

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Génie Mécanique

Ref :



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

المرجع:.....

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

Option : Génie des Matériaux

Matériaux vitreux des systèmes à base d'oxyde de tellure et d'antimoine : synthèse et caractérisation

Présentée par :

Fayçal Goumeidane

Soutenue publiquement le 18/11/ 2012

Devant le jury composé de :

Noureddine Moummi
Messaoud Legouera
Marcel Poulain
Abdelouahed Chala
Rochdi Elabdi
Ronan Leboullanger

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Maitre de conférences

Président
rapporteur
rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Université de Biskra
Université de Skikda
Université de Rennes1
Université de Biskra
Université de Rennes1
Université de Rennes1

Introduction générale.

La science moderne et de la technologie exigent constamment de nouveaux matériaux ayant des propriétés particulières pour réaliser des innovations. Cela permet de centrer le développement sur l'amélioration des dispositifs technologiques et leurs procédures de fonctionnement. Cela signifie, les rendre plus rapides, économiquement plus rentables, et de meilleure qualité. Dans le même temps, les nouveaux matériaux sont introduits afin d'améliorer notre qualité de vie en général, et plus particulièrement en médecine et en télécommunication.

Le verre est probablement le matériau le plus ancien de l'humanité. Considéré autre fois comme objet artistique, actuellement le verre est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés et également utilisé en chimie, en agroalimentaire, en construction ainsi qu'en confinement de déchets nucléaires.

Si les verres fluorés ont suscité un certain engouement à la fin du XXème siècle, un intérêt croissant se focalise sur les « verres d'oxydes de métaux lourds » ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) qui ouvrent des perspectives prometteuses. Par rapport aux verres classiques, ces verres se caractérisent par une plus faible énergie de phonon, un indice de réfraction plus élevé et un spectre de transmission infrarouge plus étendu. Ils possèdent des propriétés optiques non-linéaires, et peuvent être utilisés comme matériaux pour l'optique active. Actuellement, beaucoup d'études ont été menées sur les verres de tellurites à base de TeO_2 ou des verres multi composants basés sur des oxydes de gallium, de bismuth, et de plomb.

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres riches en oxyde d'antimoine, verres déjà signalés depuis plusieurs années et qui touchent à des champs d'applications différentes de la science des matériaux. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilité, des caractéristiques optiques non linéaires. Ces dernières sont liées à l'hyper polarisabilité de la paire libre de l'antimoine (III). On a aussi pu développer des vitrocéramiques transparentes contenant des nanoparticules de Sb métallique induisant un fort effet non linéaire.

Ce travail s'insère dans un ensemble de travaux d'exploration et de recherche, pour lesquelles différentes pistes ont été envisagées. Il porte sur la recherche de nouvelles matrices

vitreuses dont les propriétés physico-chimiques et spectroscopiques pourraient conduire à des applications optiques nouvelles, spécialement dans l'infrarouge proche ou moyen.

Le choix des verres inorganiques a été guidé par leur facilité de mise en forme, une certaine aisance de modulation de leur composition, et aussi par leur coût raisonnable. Cette étude est centrée sur des familles des verres non conventionnels de matrice antimonite ou tellurite dont les propriétés de transmission infrarouge et de propriétés non-linéaires ont déjà été mises en évidence lors des précédents travaux ainsi que diverses publications.

L'ensemble de cette étude a été mené à l'université de Rennes 1 dans le laboratoire des matériaux photoniques (UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes1). L'élaboration des échantillons ainsi que les caractérisations physiques, thermiques, spectroscopiques ont été effectuées dans cette UMR, principalement dans l'équipe Verres et Céramiques. Le C.M.E.B.A (le Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) et le laboratoire « LARMAUR » (mesures ultrason) ont également été sollicités.

Ce mémoire se donne pour objectif une meilleure connaissance des relations entre compositions vitreuses, propriétés physiques, thermiques et spectroscopiques pour les orienter vers des applications spécifiques.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

Chapitre I :

Permet de situer le contexte de l'étude, nous présentons des généralités sur les verres ainsi que les techniques expérimentales employées au cours de ce travail.

