacement du pic de cristallisation en fonction de la température a été quantifié grâce aux méthodes de Chen, Ozawa et Kissinger déjà vues. Les énergies d'activation sont données par les pentes des droites tracées à partir des expressions (41), (42) et (43).

### III.1.1.2 Détermination des températures caractéristiques

On observe une augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  lorsque la teneur en AgCl augmente. La différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation est souvent utilisée comme indicateur de stabilité vis-à-vis de la dévitrification. On observe aussi le déplacement du pic de cristallisation vers les hautes températures en augmentant la vitesse de chauffe voir figures IV [1,2]. L'allure du pic est aussi à prendre en considération, plus le pic sera large, c'est à dire  $T_c\text{-}T_x$  grand

plus la vitesse de cristallisation sera lente et donc le verre sera stable vis-à-vis de la dévitrification.

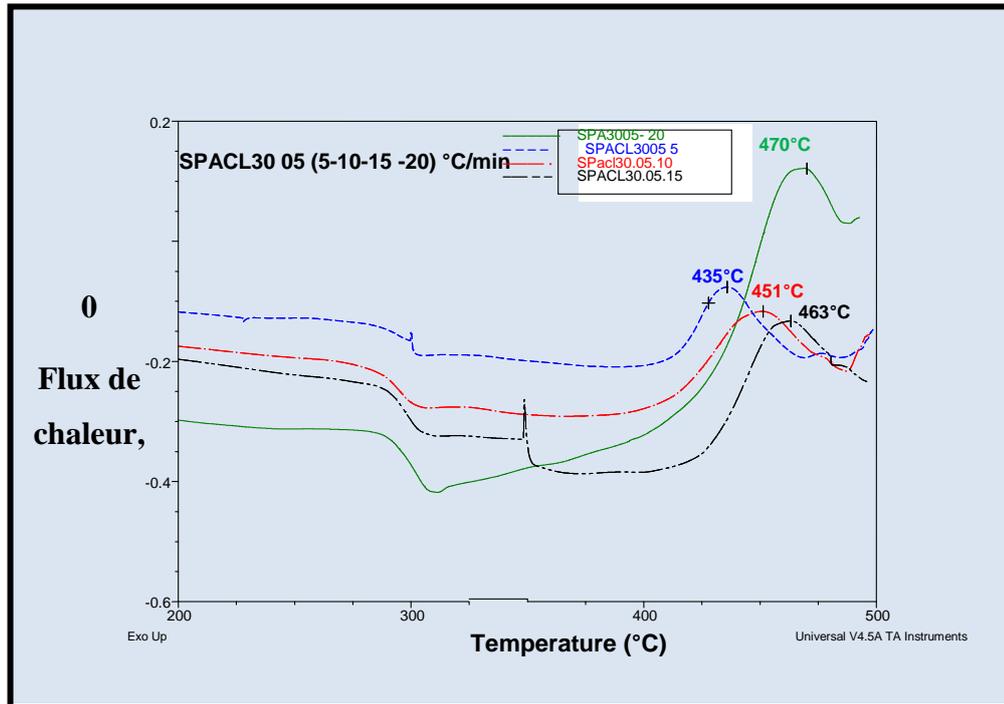


Figure : IV.1 Courbes DSC du système SPACL30.05 à différentes vitesses de chauffe (5, 10, 15 et 20 °C/min)

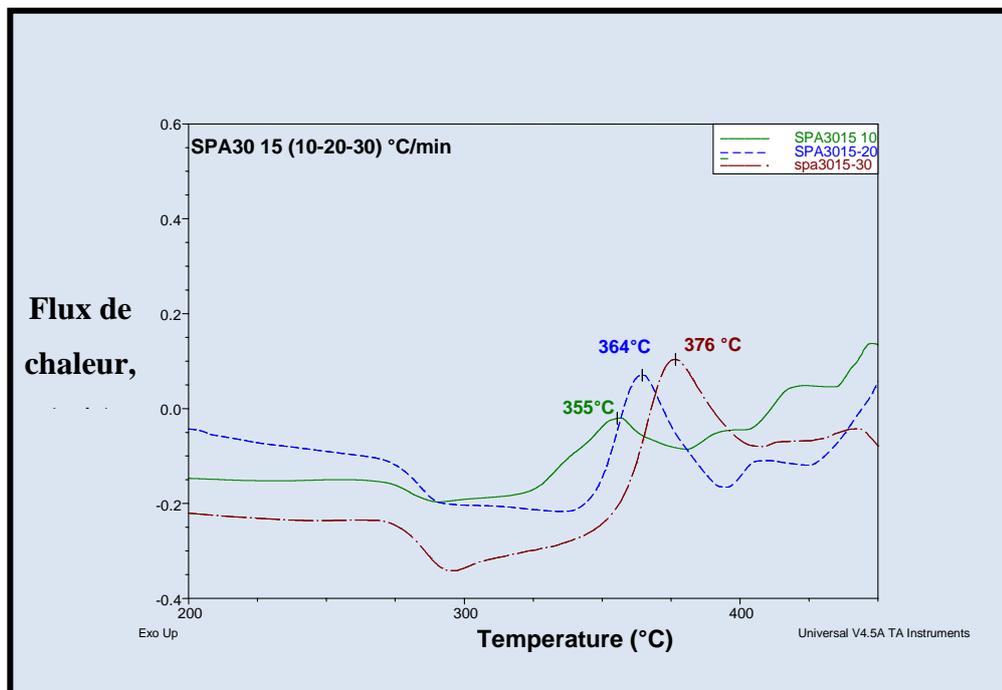


Figure : IV.2 Courbes DSC du système SPACL30.15 à différentes vitesses de chauffe (10,20 et 30 °C/min)

**Tableau IV.4 : Températures caractéristiques des verres :****65 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.30 PbCl<sub>2</sub>.5 AgCl et 55 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 30 PbCl<sub>2</sub>-15 AgCl**

Acronyme	Compositions (en% mol)	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
SPACL30.05	65 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .30 PbCl <sub>2</sub> .5 AgCl	290	406	450	116
SPACL30.15	55 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 PbCl <sub>2</sub> -15 AgCl	269	303	318	34

**III.1.1.3 Détermination de l'indice d'Avrami.**

Le recouvrement partiel des pics de recristallisation des verres étudiés nous a permis de sélectionner les températures (444, 445, 448 et 450°C pour SPACL 30.05 et SPACL 30.15 pour lesquelles sera calculé l'indice, n. Les données permettant son calcul sont présentées dans les tableaux. (5-6).

Pour chacune des températures sélectionnées, on obtient des fractions cristallisées x selon la loi de chauffe utilisée. Les valeurs de n sont obtenues à partir de la pente des droites présentées dans les figures (3-4). Les valeurs des coefficients de corrélation sont supérieures à 0,97.

**Tableau. IV.5 Valeurs de la fraction cristallisée à différentes températures servant à déterminer l'exposant d'Avrami par la méthode non isotherme pour le verre SPACL 30.05**

$\alpha$ (°C)	Ln $\alpha$	T = 444°C		T = 446°C		T = 448°C		T = 450°C	
		X	Ln (-Ln (1-X))						
5	1.61	0.757	0.349	0.808	0.503	0.852	0.648	0.889	0.788
10	2.30	0.438	-0.551	0.490	-0.394	0.543	-0.243	0.596	-0.097
15	2.70	0.120	-2.055	0.154	-1.783	0.193	-1.536	0.237	-1.307
20	2.99	0.013	-4.302	0.047	-3.031	0.072	-2.594	0.111	-2.132
n		3.147		2.501		2.312		2.111	
r		0.980		0.978		0.978		0.978	

$$n_{\text{moy}} = 2.517$$

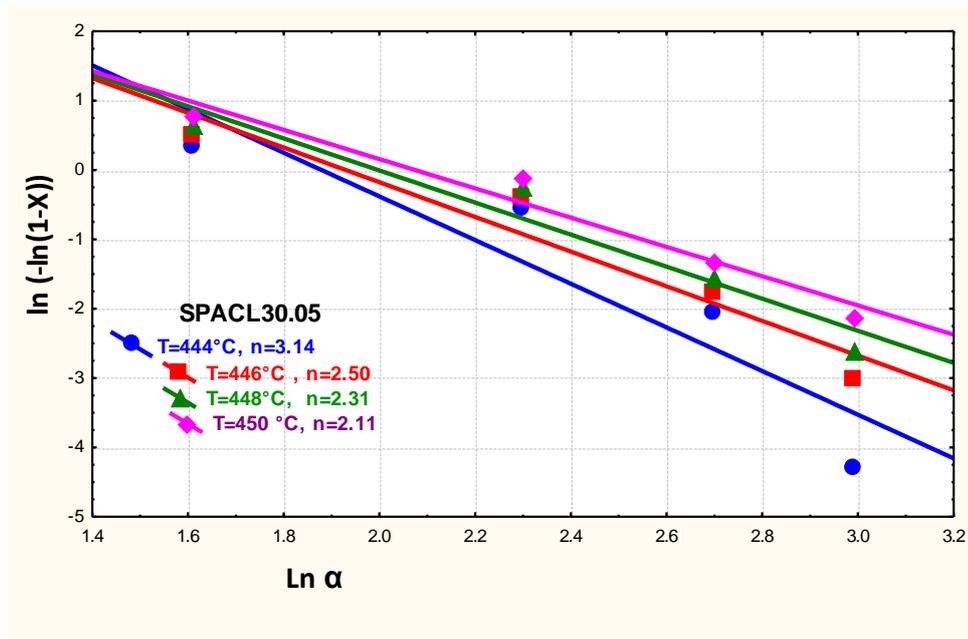
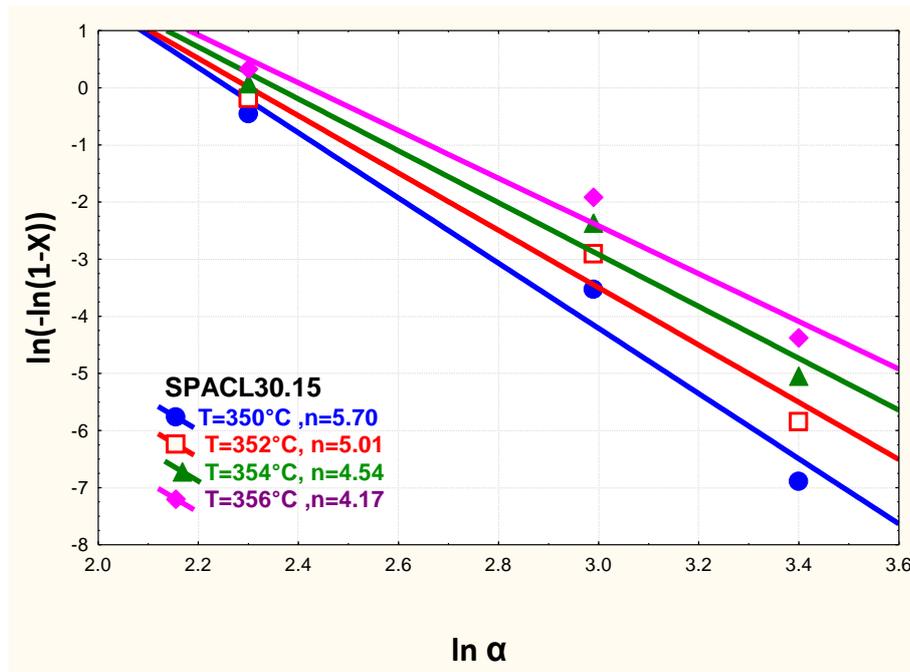


Figure IV.3 : Représentation graphique permettant de déterminer l'exposant d'Avrami n, par la méthode non isotherme pour le Verre SPACL.30.05

Tableau. IV.6 Valeurs de la fraction cristallisée à différentes températures Servant à déterminer l'exposant d'Avrami par la méthode non isotherme pour le Verre SPACL.30.15

A (°C)	Ln $\alpha$	T = 350°C		T = 352°C		T = 354°C		T = 356°C	
		X	Ln (-Ln (1-X))						
10	2.30	0.471	-0.451	0.563	-0.187	0.659	0.074	0.753	0.335
20	2.99	0.029	-3.526	0.053	-2.910	0.088	-2.374	0.136	-1.919
30	3.40	0.001	-6.887	0.002	-5.841	0.006	-5.048	0.012	-4.376
n		5.70		5.01		4.54		4.17	
r		0.984		0.985		0.984		0.985	

$n_{\text{moy}} = 4.85$  ;



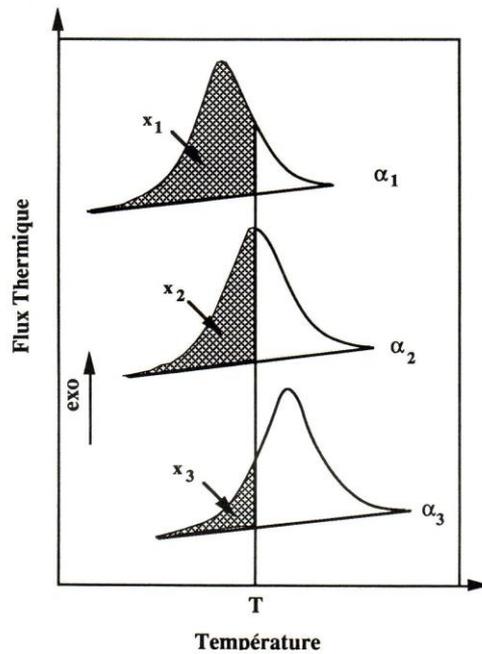
**Figure IV. 4 : Représentation graphique permettant de déterminer l'exposant d'Avrami  $n$ , par la méthode non isotherme pour le Verre SPACL.30.15**

Pour les verres étudiés tableau IV.10, l'indice d'Avrami est corrélé à deux paramètres : la composition et la température. Pour une même composition, les valeurs de  $n$  sont relativement plus grandes aux basses températures ce qui laisse supposer qu'on est en présence d'un taux de nucléation plus significatif. L'influence de la composition est encore plus évidente puisque  $n_{\text{moy}}$  passe de 2.52 à 4,85 ; cette variation peut être liée à la présence du chlorure de plomb ou du chlorure d'argent qui restent liquides.

#### III.1.1.4 Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation peut être obtenue par différentes méthodes non isothermes dont les plus courantes sont celles d'Ozawa et Chen. Ces méthodes consistent à relever les valeurs de la température du pic de cristallisation pour les différentes lois de chauffe. On explique le déplacement du pic par le fait que lors d'une mesure à petite vitesse de chauffe, le temps de séjour de l'échantillon dans la cellule de la DSC est plus grand pour atteindre la température fixée que lors d'une grande vitesse. En assimilant la vitesse de chauffe à une succession de petits paliers, l'équation d'Avrami indique qu'à température égale, la fraction cristallisée est plus grande aux petites vitesses de chauffe voir figure (IV.5). Le maximum du pic de cristallisation,  $T_p$ , qui correspond plus au moins à la même fraction

crystallisée, se trouve ainsi déplacer vers les faibles températures. L'énergie d'activation est donc obtenue à partir de ce déplacement.

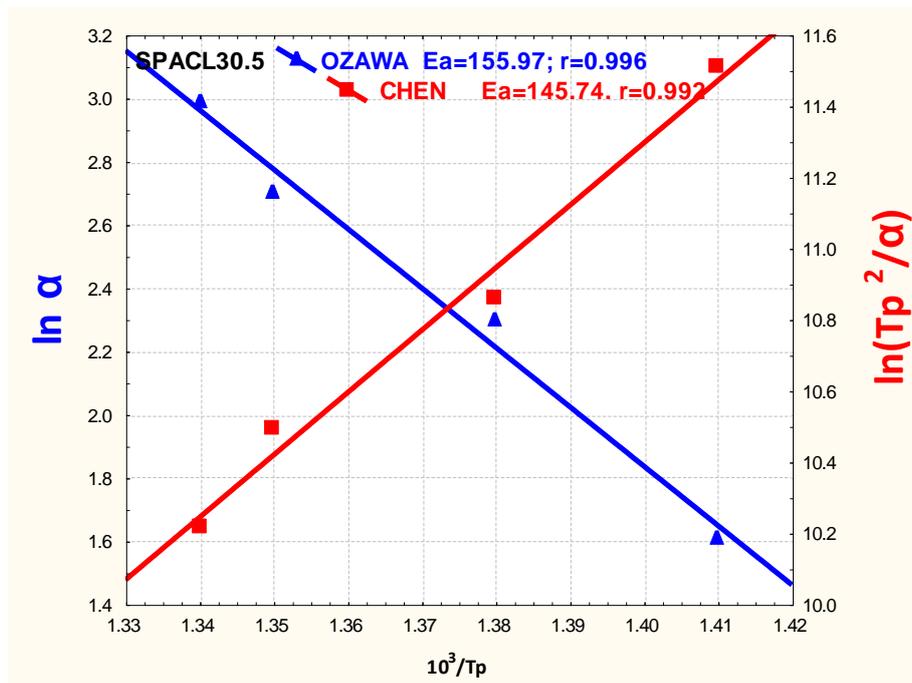


**Figure : IV.5 Déplacement du pic de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffe,  $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$ ; Avec :  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ; fraction de verre cristallisée à la température T.**

Pour pouvoir utiliser les équations de Chen et d'Ozawa ci-dessus il faut que l'hypothèse suivante soit valide : la fraction cristallisée pour les différentes vitesses de chauffe soit constante. Pour le SPACL30.05 elle est de 8.25%, et celle de SPACL30.15 elle varie de 9.4%. En somme nous avons une variation moyenne inférieure à 9%. A mon humble avis cela peut-être dû à l'écart trop important de la vitesse de chauffe et au changement brusque de cette même vitesse de chauffe ; qui peut provoquer une certaine inertie thermique dans la cellule de la DSC lors du changement de  $\alpha$ . On a quand même procédé au calcul de l'énergie d'activation dont les valeurs sont représentées dans le tableau IV.9 et les pentes des droites correspondantes sur les figures (6-7)

**Tableau .IV.7 Valeurs numériques servant à déterminer L'énergie d'activation du verre SPACL30.05 par la méthode non isotherme selon Chen et d'Ozawa**

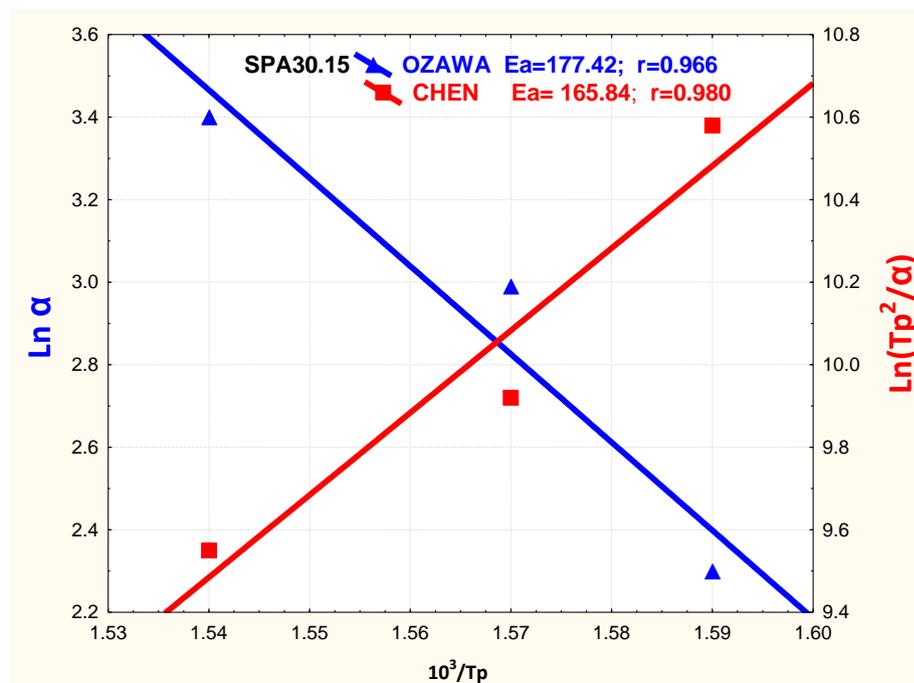
$\alpha$	$\ln \alpha$	$T_p$	$10^3/T_p$	$\ln (T_p^2/\alpha)$
5	1.61	708	1.41	11.51
10	2.30	724	1.38	10.86
15	2.70	736	1.35	10.49
20	2.99	743	1.34	10.22



**Figure : IV.6 Représentation graphique permettant de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  par la méthode non isotherme pour le Verre SPACL.30.05 selon Chen et d'Ozawa**

**Tableau. IV.8** Valeurs numériques servant à déterminer L'énergie d'activation du verre SPACL30.15 par la méthode non isotherme selon Chen et d'Ozawa

$\alpha$	$\ln \alpha$	$T_p$	$10^3/T_p$	$\ln(T_p^2/\alpha)$
10	2.30	628	1.59	10.58
20	2.99	637	1.57	9.92
30	3.40	649	1.54	9.55



**Figure. IV.7** Représentation graphique permettant de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$  par la méthode non isotherme pour le Verre SPACL.30.15 selon Chen et d'Ozawa

**Tableau IV.9** Valeurs des énergies d'activation des verres étudiés :

Verres	Energie d'activation non isotherme selon :	
	Chen	Ozawa
SPACI 30.05	145.74	155.97
SPACI 30.15	165.84	177.42

Les résultats des énergies d'activation obtenus pour les verres à base de chlorure de plomb et d'argent sont représentés dans le tableau : IV.9 et illustrés par les figures (6-7). Les valeurs calculées d'après les relations de Chen et Ozawa sont en bon accord. Il en résulte que les verres riches en oxyde d'antimoine ont des valeurs assez proches des verres fluorés [18]. On constate que l'énergie d'activation  $E_a$  augmente avec la teneur en AgCl autrement dit, ce composé polymérise le verre et par conséquent, il diminue sa stabilité.

**Tableau : IV. 10 Tableau récapitulatif des valeurs moyennes du coefficient d'Avrami et des énergies d'activation des verres :  
65 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.30 PbCl<sub>2</sub>.5 AgCl et 55 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 30 PbCl<sub>2</sub>-15 AgCl**

Acronyme	T (°C)	Méthode non isotherme			
		Coefficient d'Avrami		Énergie d'Activation (Kcal/mol)	
		n	n moyen	Ozawa	Chen
SPACL30.05	444	3.15	2.52	155.97	145.74
	446	2.50			
	448	2.32			
	450	2.11			
SPACL30.15	350	5.70	4.85	177.42	165.84
	352	5.01			
	354	4.54			
	356	4.17			

### III.2 DISCUSSION

Selon les valeurs obtenues des coefficients d'Avrami, représentées dans les tableaux IV. [5-6] il existe bien une corrélation linéaire entre les fonctions  $\ln(-\ln(1-X))$  et  $\ln a$  pour la même composition. La pente de ces droites s'atténue avec l'augmentation des températures sélectionnées. On remarque que le verre SPACL30.15 présente un

coefficient moyen assez élevé qui est de 4.85 comparativement aux autres verres ; comme l'exposant d'Avrami caractérise les mécanismes de germination et de croissance. Il existe deux processus : soit qu'il est contrôlé par la diffusion ou par l'interface solide/liquide. La valeur de (n) dépend de cette situation et du type de croissance (mono, bi- ou tridimensionnelle) ainsi que de la vitesse de formation des germes ; le tableau IV.3 nous donne les différentes situations en fonction de n. Les valeurs des énergies d'activation sont représentées dans le tableau IV.10 et vu les courbes obtenues, les coefficients de corrélation dont la dispersion des points expérimentaux n'est pas si significative voir figures (6-7). Les méthodes de Chen et Ozawa sont en bon accord, les variations des énergies d'activation sont comme suite : pour les verres SPACL.30.05 les énergies varient de 156 à 146 K.J/mol et pour les verres SPACL30.15 les variations sont du même ordre : 177 à 166 K.J/mol c'est-à-dire qu'on est en présence d'une variation de 3% entre la méthode de Chen et celle d'Ozawa. Pour le système ternaire :  $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$ , on remarque qu'en augmentant la teneur en  $AgCl$  l'énergie d'activation augmente. On admet que les verres à énergie plus faible sont les plus stables vis-à-vis de la dévitrification.