Chapitre II :

Les étapes utilisées pour élaborer les différents systèmes et délimiter la zone vitreuse de ces verres avec quelques propriétés thermiques.

Chapitre III :

C'est le plus développé de cette thèse, il est consacré à l'étude du système Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbCl_2$. Deux séries de verre ont été élaborés suivant la substitution de l'oxyde d'antimoine par l'oxyde de molybdène ou le chlorure de plomb. Leurs propriétés physiques et optiques ont été déterminées etc.

Chapitre IV :

Il comporte des généralités sur les verres à base d'oxyde de tellure ainsi que la synthèse des verres binaire et ternaire avec leurs caractéristiques thermiques.

Chapitre V :

Le début du chapitre V porte sur un rappel des propriétés de luminescence des ions terres rares dans les verres. Un rappel sur l'interaction des ions TR^{3+} avec les phonons, responsable de la génération de la chaleur dans les matériaux, A la suite de cette partie, nous exposons les résultats obtenues par le dopage des lanthanides (Dy^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}) de trois séries de verre (Sb_2O_3 - $PbCl_2$, Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbCl_2$, TeO_2 - $LaOBr$).

I. 1. Définition d'un verre.

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution [1].

Un matériau cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes, périodique dans l'espace, répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est aussi désordonné que dans un liquide. L'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus [2].

I. 2. Formation des verres.

I. 2. 1. Approche chimique.

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. L'approche structurale est basée sur des considérations cristallographiques ou sur la nature des liaisons. La vitrification peut avoir lieu si le rapport des rayons ioniques cation/anion est compris entre 0,2 et 0,4. Ce critère, issu de l'analyse cristallographique des silicates cristallins, conduit à penser que le cation est entouré par 3 (B_2O_3) ou 4 anions (SiO_2). Cette approche est nettement insuffisante. Zachariasen [3] émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes. Les conditions de vitrification énoncées ont permis des avancées significatives dans la compréhension de la structure des verres d'oxydes. La structure des verres de silicates est un assemblage désordonné d'entités structurales élémentaires basées sur le tétraèdre (SiO_4). Pour qu'un oxyde simple $AxOy$ puisse donner naissance à un verre, il faut que soient réunies les conditions suivantes.

1 - Chaque atome de A est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant ainsi un polyèdre.

2 - Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par leurs sommets et non par une arête ou une face.

3 - La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.

4 - Un atome d'oxygène échange au maximum deux liaisons avec le cation A.

Si la composition comporte un autre oxyde et en particulier un oxyde alcalin M_2O , les oxygènes liés à deux cations A n'échangent pas de liaison avec un cation M.

Dans un verre, on pourra donc attribuer à chacun des oxydes une fonction particulière. Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes.

- ✓ Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par refroidissement, conduisent à un verre : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5 (sous pression). Les entités structurales sont des motifs (exemple, SiO_4) relativement réguliers avec, cependant, une faible distribution dans la longueur de liaison. Par contre, l'arrangement des tétraèdres entre eux est relativement désordonné. La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres. Pour cette raison, Zachariasen a appelé cet oxygène, oxygène « pontant ». Dans un verre existe un ordre à courte distance et un désordre à longue distance.
- ✓ Les oxydes modificateurs de réseau sont essentiellement les oxydes alcalins M_2O , et les oxydes alcalino-terreux MO , composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau.
- ✓ Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Ces oxydes, appelés intermédiaires, sont Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO pour les plus connus.

Pour expliquer la formation des verres, d'autres approches ont fait appel à l'analyse de la nature des liaisons entre les divers atomes. Les liaisons qui présentent un caractère trop covalent ou trop ionique sont peu aptes à l'obtention d'un verre. Un pourcentage d'ionocité ou de covalence ou même la présence conjointe de liaisons covalentes dans des chaînes et de liaisons de Van der Waals entre chaînes sont des éléments concourant à la formation d'un verre.