### III.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

#### III.3.1.Principe Expérimental

##### III.3.1.1. Définition de la microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy-SEM en anglais) est une méthode permettant de voir des détails très petits sur une pièce (la résolution est de l'ordre de  $0.1 \hat{I} \frac{1}{4}m$ ).

Elle consiste à mettre un échantillon sous vide, puis à le bombarder avec un faisceau d'électrons. Les électrons primaires, issus du canon à électrons, frappent la surface de l'échantillon ; ils sont diffusés de manière élastique ou inélastique, la zone influencée prenant la forme d'une poire.

Certains électrons sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique ; ce sont les électrons dits à « rétro diffusés à » (back scattere

d'électrons). Au cours du choc, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit à « secondaire a ». L'énergie des électrons secondaires étant faible (typiquement quelques dizaines d'eV), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière.

L'atome ainsi ionisé se désexcite ; un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit d'un électron Auger.

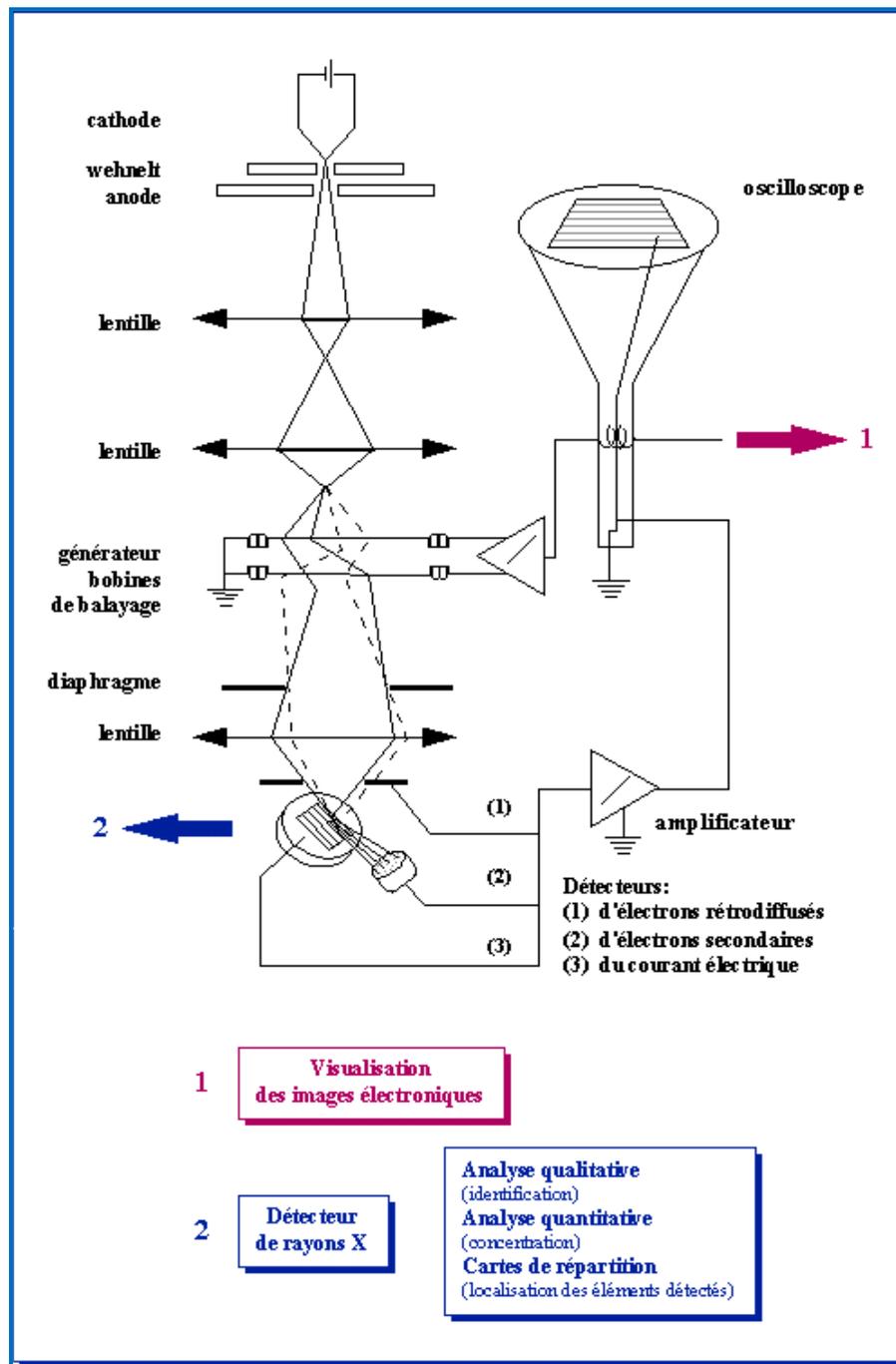


Figure. IV.8 Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage [19].

### III.3.1.2. Spécificités du MEB

L'utilisation du MEB est simple avec peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon ; cependant, celui-ci doit être conducteur électrique (ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or ou de graphite) afin d'éviter l'accumulation de charges. Il présente une grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme de grossissements où une telle comparaison peut être faite). Il est d'une très grande efficacité pour la détection de défauts tels que trous, fissures, amas. Comme il donne accès à la microanalyse.

### III.3.1.3. Microanalyse électronique

#### III.3.1.3.1. Principe

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV (en pratique, souvent dans un microscope électronique à balayage standard). L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre, avec deux conséquences :

- la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du micron.
  - la profondeur analysée est également de l'ordre du micron, ce qui peut poser des problèmes particuliers pour l'analyse de petites particules ou de films minces. La source peut être également un faisceau de rayons X "blanc" (fond continu) de haute énergie ("analyse par fluorescence X"). Dans ce cas, la résolution spatiale est millimétrique et la profondeur de pénétration est très importante

#### III.3.1.3.2 Détection

On distingue les détecteurs en spectroscopie d'énergie (EDS) et ceux en spectroscopie de longueur d'onde (WDS); ceci est un abus de langage, puisque l'énergie et la longueur d'onde des photons sont couplées par la relation  $E = hc / \lambda$  à titre d'exemple, la radiation  $K\alpha$  du cuivre peut se définir par  $E_{K\alpha Cu} = 8,041 \text{ keV}$  ou  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ .

### III.3.1.3.3. Spectrométrie en énergie (Energy dispersive spectrometry)

Le détecteur EDS est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé. Un photon X d'énergie  $E_0$  produit dans le cristal un nombre  $N$  de paires électrons-trous proportionnel à l'énergie du photon :  $N = E_0 / 3,8$ , l'énergie d'ionisation du Si étant de 3,8 eV.  $Q = E_0 \cdot e / 3,8$  est la charge collectée par les électrodes  $V = Q / C$  collectée aux bornes d'une capacité en série avec le préamplificateur est donc également proportionnelle à l'énergie du photon incident. Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie, et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon. Le cryostat dans lequel le cristal est maintenu à la température de l'azote liquide est représenté sur la figure ci-dessous. Il est nécessaire de maintenir le détecteur à basse température pour deux raisons:

- ✓ avoir une conductivité électrique minimale du semi-conducteur en dehors de la présence de paires électrons-trous.
- ✓ réduire au maximum le bruit de la chaîne d'acquisition ; le préamplificateur, constitué d'un transistor à effet de champ (FET) est d'ailleurs également refroidi.

Le cryostat, maintenu sous vide, est fermé par une fenêtre qui doit rester transparente aux photons X : elle peut être en béryllium (permettant la détection des éléments à partir du sodium) ou en polymère ultramince (permettant la détection à partir du bore). L'inconvénient de ce dernier type de fenêtre est d'être extrêmement fragile.

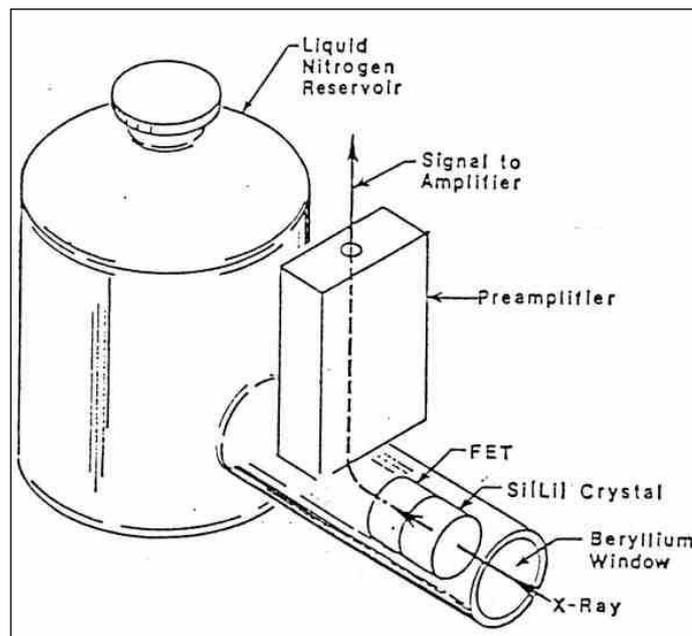


Figure. IV.9 Schéma du détecteur EDS dans son environnement [20].

La microanalyse électronique, en particulier l'EDS sans étalons, est une méthode rapide et relativement fiable d'analyse, qui permet en particulier d'accéder à l'étude de domaines de l'ordre de quelques microns. Cependant plusieurs facteurs sont susceptibles de fausser considérablement les résultats et doivent être connus notamment les erreurs sur la tension d'accélération, les effets d'inclinaison et de rugosité ainsi que la structure interne de l'échantillon.

Une seule méthode d'analyse est habituellement insuffisante pour caractériser complètement un matériau. Pour cette raison des analyses par WDS (Spectrométrie en longueur d'onde : Wavelength Dispersive Spectrometry ou "microsonde de Castaing") ou par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) sont nécessaires.

Le microscope utilisé est un microscope à balayage de type JSM 6400 conventionnel à canon thermoïonique à filament de tungstène couplé à un EDS. Outre l'analyse chimique, on utilise pour tracer les profils de concentration.

Bien que la résistance des verres à la dévitrification soit corrélée à la composition, il est souvent difficile de quantifier cette corrélation. Diverses approches d'évaluation de la stabilité ont été proposées [21] parmi lesquelles les plus rapides et les moins coûteuses reposent sur des mesures par DSC ou ATD. La stabilité thermique des verres peut être estimée à partir des températures  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$  pour accéder aux facteurs  $\Delta T$ ,  $H$ , ou  $S$ . Ces données sont présentées dans les tableaux III.13-III.17 du chapitre III et donnent une première estimation de la tendance à la dévitrification.

Il est plus rigoureux de quantifier la stabilité thermique d'après les paramètres cinétiques. Des mesures non isothermes ont donc été effectuées sur les verres  $65\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbCl}_2\text{-}5\text{AgCl}$  et  $55\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbCl}_2\text{-}15\text{AgCl}$ ; les courbes DSC enregistrées à des vitesses de chauffe  $\alpha = 5, 10, 15, 20, 25$  et  $30$  K/min sont présentées sur les figures IV.1-IV.2. Un seul pic endothermique correspondant à la transition vitreuse ( $T_g$ ) est observé, confirmant ainsi l'absence de séparation de phase. Tous les verres présentent un pic de cristallisation unique, ce qui justifie l'utilisation de la méthode non isotherme comme moyen de détermination des paramètres cinétiques  $E_a$  et  $n$ .

Les valeurs des températures caractéristiques des verres étudiées sont montrées dans le tableau IV.4 Les énergies d'activation  $E_a$  données par les pentes des droites

$\ln \alpha = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et  $\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  sont présentées dans les tableaux IV.9 et IV.10. Les valeurs obtenues par les deux relations sont en bon accord.

Le volume de la fraction cristallisée  $x$  à n'importe quelle température  $T$  est donné par  $x = \frac{V_T}{V}$ , où  $V_T$  est la surface entre  $T_x$  et  $T$ ,  $V$  est la surface totale duc pic exothermique entre  $T_x$  et  $T_F$ , température à laquelle s'achève la cristallisation. A partir de la pente de chaque droite correspondant à une température  $T$ , on obtient une valeur de l'indice  $n$ .

Les régressions linéaires  $\ln(-\ln(1-x)) = f(\ln \alpha)$  des systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  à des vitesses de chauffe  $\alpha = 5, 10, 15, 20, 25$  et  $30$  K/min, sont montrées sur les figures IV.3 et IV.4. Les valeurs  $n$  pour les systèmes étudiés sont présentées dans le tableau IV.10

**Tableau IV.11** Valeurs de l'exposant d'Avrami suivant le taux de nucléation dans le cas d'une croissance tridimensionnelle.

n CCI	n CCD	Taux de nucléation
> 4	> 2,5	Croissant
4	2,5	Constant
3 – 4	1,5 – 2 ,5	Décroissant
3	1,5	Nul

### **Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)**

L'homogénéité des verres a été d'abord examiné visuellement puis au microscope optique. Un examen plus profond a été effectué au MEB afin de vérifier la bonne dissolution des composés. Les échantillons obtenus ne contiennent pas de microcristaux par contre on remarque des bulles (le faible bouillonnement lors de l'affinage ne favorise pas un grand dégagement des bulles). La figure IV.10 montre un verre non traité du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-AgCl}$  où les seuls défauts sont des bulles. Les traces blanches sont des débris de verres qui proviennent de la fracture de l'échantillon effectuée juste avant l'analyse puisque cette dernière exige des surfaces non contaminées ou la bande adhésive.

Lorsque les cristaux ont des dimensions inférieures ou égales au micron, l'utilisation du MEB s'avère indispensable pour étudier leurs morphologies et déterminer les interfaces de leur formation. Aux conditions de traitement définies ( $T = 350^\circ\text{C}$  et  $t = 2$  h), le verre

SPAC1 30.15 (figure IV.11), des cristaux de morphologie pyramidale ont été décelés à l'interface matrice / air en bordures. La microanalyse par EDS a révélé la présence de Sb, Pb, Ag, Cl et O dans les premiers cristaux formés. Les teneurs en ces éléments sont différentes dans les 10 spectres analysés, cela suppose que pas moins de dix (10) phases sont formées. La quantité de cristaux apparus à cet instant est trop insuffisante pour identifier les phases par diffraction des RX (matrice toujours amorphe).

Une analyse minutieuse des échantillons montre que la cristallisation de ce verre n'a lieu qu'à la seule interface matrice/air. La forme des cristaux est pyramidale, ils croissent selon les 3 dimensions de l'extérieur vers l'intérieur et viennent confirmer la valeur de l'indice d'Avrami ( $n = 4.85$ ) qui stipule que la croissance cristalline est contrôlée par l'interface (**CC3D**) avec un taux de nucléis croissant.

Comme on s'y attendait, les températures caractéristiques  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$  augmentent avec la vitesse de chauffe. Cette évolution est cohérente avec la formulation mathématique qui inclut une relation d'Arrhenius. Le phénomène s'explique par le fait que les échantillons passent moins de temps à une température donnée lorsque la vitesse de chauffe augmente. La cristallisation est donc moins avancée à cette température et requiert un laps de temps supplémentaire. Le temps et la température étant corrélés, elle ne devient complète qu'à une température plus élevée. La même remarque s'applique à la transition vitreuse qui implique une relaxation structurale, dont la cinétique dépend de la température.

Les études de dévitrification menée sur une DSC fournissent une information globale qui inclut la nucléation et la croissance cristalline. Il est en général possible de déterminer les paramètres  $k_0$ ,  $n$  et  $E$  intervenant dans la relation d'Avrami, ce qui permet en principe de calculer le profil théorique du pic de cristallisation à toutes températures et ainsi de simuler le comportement du matériau lors des phases de son élaboration. Mais on observe souvent un décalage important entre l'expérience et la théorie. Ainsi, L'applicabilité de l'équation d'Avrami n'est envisageable qu'en présence d'un seul pic de cristallisation sinon le phénomène, dans son ensemble, ne peut pas être correctement décrit. En présence de plusieurs pics, il serait donc nécessaire de définir un modèle plus général que celui proposé. Sa validité repose sur la séparation (déconvolution) de l'exotherme de cristallisation en plusieurs pics individuels et d'appliquer à chacun d'eux la relation d'Avrami avec des paramètres spécifiques.

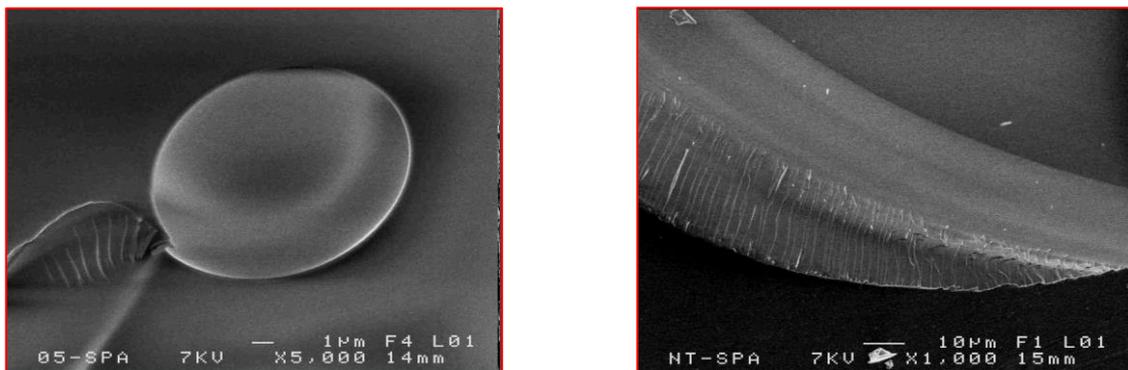
L'énergie d'activation des verres étudiés a été évaluée d'après les méthodes de Chen et Ozawa déjà citées. Les valeurs trouvées (voir tableau) sont en accord raisonnable, compte tenu du caractère approximé des relations. Les valeurs obtenues 146 kJ/mol (Chen) et 156 kJ/mol (Ozawa) correspondent au verre SPACl 30.05. En effet, il existe une corrélation empirique entre l'énergie d'activation apparente et la stabilité des verres : une grande valeur de  $E_a$  est associée à une tendance importante à la dévitrification ; par contre, les plus petites valeurs sont souvent attribuées aux verres les moins stables. Quoique la valeur absolue de l'énergie d'activation soit très probablement liée à de multiples facteurs, il peut être intéressant de comparer nos verres avec d'autres. Ainsi, la valeur moyenne de  $E_a = 150$  kJ/mol du verre SPACl 30.05 est proche des verres métalliques (122 KJ/mol pour le verre  $S_{14}As_{29}Se_{52}Te_5$ ) [22] et 110 kJ/mol pour les verres de fluorure d'indium [23]. L'énergie d'activation du verre ZBLAN est de 196 kJ/mol [24], Les verres de stabilité moyenne tels que  $Ge_{40}Se_{40}Te_{20}$ [25] et  $CaBi_2B_2O_7$ [26] ont respectivement une énergie de 250 et 235 kJ/mol. Une valeur bien plus haute de l'énergie d'activation ( $E = 600-800$ kJ/mol) a été rapportée pour le verre  $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ [27] Pour les verres SPI80, SPI70 et SPI60 contenant 20, 30 et 40 % de  $PbI_2$ , les énergies d'activation sont respectivement 386, 483 et 546 kJ/mol [28] ce qui suggère que l'augmentation de l'iodure de plomb dans les verres en diminue la stabilité.

D'après le tableau IV.15, les valeurs de  $n$  augmentent avec l'augmentation de la teneur en AgCl dans le verre. Elles sont liées aux mécanismes de nucléation et de croissance cristalline. La valeur moyenne du verre SPACl 30.05 est de 2,52, elle peut refléter une croissance contrôlée par la diffusion avec un taux de nucléis constant. Les micrographies électroniques des verres étudiés montrent que la cristallisation commence aux interfaces matrices/ bulles emprisonnées à l'intérieur du volume et une seconde interface en bordure, par conséquent, une cristallisation simultanée dans le volume et en surface est la plus probable. Cela pourrait expliquer, du moins en partie, les valeurs de l'indice d'Avrami. Pour le verre SPACl 30.15, la valeur moyenne est de 4.85, elle peut refléter une croissance contrôlée par l'interface avec un taux de nucléation croissant.

## Conclusion

- La cinétique de cristallisation est correctement décrite par l'équation de Mehl-Johnson-Avrami-Kolmogorov (MJAK) qui s'applique ici de façon pertinente dans la mesure où l'on observe un seul et unique pic exothermique.

- Les paramètres cinétiques ont été obtenus de mesures DSC effectuées à des vitesses de balayage comprises entre 5 et 30 K.mn<sup>-1</sup>, en l'occurrence l'indice d'Avrami(**n**) et l'énergie d'activation (**Ea**). La valeur de 150 et 171,5 kJ/mol, respectivement, pour les verres SPACI 30.05 et SPACI 30.15 et est généralement corrélée à la stabilité, ce qui place le premier verre comme le plus stable en parfait accord avec les critères qualitatifs. L'indice d'Avrami est de 2,52 pour SPACI 30.05 et 4,85 pour SPACI 30.15, ce qui suggère un mécanisme de croissance cristalline tridimensionnelle contrôlée par la diffusion avec un taux de nucléi constant pour le premier, une croissance contrôlée par l'interface avec un taux de nucléation croissant pour le second. Cette conclusion est compatible avec les observations en microscopie électronique à balayage.