Au point de vue quantitatif, on citera la notion de force de liaison introduite par Sun [4]. La force de la liaison est exprimée par le rapport de l'énergie de dissociation de l'oxyde sur le nombre de liaisons échangées. Le calcul montre que les oxydes formateurs de réseau présentent des forces de liaison supérieures à 360 kJ/mol et que les modificateurs ont des forces de liaison inférieures à 200 kJ/mol. Cette classification est en bon accord avec les critères de Zachariasen. Elle permet d'évaluer quantitativement si une composition peut donner naissance à un verre. Bien que d'intérêt, toutes les approches ne permettent pas de rendre compte de la vitrification de tous les composés. La vitrification étant le résultat du

refroidissement d'un liquide, des approches cinétiques ont été proposées pour traduire la formation d'un verre.

I.2.2 Approche cinétique.

De manière simple, on peut dire que le verre sera obtenu si, lors du refroidissement, des cristaux ne sont pas apparus. Thermodynamiquement, à partir d'un état métastable, un cristal stable apparaît si des germes se sont développés. Les deux étapes de germination et de croissance sont requises pour faire croître un cristal. Les courbes de vitesse de germination (ou vitesse de nucléation) I (nombre de germes par unité de volume et de temps) et de vitesse de croissance U sont théoriquement calculées en fonction de la température à partir de données thermodynamiques et des énergies d'activation de diffusion. Bien que ces vitesses ne soient pas exprimées dans les mêmes unités puisque la vitesse de croissance est une longueur par unité de temps, il est commode de les reporter sur un même graphe en fonction de la température. La Figure1 représente deux cas extrêmes concernant l'emplacement des courbes sur l'espace température.

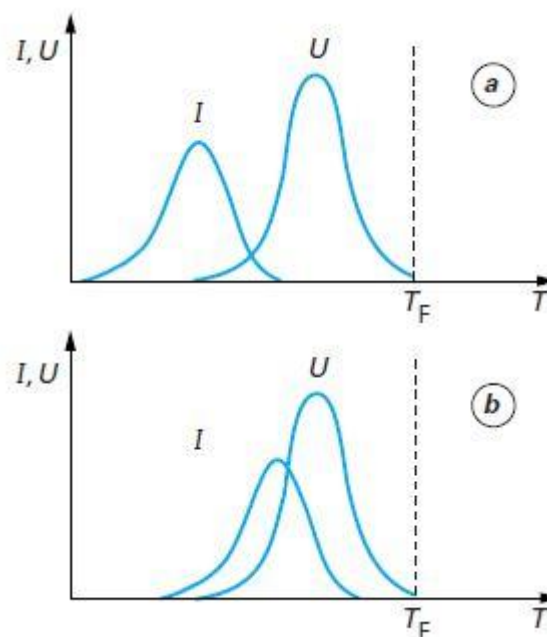


Figure1. Vitesse de nucléation et vitesse de croissance en fonction de la température

Les vitesses de germination comme les vitesses de croissance sont maximales pour une température donnée. À très basse température, la diffusion atomique étant très faible, un

germe ne peut ni se former, ni croître. Le maximum de la vitesse de croissance est généralement localisé vers les hautes températures. À la température de fusion T_f la vitesse de croissance est nulle. Si les courbes de germination et croissance empiètent l'une sur l'autre (Figure 1b) dans un grand domaine de température, alors, tout germe formé croît de manière instantanée pour donner naissance à un cristal de taille conséquente. Au contraire, si les courbes sont nettement séparées (Figure 1a), au refroidissement, le liquide surfondu passe tout d'abord dans un domaine de température où la croissance de germes serait possible mais ces germes n'ont pu se former. À plus basse température, les germes apparaissent, mais leur croissance est interdite puisque la vitesse de croissance est nulle. Aucun cristal ne sera formé. Bien que qualitativement d'intérêt, cette approche ne traduit pas le fait que la formation du verre dépend de la vitesse de trempe, c'est-à-dire de la vitesse avec laquelle le matériau traverse les domaines de nucléation et de croissance [4].

I.3. Température de transition vitreuse.

Les verres présentent le phénomène de transition vitreuse caractéristique d'un matériau obtenu par refroidissement d'un liquide.