**Figure IV.10 un verre non traité du système : SPACI 3015**

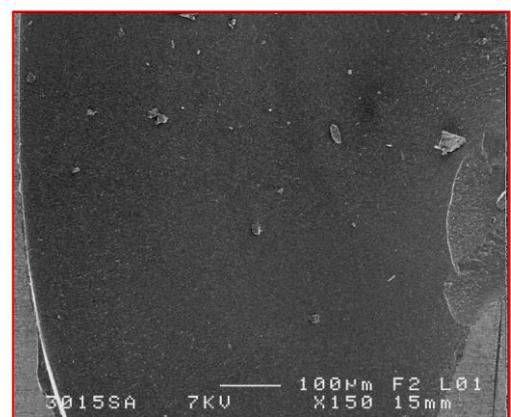
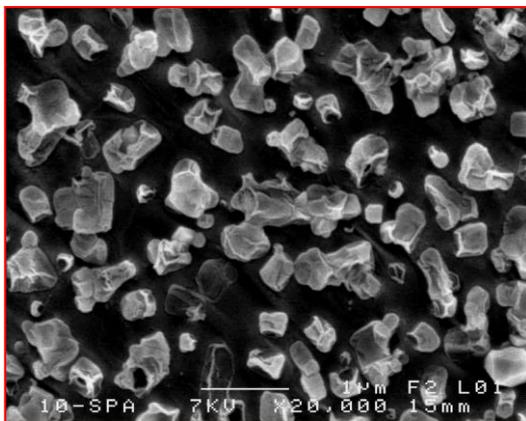
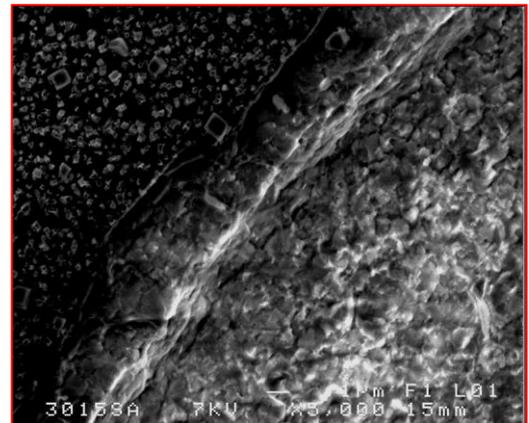
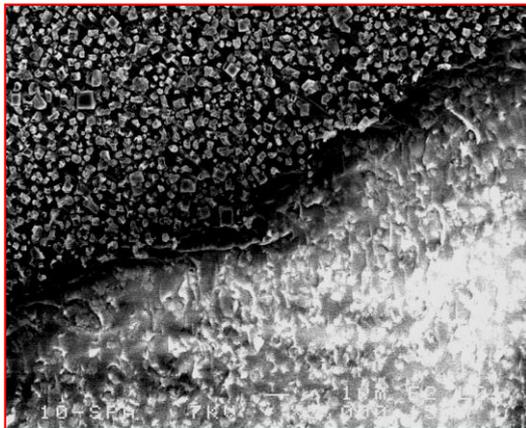
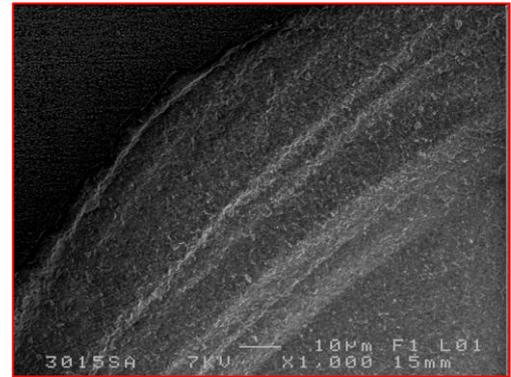
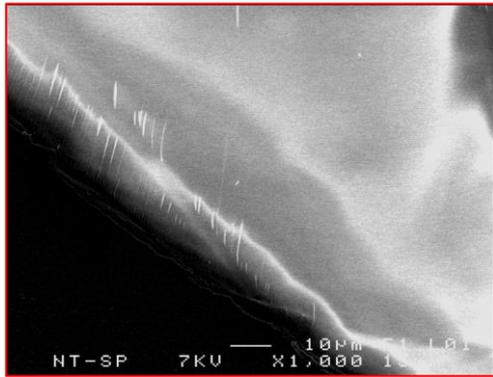
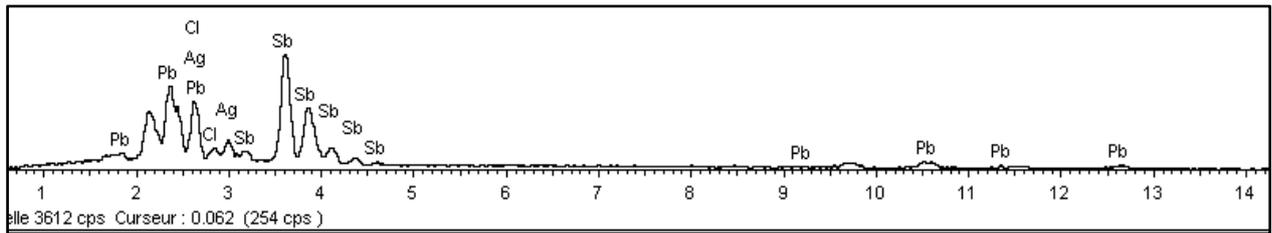
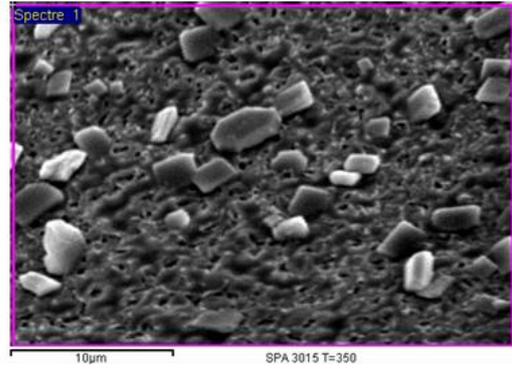
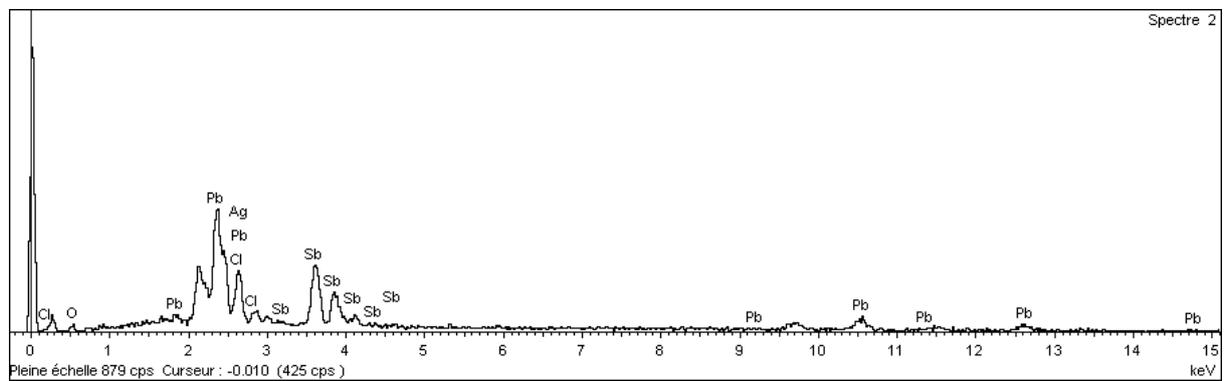
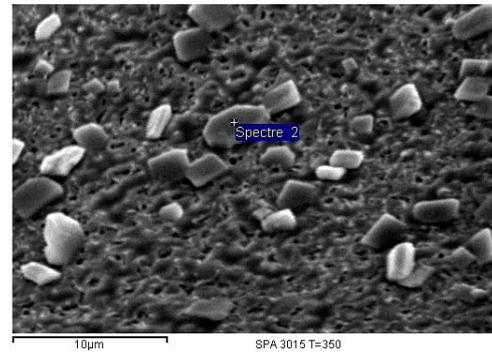


Figure IV.11 verre SPACI 3015 traité à 350°C pendant 2 heures

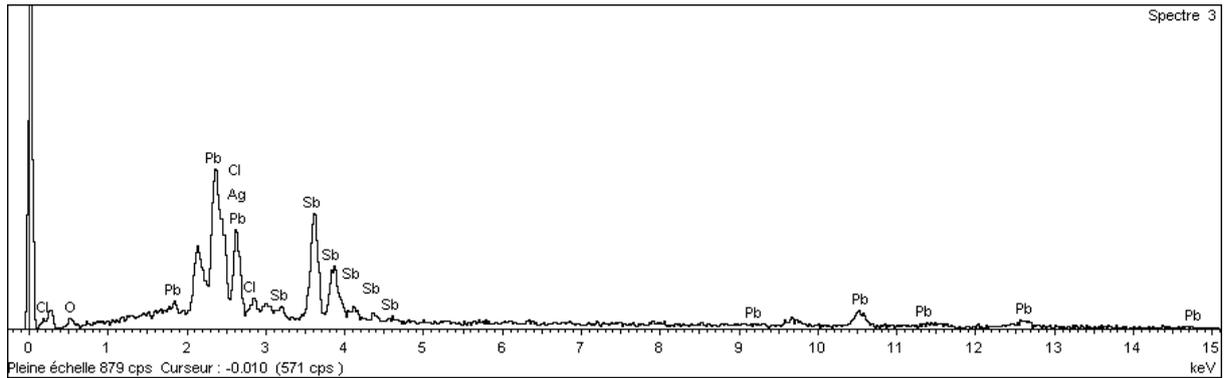
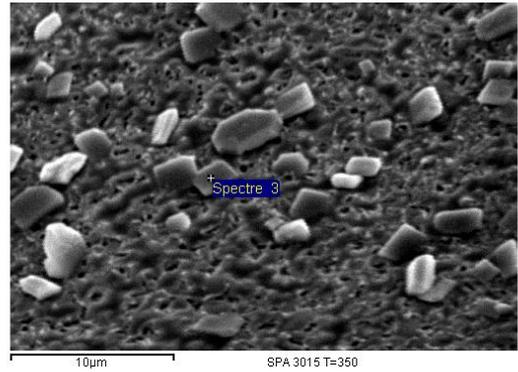
Elément	%Masse	% Atomique
O K	6.72	32.75
Cl K	8.87	19.51
Ag L	5.35	3.87
Sb L	53.49	34.26
Pb M	25.56	9.62
Totaux	100.00	



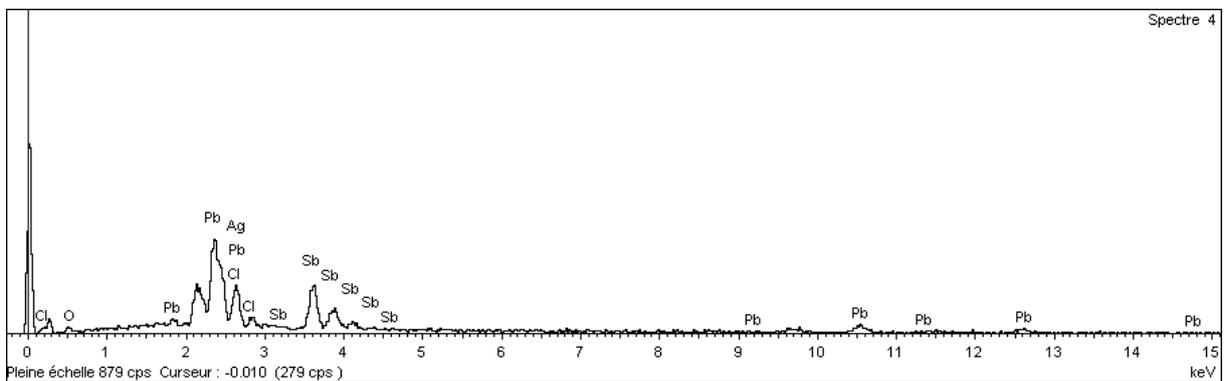
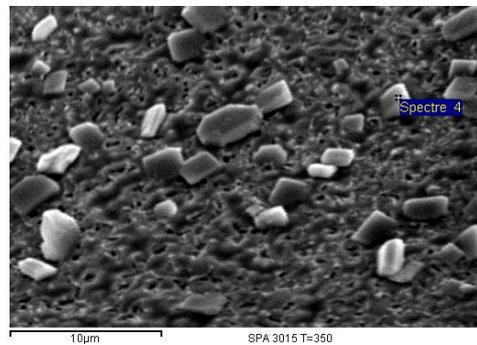
Elément	%Masse	% Atomique
O K	5.23	27.95
Cl K	10.53	25.39
Ag L	1.47	1.17
Sb L	39.14	27.49
Pb M	43.63	18.01
Totaux	100.00	



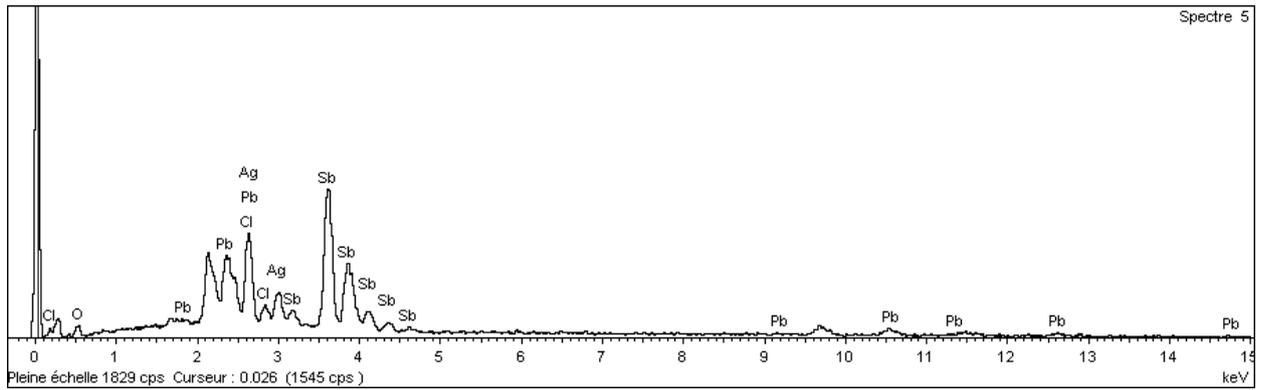
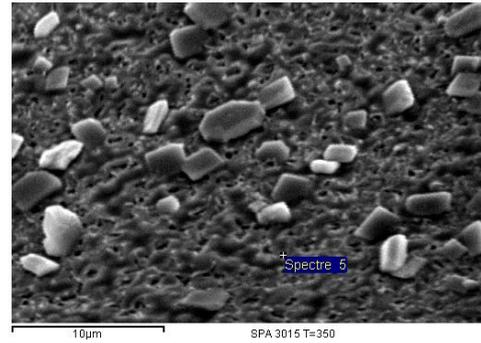
Elément	%Masse	%Atomique
O K	4.10	22.65
Cl K	11.04	27.51
Ag L	2.49	2.04
Sb L	42.29	30.70
Pb M	40.08	17.10
<b>Totaux</b>	<b>100.00</b>	



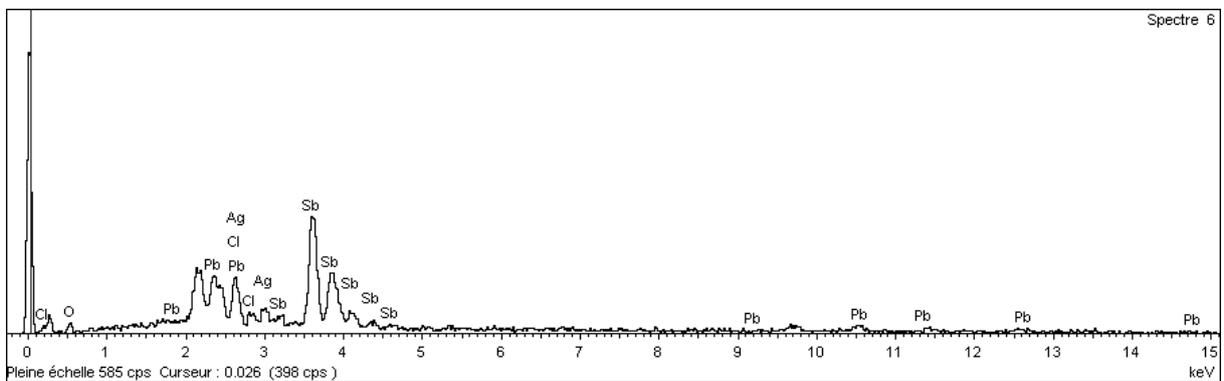
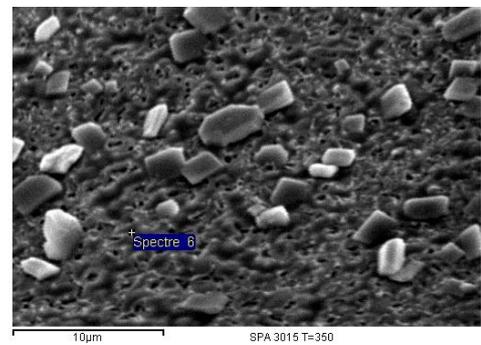
Elément	%Masse	%Atomique
O K	5.32	28.29
Cl K	11.48	27.53
Ag L	-0.35	-0.28
Sb L	35.31	24.66
Pb M	48.24	19.80
<b>Totaux</b>	<b>100.00</b>	



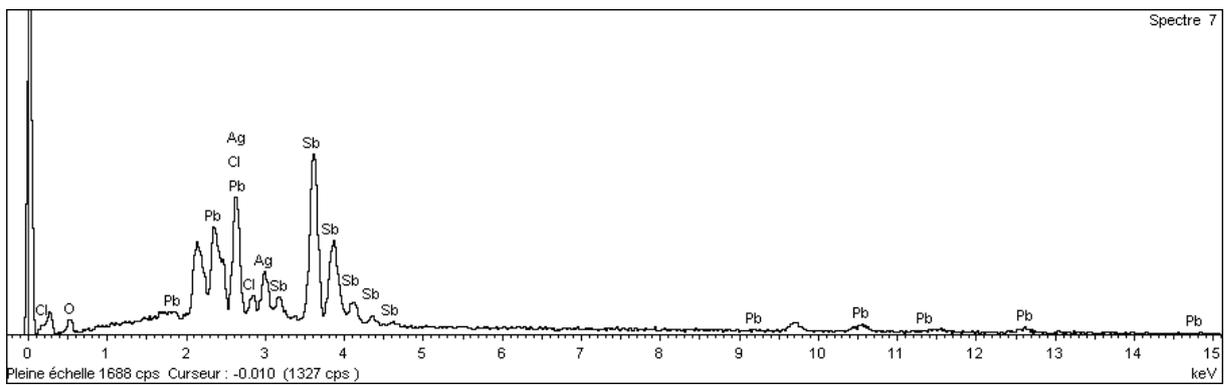
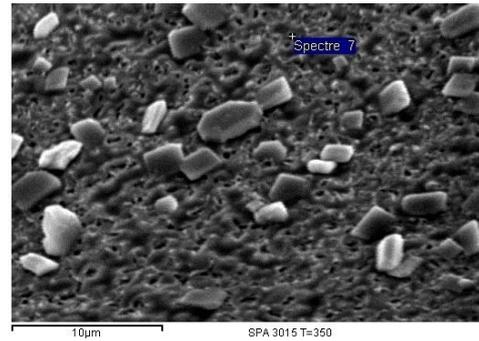
Elément	%Masse	%Atomique
O K	5.71	27.58
Cl K	11.03	24.05
Ag L	8.20	5.87
Sb L	55.42	35.17
Pb M	19.64	7.33
<b>Totaux</b>	<b>100.00</b>	



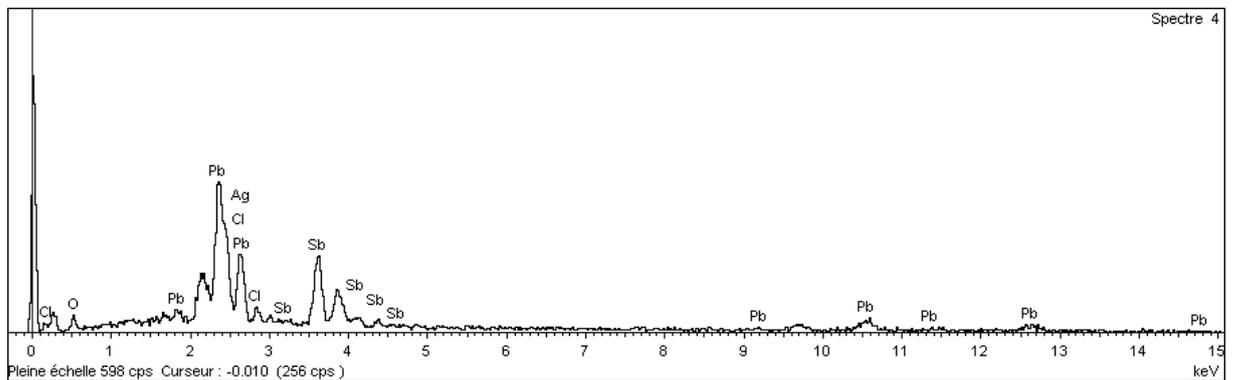
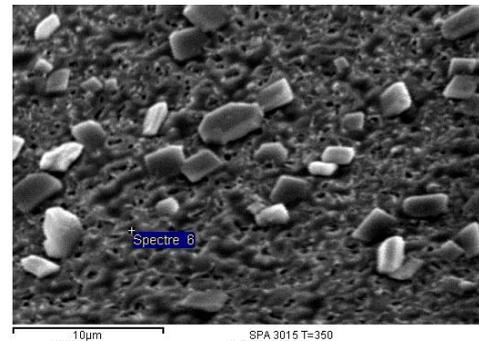
Elément	%Masse	%Atomique
O K	6.27	30.97
Cl K	8.29	18.48
Ag L	5.31	3.89
Sb L	60.07	39.00
Pb M	20.07	7.66
<b>Totaux</b>	<b>100.00</b>	



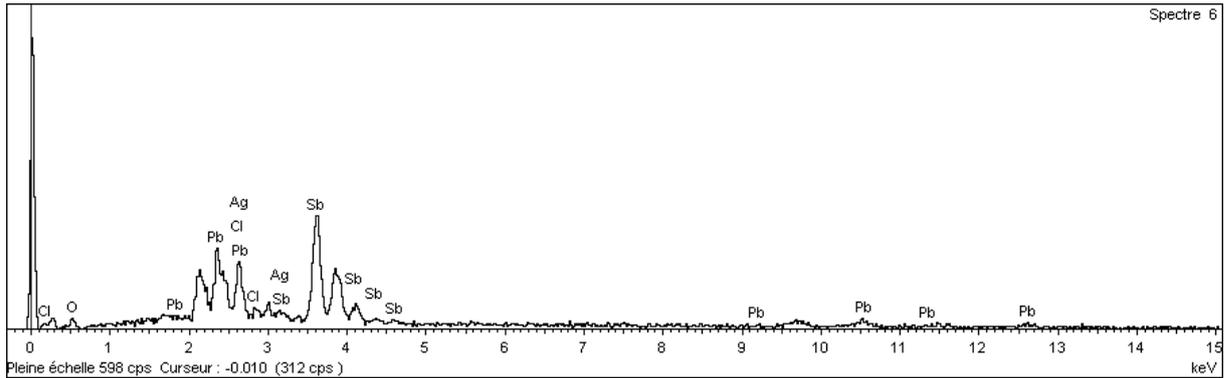
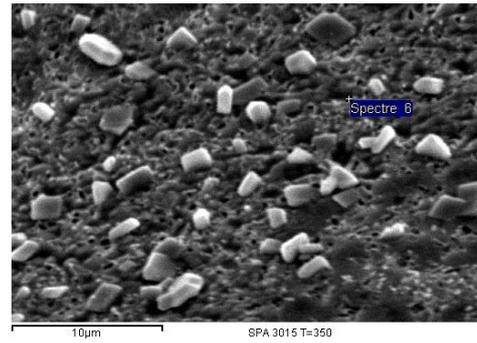
Elément	%Masse	%Atomique
O K	5.44	26.35
Cl K	11.70	25.59
Ag L	9.32	6.70
Sb L	52.69	33.55
Pb M	20.85	7.80
Totaux	100.00	



Elément	%Masse	%Atomique
O K	7.52	36.02
Cl K	11.41	24.67
Ag L	0.87	0.62
Sb L	34.69	21.84
Pb M	45.52	16.84
Totaux	100.00	



Elément	%Masse	%Atomique
O K	4.61	24.99
Cl K	8.25	20.19
Ag L	3.83	3.08
Sb L	57.49	40.94
Pb M	25.81	10.80
Totaux	100.00	



Elément	%Masse	%Atomique
O K	6.41	30.31
Cl K	10.78	23.02
Ag L	8.91	6.26
Sb L	52.33	32.54
Pb M	21.57	7.88
Totaux	100.00	

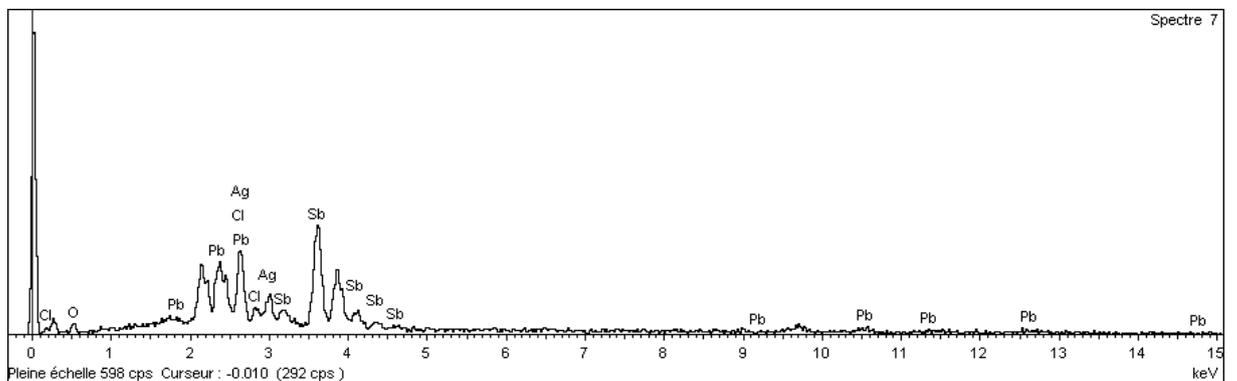
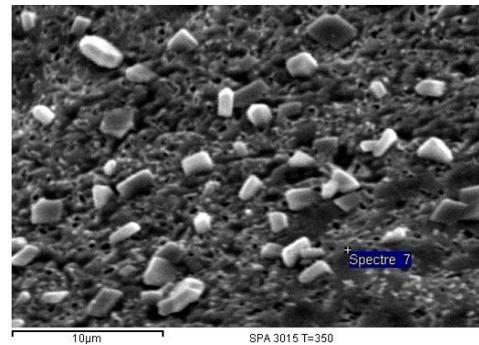