La transition vitreuse est un phénomène thermodynamique qui peut être mis en exergue lors du refroidissement (ou du chauffage) d'un corps au voisinage inférieur de sa température de fusion (voir la Figure 2). On peut remarquer que lors du refroidissement lent d'un liquide vitrifiable jusqu'à sa température de fusion notée T_f , celui-ci se solidifie. La solidification a lieu à température constante dans le cas d'un corps pur ou d'un mélange eutectique comme c'est le cas sur la figure proposée. Dans le cas contraire, il se fait à température variable mais cela n'invalide pas les observations relatées ici. Au cours de la solidification, le volume spécifique (ou tout autre grandeur thermodynamique du système comme l'enthalpie) évolue fortement traduisant le passage de l'état liquide à celui du solide cristallin plus organisé et plus dense. La cristallisation implique des réarrangements locaux au sein du liquide, elle a donc une cinétique donnée. Un refroidissement suffisamment rapide permet d'empêcher la cristallisation. Dans ce cas, on conserve la structure du liquide qualifié de surfondu jusqu'à une température T_g de transition vitreuse. Durant ce refroidissement, le liquide est hors équilibre thermodynamique. À la transition vitreuse, la viscosité du liquide est tellement élevée que l'on obtient un matériau solide amorphe possédant une structure proche de celle du liquide. Un solide vitreux est ainsi moins dense que son homologue cristallisé : son volume spécifique est plus élevé. Cet état est dit métastable [5, 6].

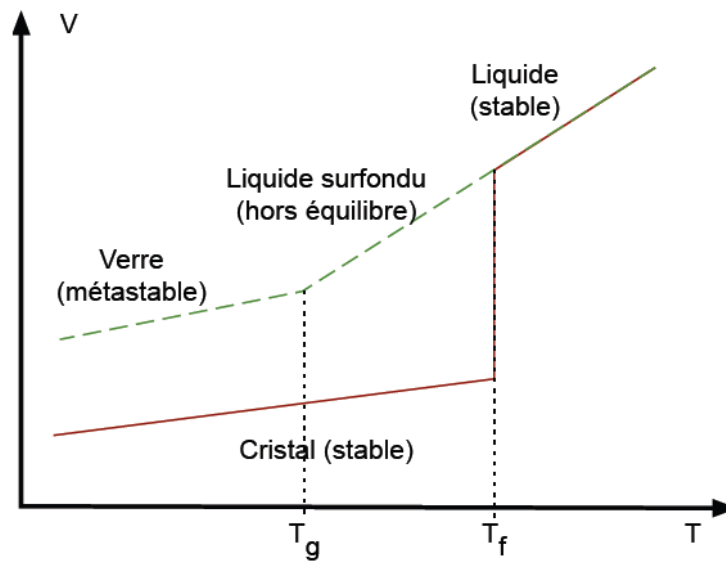


Figure 2. Mise en évidence du phénomène de transition vitreuse. On représente l'évolution du volume spécifique V en fonction de la température T lors de la solidification d'un liquide (corps pur ou mélange eutectique) vitrifiable.

La température de transition vitreuse T_g est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse v de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (Figure 3).

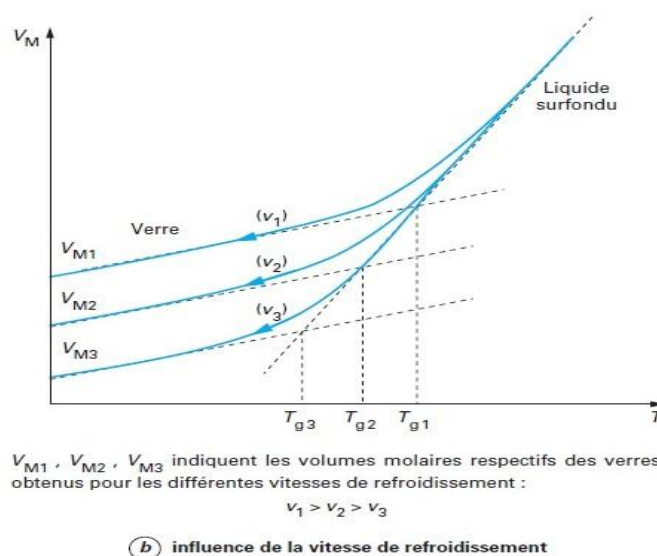


Figure 3. Influence de la vitesse de refroidissement.

La variation du volume molaire du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéique est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre.

À température ambiante (Figure 2), le verre présente un volume molaire supérieur à celui du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille [4].

I.4. Aspect structural de formation des verres.

Différents systèmes chimiques exigent des taux de refroidissement spécifiques afin de former des verres. Ce fait a mené à plusieurs tentatives de produire une théorie atomique complète de formation de verre basée sur la nature des liaisons chimiques et la forme des unités structurales impliquées. Tandis qu'il peut sembler étrange de proposer des théories structurales pour une substance qui est définie en tant qu'elle n'ayant pas un ordre atomique périodique, on l'a avéré possible de reproduire le même verre à partir d'une composition nominale, impliquant un certain ordre suffisant pour contrôler les propriétés globales.

En 1926, Goldschmidt a présenté une théorie de formation de verre pour un système en général A_2O_3 basé sur l'observation empirique que ces verres les plus aisément formés quand le rapport du rayon cation-oxygène était entre 0.2 et 0.4 [7]. Puisque les valeurs dans cette gamme tendent à produire des cations entourés par des atomes d'oxygène dans un arrangement tétraédrique, Goldschmidt a supposé que cette structure atomique était la plus favorable pour la formation de verre. Cependant, cette théorie s'est plus tard avérée inachevée, avec une variété de systèmes insuffisamment expliqués par elle.

Six ans après, Zachariasen et al [3] ont développé les théories de Goldschmidt et produire peut-être le papier le plus cité en science de verre. Zachariasen a noté que les cristaux de silicate, qui forment aisément des verres, ont des structures de réseau au lieu de l'emballage-fermé de l'arrangement tétraédrique décrit par Goldschmidt. En postulant que les polyèdres de l'oxygène trouvés dans les cristaux d'oxyde seraient également présents dans les verres, Zachariasen a formé le concept d'une structure aléatoire continue de réseau pour un verre, avec l'arrangement structural périodique empêché par des orientations aléatoires. Celles-ci peuvent être réalisées par des variations des angles et des longueurs d'attache, ou par la rotation des unités structurales (Figure 4).