Figure IV.12 Spectres EDS du verre SPACI3015, traité à 350°C pendant 2<sup>h</sup>

**Tableau : IV.12 Composition en %atomiques des phases cristallines des différents Spectres correspondants du verre SPACI 3015**

	O K	Cl K	Ag L	Sb L	Pb M
<b>SPECTRE 1</b>	<b>32.75</b>	<b>19.51</b>	<b>3.87</b>	<b>34.26</b>	<b>9.62</b>
<b>SPECTRE 2</b>	<b>27.95</b>	<b>25.39</b>	<b>1.17</b>	<b>27.49</b>	<b>18.01</b>
<b>SPECTRE 3</b>	<b>22.65</b>	<b>27.51</b>	<b>2.04</b>	<b>30.70</b>	<b>17.10</b>
<b>SPECTRE 4</b>	<b>28.29</b>	<b>27.53</b>	<b>-0.28</b>	<b>24.66</b>	<b>19.80</b>
<b>SPECTRE 5</b>	<b>27.58</b>	<b>24.05</b>	<b>5.87</b>	<b>35.17</b>	<b>7.33</b>
<b>SPECTRE 6</b>	<b>30.97</b>	<b>18.48</b>	<b>3.89</b>	<b>39.00</b>	<b>7.66</b>
<b>SPECTRE 7</b>	<b>26.35</b>	<b>25.59</b>	<b>6.70</b>	<b>33.55</b>	<b>7.80</b>
<b>SPECTRE 8</b>	<b>36.02</b>	<b>24.67</b>	<b>0.62</b>	<b>21.84</b>	<b>16.84</b>
<b>SPECTRE 9</b>	<b>24.99</b>	<b>20.19</b>	<b>3.08</b>	<b>40.94</b>	<b>10.80</b>
<b>SPECTRE 10</b>	<b>30.31</b>	<b>23.02</b>	<b>6.26</b>	<b>32.54</b>	<b>7.88</b>

L'analyse des résultats obtenus par EDS montre que pas moins de dix (10) phases apparaissent lors du recuit à  $T = 350^{\circ}\text{C}$ .

### Références bibliographiques

- [1] A.N Kolmogorov. Izvestia Akad Nauk URSS, ser.Math. (1937), 355.
- [2] W.A Johnson and R.F.Mehl, Trans.Am.Inst Mining Met, 135 (1939), 416.
- [3] M.Avrami, J.Chem.Phys, 7 (1939), 1103.
- [4] M.Avrami, J.Chem.Phys, 8 (1940), 212.
- [5] M.Avrami, J.Chem.Phys, 9(1941).
- [6] J.Koehler, A.Simon, L.Van wueller, S.Cordier, T.Roisnel, M.Poulain & M.Somer Allg, Chem, 628 (12), (2002) 2683-2690.
- [7] G.O Piloyan, I.D. Rybachikov and O.S.Novikov, Nature 212 (1966), 1229.

- [8] H.J. Borchardt, *Jinorg, Nucl.Chem.*12. (1960), 252.
- [9] H.J. PhD Thesis, Université Winsconsin, Juin 1956.
- [10] T.Ozawa, *Polymer*, 12 (1971), 150.
- [11] H.E.Kissinger, *Analytical Chem.*29 (1957) 1702.
- [12] T.Ozawa, *Bull.Chem. Soc, Japan* 38 (1965) 1881.
- [13] H.S.Chen. , *J.Non-Cryst. Solids* 27 (1978) 257.
- [14] R.L. Takhor, *Am. Ceram. Soc. ,* ,(1972). 166.
- [15] J.A. Augis et J.E.Bennett, *.J.Thermal Anal.* 13 (1978) 283.
- [16] H.Yinnon et D.R.Uhlmann, *J.Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 253.
- [17] C.T. Moynihan, D.L. Gavin, K.H. Chung, A.J. Bruce, M.G. Drexhage & O.H. El Bayoumi, "Viscous flow activation energy and devitrification of heavy metal fluoride glasses", *Glastechnische.Berichte.*, 56 (Int. Glaskongress., 13th, Band 2), (1983) 862-867.
- [18] A.Boutarfaia, M. Legouera, M. Poulain *Int.J. Therm Sci.*41(2002)157-162.
- [19] M. Perrin, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyse*, CMEBA, document sur internet.
- [20] F. Rahal, mémoire magister, Université de Biskra, (2006)
- [21] J. Šesták, Z. Choj, J. Šesták, A. Triska (Eds), *Kinetic Phase Diagrams*, Elsevier, Amsterdam, (1991) 169.
- [22] A.A. Othman, K.A. Aly, A.M Abouselly, *Crystallization kinetics in new S14As29Se52Te5 amorphous glass*, *Solid State Com.* 138 (2006) 184-189.
- [23] A. Boutarfaia, M. Legouera, M. Poulain, *Nucleation and crystallization in fluoroindate glasses*, *Int. J. Therm. Sci.* 41 (2002) 157-162.
- [24] M. Matecki, I. Noiret-Charuttini, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids* 127 (1991) 136.
- [25] V.S. Shiryaev, J.L. Adam, X.H. Zhang, *Calorimetric study of characteristic temperatures and crystallization behavior in Ge-As-Se-Te*, *J. Phy. Chem. Solids* 65 (2004) 1737-1744.
- [26] K. Majhi, K. B. R. Varma, *Crystallization kinetic studies of CaBi2B2O7 glasses by non-isothermal methods*, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 385–391.
- [27] R. Iordanova, E. Lefterova, I. Uzunov, D. Klissurski, *Non-isothermal crystallization kinetics of V2O5-MoO3-Bi2O3 glasses*, *J. Therm. Anal. Cal.*, 70 (2002) 393-404.
- [28] M. Legouera et al., *Etude de la dévitrification des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbI<sub>2</sub>*, *Annales de Chimie Sciences des Matériaux* 34(4) 249-266 (2009).



### CONCLUSION GENERALE

- L'étude du système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ , nous montre la formation des verres dans les proportions (0.1 à 0.55 % molaire) de  $\text{PbCl}_2$ .
- les terres rares n'influent pas du tout sur la vitrification ce qui n'exclut pas une influence sur d'autres propriétés notamment optiques. La seule remarque que nous avons pu faire, c'est le changement de coloration de ces verres:
- Pour le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ , nous avons obtenu des verres dans les proportions : (0.1 à 0.9% molaire) de  $\text{ZnBr}_2$ .
- Dans les systèmes ternaires étudiés : le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-AgX}$  (X= Cl, Br, I), des verres oxybromés ont été synthétisés avec l'introduction des halogénures d'argent ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ), nous ont permis de déterminer les domaines vitreux, le plus intéressant est observé avec ( $\text{AgI}$ ) est à un degré moindre avec ( $\text{AgCl}$ ), quant à ( $\text{AgBr}$ ) le domaine reste très limité.

Dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (M=métaux alcalins (Li, Na, K) le meilleur domaine vitreux est observé avec l'oxyde de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), pour les deux autres oxydes alcalins le domaine reste très limité.

- Les systèmes ternaires vitreux à base d'antimoine, de chlorures de plomb et d'argent :  
 $50\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(50-X)PbCl}_2\text{-XAgCl}$  ;  $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-X)PbCl}_2\text{-AgCl}$  ;  
 $(90\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{10PbCl}_2\text{-XAgCl}$  ;  $(80\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20PbCl}_2\text{-XAgCl}$  ;  $(70\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-30PbCl}_2\text{-XAgCl}$  ;  
 $5 \leq X \leq 25$ .

Ont été étudiés ce qui ressort de cette étude on a une diminution de la densité et du volume molaire dans les 5 systèmes comme l'illustrent bien les figures (2,3 et 4) en augmentant  $\text{AgCl}$  et on remarque aussi que ces derniers augmentent avec l'augmentation de  $\text{PbCl}_2$ .

- Les températures de transition vitreuses diminuent avec l'augmentation d' $\text{AgCl}$  et par contre elles augmentent avec l'augmentation du taux de  $\text{PbCl}_2$ . Quant à la stabilité de ces systèmes, il apparaît que le système le plus stable est celui  $(80\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20PbCl}_2\text{-XAgCl}$  c'est-à-dire à 20% de  $\text{PbCl}_2$  et à 20% de  $\text{AgCl}$ .
- Pour la micro dureté comme on peut le constater, cette dernière diminue avec l'augmentation d' $\text{AgCl}$ . Le module de Young évolue pratiquement comme la micro dureté quoiqu'il n'existe pas de relation directe entre la micro dureté et le module

## Conclusion générale

---

d'élasticité car ce dernier dépend beaucoup plus des liaisons alors que la dureté dépend essentiellement des structures du matériau ; la plus grande valeur de dureté et aussi du module de Young sont aussi observées dans le même système c'est-à-dire à 20% de  $\text{PbCl}_2$  et à 20% d' $\text{AgCl}$ .

Liste des figures

Figures	Titre	Page
I.1	Spectre de diffraction des rayons X d'un verre et d'une phase cristalline silice vitreuse ; b) cristobalite $\alpha$ [2]	6
I.2	Représentation schématique plane de la structure [23] a) d'un composé hypothétique cristallin $A_2O_3$ ; b) de la forme vitreuse de ce composé	14
I.3	Variation de l'énergie libre en fonction de la taille du germe	18
I.4	Variation de l'Enthalpie H en fonction de la température d'un cristal et d'un verre [34]	21
I.5	Détermination de la Tg par Dilatométrie [35]	22
I.6	Détermination de la Tg par mesure de la conductibilité électrique.	22
I.7	Courbe de DSC typique d'un verre oxyhalogéné [36]	23
I.8	Variétés cristallines de $Sb_2O_3$ (a) Sénarmonite variété cubique, (b) valentinite Variété orthorhombique	24
I.9	Image schématique de l'unité $TeO_2$ dans la structure de $\alpha$ - $TeO_2$ (Lanqvist1968)	27
I.10	Représentation de la bipyramide trigonale $TeO_4$ selon deux demi-ellipsoïdes. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre	28
I.11	Projection de la structure de la paratellurite $TeO_2$ - selon le plan xOy	29
I.12	Représentation du disphénoïde $TeO_4$ dans la structure de la paratellurite. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre	30
I.13	Projection dans le plan xOy de la structure de la tellurite $TeO_2$ - $\beta$ .	31

## Liste des figures

I.14	Visualisation en perspective d'un feuillet parallèle au plan (100) dans la structure de la tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ .	31
I.15	Représentation du disphénoïde $\text{TeO}_4$ dans la structure de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ .	32
I.16	Projection de la structure de la phase $\text{TeO}_2$ -selon $xOy$ (les pointillés correspondent aux liaisons Te-O les plus longues et les régions entourées correspondent aux chaînes hélicoïdales infinies).	33
I.17	Visualisation des chaînes hélicoïdales infinies dans la structure de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (correspondant aux régions entourées sur la Figure 28).	34
I.18	Différents environnements possibles autour de l'atome de tellure dans les matériaux à base de dioxyde de tellure (les pointillés matérialisent la liaison qui s'est allongée	35
II.1	Photo de verres oxyhalogénés obtenus par : (a) trempe sous forme de gouttelettes ;( b) coulés dans des moules en silice polis	42
II.2	Photo de verres du système : $(1-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 30\text{PbCl}_2 - X \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	42
II.3	Photo de verres du système : $(1-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 30\text{PbCl}_2 - X \text{Nd}_2\text{O}_3$	43
II.4	Photo de verres du système : $(1-X) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 30\text{PbCl}_2 - 6 X\text{Er}_2\text{O}_3$	43
II.5	Domaine vitreux des systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$	45
II.6	Domaine vitreux du système: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-AgCl}$	46
II.7	Domaine vitreux du système: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-AgI}$	47
II.8	Domaine vitreux des verres oxybromés : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-AgBr}$	47
II.9	Domaine vitreux des verres oxybromés : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-Na}_2\text{O}$	48
II.10	Domaine vitreux des verres oxybromés : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-K}_2\text{O}$	48
II.11	Domaine vitreux du système: $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2\text{-Li}_2\text{O}$	49
III.1	Photo de DSC Q20 (Seiko TA)	55
III.2	Schéma simplifié d'une cellule DSC	55