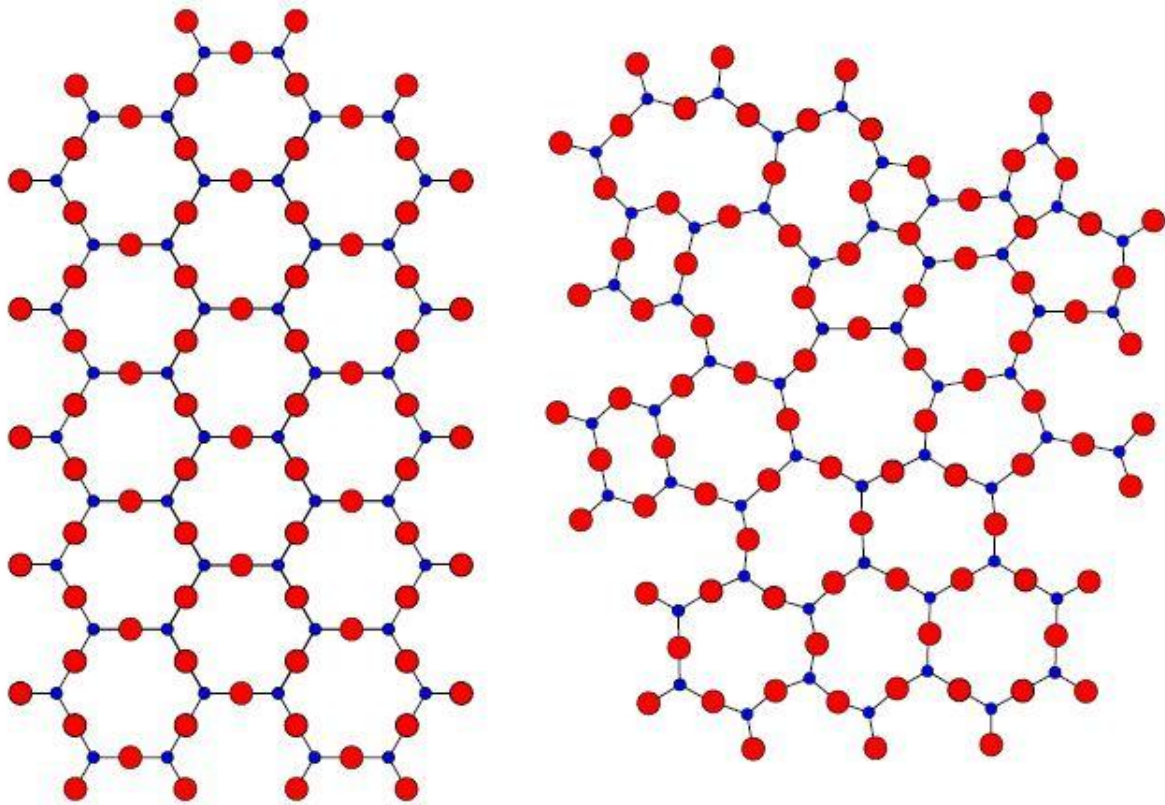


Figure 4. Représentation bidimensionnelle a) d'un composant A_2O_3 b) la structure amorphe de la même substance.

Zachariasen a également proposé un ensemble de règles pour tenir compte de cette structure :

- 1) aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de deux cations.
- 2) le nombre d'atomes d'oxygène entourant n'importe quel cation donné doit être petit (en général 3 ou 4).
- 3) les polyèdres de l'oxygène partagent seulement des coins, pas des bords ou des faces.

Une quatrième règle a été ajoutée pour s'assurer que le réseau serait tridimensionnel (bien que certains verres puissent exister en structures descriptibles dans peu de dimensions) :

- 4) au moins trois coins de chaque polyèdre de l'oxygène doivent être partagés.

I. 5. Familles de verre.

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

I.5. 1. Verres d'oxydes.

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités et plus particulièrement les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels. La silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation ($\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). La silice possède en outre une bonne transparence dans l'ultraviolet. Mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons (1120 cm^{-1} pour la liaison Si-O [8]).

L'anhydride borique B_2O_3 donne également un verre au refroidissement et sa structure est à base d'unités triangulaires BO_3 . Mais à cause de sa mauvaise tenue à l'eau, il entre dans des compositions vitreuses avec d'autres éléments. C'est le cas également de l'anhydride phosphorique P_2O_5 qui de par son caractère hautement hygroscopique, est souvent associé à d'autres oxydes pour former un verre stable chimiquement. Sa structure vitreuse est à base de tétraèdres distordus PO_4 dont l'une des quatre liaisons est double (P=O).

Des verres ont été obtenus par l'association de plusieurs formateurs cités précédemment, mais également par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux). Ces oxydes « modificateurs » améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) qui constitue le verre à vitre. Na_2O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. L'oxyde de calcium CaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

Les oxydes « intermédiaires » peuvent également modifier les propriétés des verres. Par exemple, l'alumine Al_2O_3 améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de zinc ZnO augmente la dureté des verres.

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes « légers » tels que SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , par des oxydes « lourds » tels que GeO_2 [9], As_2O_3 [10], Sb_2O_3 [11], TeO_2 [12]. De tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $6\text{-}7 \mu\text{m}$ [11]. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux, etc.

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

I.5. 2. Verres chalcogènes.