## Liste des figures

III.3	Schéma du principe de fonctionnement de la DSC	56
III.4	Photo de l'Appareil : METTLER TOLEDO	58
III.5	Photo du Microduromètre Matsuzawa.VMT-7S	59
III.6	Géométrie de l'empreinte de l'indenteur	60
III.7	Photo de L'Appareil ultrasonore du type : « Paramétric modèle 5800 » et un Oscilloscope Modèle « 54502A »	61
III.8	Schéma de propagation dans un milieu des ondes : a) longitudinales ; b) transversales	63
III.9	Schéma simplifié de l'appareil ultrasonore	63
III.10	Schéma des phénomènes de réfraction et de réflexion totale	65
III.11	Schéma du Montage de la technique M-Line	65
III.12	Photo du spectrophotomètre du type : Perkin Hemler	67
III.13	Photo du spectrophotomètre du type : Bruker Tensor 37	67
III.14	Domaine vitreux du système: $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ - $AgCl$ .	68
III.15	Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction d' $AgCl$ du système: $50 Sb_2O_3$ -( $50-X$ ) $PbCl_2$ - $XAgCl$	69
III.16	Evolution de lamasse volumique et du volume molaire en fonction d' $AgCl$ du système: $70 Sb_2O_3$ -( $30-X$ ) $PbCl_2$ - $XAgCl$	70
III.17	Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction d' $AgCl$ du système: ( $90-X$ ) $Sb_2O_3$ - $10 PbCl_2$ - $XAgCl$	71
III.18	Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction d' $AgCl$ du système: ( $80-X$ ) $Sb_2O_3$ - $20 PbCl_2$ - $XAgCl$	72
III.19	Evolution de la masse volumique et du volume molaire en fonction d' $AgCl$ du système: ( $70-X$ ) $Sb_2O_3$ - $30 PbCl_2$ - $XAgCl$	73
III.20	Evolution de la Dureté Vickers et du module de Young du système : $50 Sb_2O_3$ -( $50-X$ ) $PbCl_2$ - $XAgCl$	76
III.21	Evolution de la Dureté Vickers et du module de Young du système : $70 Sb_2O_3$ -( $30-X$ ) $PbCl_2$ - $XAgCl$	77

## Liste des figures

III.22	Evolution de la Dureté Vickers et du module de Young du système : (90-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	78
III.23	Evolution de la Dureté Vickers et du module de Young du système : (80-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	79
III.24	Evolution de la Dureté Vickers et du module de Young du système : (70-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	80
III.25	Photo de la variation des écailles en fonction de PbCl <sub>2</sub> et AgCl	82
III.26	Photo de l'empreinte de l'indenteur	82
III.27	Evolution de la Tg et de la stabilité (TX-Tg), en fonction d'AgCl du système: 50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	83
III.28	Evolution de la Tg et de la stabilité (TX-Tg), en fonction d'AgCl du système: 70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	84
III.29	Evolution de la Tg et de la stabilité (TX-Tg), en fonction d'AgCl du système: (90-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	85
III.30	Evolution de la Tg et de la stabilité (TX-Tg), en fonction d'AgCl du système: (80-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	86
III.31	Evolution de la Tg et de la stabilité (TX-Tg), en fonction d'AgCl du système: (70-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	87
III.32	Evolution de l'indice de réfraction en fonction d'AgCl	88
III.33	Spectre de transmission UV-VIS des systèmes: 55 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl et 60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl.	89
III.34	Courbes de transmission Infrarouge des systèmes : 55 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -15AgCl et 60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -20AgCl.	90
IV.1	Courbes DSC du système SPACL30.05 à différentes vitesses de chauffe (5, 10, 15 et 20°C°/min)	105
IV.2	Courbes DSC du système SPACL30.15 à différentes vitesses de chauffe (10,20 et 30°C/min)	106
IV.3	Représentation graphique permettant de déterminer l'exposant d'Avrami n, par la méthode pseudo isotherme pour le Verre SPACL.30.05	106

## Liste des figures

IV.4	Représentation graphique permettant de déterminer l'exposant d'Avrami $n$ , par la méthode pseudo isotherme pour le Verre SPACL.30.15	111
IV.5	Déplacement du pic de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffe, $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$ . Avec : $x_1, x_2, x_3$ ; fraction de verre cristallisée à la température T.	113
IV.6	Représentation graphique permettant de déterminer l'énergie d'activation $E_a$ , par la méthode non isotherme pour le Verre SPACI30.05 selon Chen et d'Ozawa	114
IV.7	Représentation graphique permettant de déterminer l'énergie d'activation $E_a$ , par la méthode non isotherme pour le Verre SPACI 30.15 selon Chen et d'Ozawa	115
IV.8	Schéma synoptique d'un microscope électronique à balayage[19].	118
IV.9	9 Schéma du détecteur EDS dans son environnement [20]	120
IV.10	Photos sur le MEB d'un verre non traité du système SPACI 3015	125
IV.11	Photos sur le MEB du verre SPACI 3015 traité à 350°C pendant 2 heures	126
IV.12	Spectres EDS du verre SPACI3015, traité à 350°C pendant 2 <sup>h</sup>	116

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Relation entre nombre de coordinence et rapport des rayons ioniques du cation et de l'anion d'après [29]	12
I.2	Classification des oxydes selon leur électronégativité/à l'O <sub>2</sub> d'après Stanworth [27]	15
I.3	Intensité de champ des divers cations [31]	17
I.4	Distances entre composants dans la structure de α-TeO <sub>2</sub>	27
II.1	Origine et pureté des produits de départ	40
II.2	Les températures de fusion des produits utilisés pour l'exploration et la synthèse.	43
II.3	Étude du système binaire de verres (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnBr <sub>2</sub> ) et le système ternaire : (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnBr <sub>2</sub> -AgI).	49
II.4	Limites des zones vitreuses exprimées en % molaire	50
III.1	Propriétés et pureté des matériaux de départ utilisés	53
III.2	Composition, masse volumique et volume molaire du système : 50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	68
III.3	Composition, masse volumique et volume molaire du système : 70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-X) PbCl <sub>2</sub> -AgCl	69
III.4	Composition, masse volumique et volume molaire du système: (90-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	70
III.5	Composition, masse volumique et volume molaire du système : (80-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -XagCl	71
III.6	Composition, masse volumique et volume molaire du système : (70-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3 PbCl <sub>2</sub> -XagCl	72
III.7	Résultats des modules élastiques des systèmes : Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - PbCl <sub>2</sub> -AgCl	74
III.8	Dureté Vickers et module de Young du système : 50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	
III.9	Dureté Vickers et module de Young du système : 70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	

III.10	Dureté Vickers et module de Young du système : (90-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	75
III.11	Dureté Vickers et module de Young du système : (80-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	76
III.12	Dureté Vickers et module de Young du système : (70-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	
III.13	Températures caractéristiques du système : 50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(50-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	77
III.14	Températures caractéristiques du système : 70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-X) PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	78
III.15	Températures caractéristiques du système : (90-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	79
III.16	Températures caractéristiques du système : (80-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	83
III.17	Températures caractéristiques du système : (70-X) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> -XAgCl	
III.18	Résultats de l'indice de réfraction	84
IV.1	Exemples des valeurs de volume d'un cristal élémentaire en CCI	102
IV.2	Exemples des valeurs de volume d'un cristal élémentaire en CCD	103
IV.3	Valeurs de n pour les différents mécanismes de nucléation et de croissance	105
IV.4	Températures caractéristiques des verres : 65 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 PbCl <sub>2</sub> .5 AgCl et 55 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 PbCl <sub>2</sub> -15 AgCl	110
IV.5	Valeurs de la fraction cristallisée à différentes températures servant à déterminer l'exposant d'Avrami par la méthode non isotherme pour le verre SPACI 30.05	110
IV.6	Valeurs de la fraction cristallisée à différentes températures servant à déterminer l'exposant d'Avrami par la méthode non isotherme pour le Verre SPACL.30.15	111
IV.7	Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation du verre SPACL30.05 (selon Chen et Ozawa)	114

IV.8	Valeurs numériques servant à déterminer l'énergie d'activation du verre SPACL30.15 (selon Chen et Ozawa)	115
IV.9	Valeurs des énergies d'activation des verres étudiés	115
IV.10	Tableau récapitulatif des valeurs du coefficient d'Avrami et des énergies d'activation	116
IV.11	Valeurs de l'exposant d'Avrami suivant le taux de nucléation dans le cas d'une croissance tridimensionnelle.	122
IV.12	Composition en %atomiques des phases cristallines des différents spectres correspondants du verre SPACI 3015	132

**Liste des Symboles**

symbole	signification
<b>T<sub>g</sub></b>	<b>Température de transition vitreuse</b>
<b>T<sub>x</sub></b>	<b>Température de début de cristallisation</b>
<b>T<sub>p</sub></b>	<b>Température du pic de cristallisation</b>
<b>T<sub>f</sub></b>	<b>Température de fusion</b>
<b>ΔT</b>	<b>Critère de stabilité thermique</b>
<b>T<sub>ref</sub></b>	<b>Température de référence</b>
<b>T<sub>éch</sub></b>	<b>Température de l'échantillon</b>
<b>H<sub>R</sub></b>	<b>Critère de Hruby</b>
<b>S</b>	<b>Critère Saad de stabilité thermique</b>
<b>V</b>	<b>Volume molaire</b>
<b>n</b>	<b>Indice de réfraction</b>
<b>H<sub>v</sub></b>	<b>Micro dureté Vickers</b>
<b>l</b>	<b>Longueur de l'échantillon</b>
<b>ρ</b>	<b>Masse volumique</b>
<b>α</b>	<b>Vitesse de chauffe (°K/min)</b>
<b>E</b>	<b>Module de Young</b>
<b>G</b>	<b>Module de cisaillement</b>
<b>K</b>	<b>Module volumique</b>
<b>μ</b>	<b>Coefficient de Poisson</b>
<b>V<sub>L</sub></b>	<b>Vitesse de propagation longitudinale</b>
<b>V<sub>T</sub></b>	<b>Vitesse de propagation transversale</b>
<b>V<sub>Onde</sub></b>	<b>Vitesse de propagation de l'</b>
<b>λ</b>	<b>Longueur d'onde</b>
<b>c</b>	<b>Vitesse de la lumière dans le vide</b>
<b>f</b>	<b>Constante de force de liaison</b>
<b>V<sub>n</sub></b>	<b>Volume de la phase formée au temps t</b>
<b>x(t)</b>	<b>Degré de cristallisation globale</b>
<b>C<sub>x</sub></b>	<b>Vitesse de croissance suivant l'axe x</b>
<b>E<sub>a</sub></b>	<b>Energie d'activation</b>
<b>n</b>	<b>Indice d'Avrami</b>
<b>J</b>	<b>Flux suivant x d l'espèce diffusante</b>
<b>D</b>	<b>Coefficient de diffusion</b>
<b>C</b>	<b>Concentration en éléments</b>
<b>γ</b>	<b>Coefficient d'activation</b>
<b>A</b>	<b>Intensité de champ</b>
<b>Z<sub>c</sub></b>	<b>la valence du cation,</b>

## Liste des Symboles

---

<b>rc et ro</b>	<b>les rayons du cation et de l'O<sub>2</sub></b>
<b>η</b>	<b>Viscosité</b>
<b>UV</b>	<b>Ultra visible</b>
<b>VIS</b>	<b>Visible</b>
<b>IR</b>	<b>Infrarouge</b>
<b>K</b>	<b>taux global de la réaction qui dépend de I et d'U. (s<sup>-1</sup>)</b>