Les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V (Sb, As) ou avec des halogénés. On les appelle verres d'halogénures. Dans les années soixante ces verres connurent un grand succès lorsqu'on y observa une transition entre deux états de faible et forte conduction électrique [13]. L'enthousiasme retomba lorsqu'il fut avéré que cette transition provenait d'un début de dévitrification, phénomène dont la reproductibilité était insuffisante pour une application aux mémoires d'ordinateur. Mais les recherches entreprises permirent d'étudier les mécanismes de conduction électronique dans les solides amorphes [14] et mirent en évidence la remarquable transparence de plusieurs familles de ces verres dans l'infrarouge par suite de la masse atomique élevée de leurs éléments constitutifs.

Actuellement les verres de halogénures sont exploitées pour fabriquer des éléments d'optique de cameras infrarouge et, sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO₂ et pour la spectroscopie infrarouge à distance.

I.5. 3. Verres métalliques.

Les premiers alliages métalliques, dont le caractère amorphe fut vérifié par diffraction de rayons X, étaient obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par dépôt chimique, soit par électrodéposition. Ce n'est qu'en 1960 que fut rapportée la première élaboration de métal vitreux par hyper trempe de liquide [15].

Les verres métalliques sont généralement obtenus par trempe ultra-rapide sous forme de rubans ou de fils. Ceux sont soit des alliages métal-métalloïdes (avec un rapport approximatif de 80/20) ou métal-métal. Parmi les exemples communs de ces verres, citons les verres Pd₈₀Si₂₀ ou Ni₈₀P₂₀ souvent évoqués dans des recherches de base ou encore le verre Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ commercialisé sous forme de rubans [16]. Leur structure est de type compact désordonnée [17]. L'une des principales caractéristiques de ces verres est leur haute résistance à la corrosion due à l'absence de dislocations ou de joints de grains [18]. D'ailleurs leur utilisation comme revêtements anticorrosion a été possible par vitrification superficielle au laser. Les verres métalliques sont également utilisés pour leurs propriétés magnétiques, car ils

présentent peu de pertes par hystérésis et ont une grande perméabilité. On trouve des verres métalliques à base de fer dans les composants des transformateurs électriques et des systèmes de blindage.

I.5. 4. Verres halogénés.

Depuis leur découverte, Les verres halogénés ont été largement étudiés pour leurs propriétés originales et uniques. En effet, ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont particulièrement attrayants pour leur utilisation dans les composants optiques à infrarouge ou dans les fibres optiques à faibles coefficients d'atténuation par rapport aux verres de silice. Une brève description est faite sur la famille des verres de chlorures suivie d'une exploration plus détaillée des verres fluorés qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de notre travail de recherche.

I.5. 5. Verres de chlorures.

Le verre à un constituant à base d'halogénure $ZnCl_2$ [19] est le plus connu des verres de chlorures ; il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice ; cependant des études [20] se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes ($ZnCl_6$). Des études plus récentes [21] ont montré que la structure de $ZnCl_2$ vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl^- formant avec les ions Zn^{2+} des tétraèdres distordus ($ZnCl_4^{2-}$). Ces derniers se partagent les sommets. Les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. D'autres verres de chlorures ont été synthétisés dans divers systèmes ternaires tels que $ThCl_4-NaCl-KCl$, $CdCl_2-BaCl_2-NaCl$, $BiCl_3-KCl$. Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins ils sont plus stables que si on les combine avec des fluorures pour donner des systèmes poly halogénés [22]. Ces systèmes constituent une nouvelle classe de verre [23].

I.5. 6. Verres de fluorures.

En 1974, M Poulain fait chauffer à $950^\circ C$, dans un tube en nickel, des fluorures de métaux peu connus : zirconium, baryum, sodium et lanthanides. Au lieu d'obtenir un composé cristallisé, il découvre une masse transparente qui ressemble à un liquide figé et qui s'avère être un verre [24].

Leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'à 6-7 μm (Figure 5). Leur faible énergie de phonons qui est d'environ 500 à 600 cm^{-1} leur permet d'être de bons candidats pour la réalisation d'amplificateurs optiques. Leur minimum d'atténuation théorique est également beaucoup plus faible que celui de la silice et permettrait d'atteindre des pertes théoriques de l'ordre de 0,05dB/Km à 2,5-3 μm .

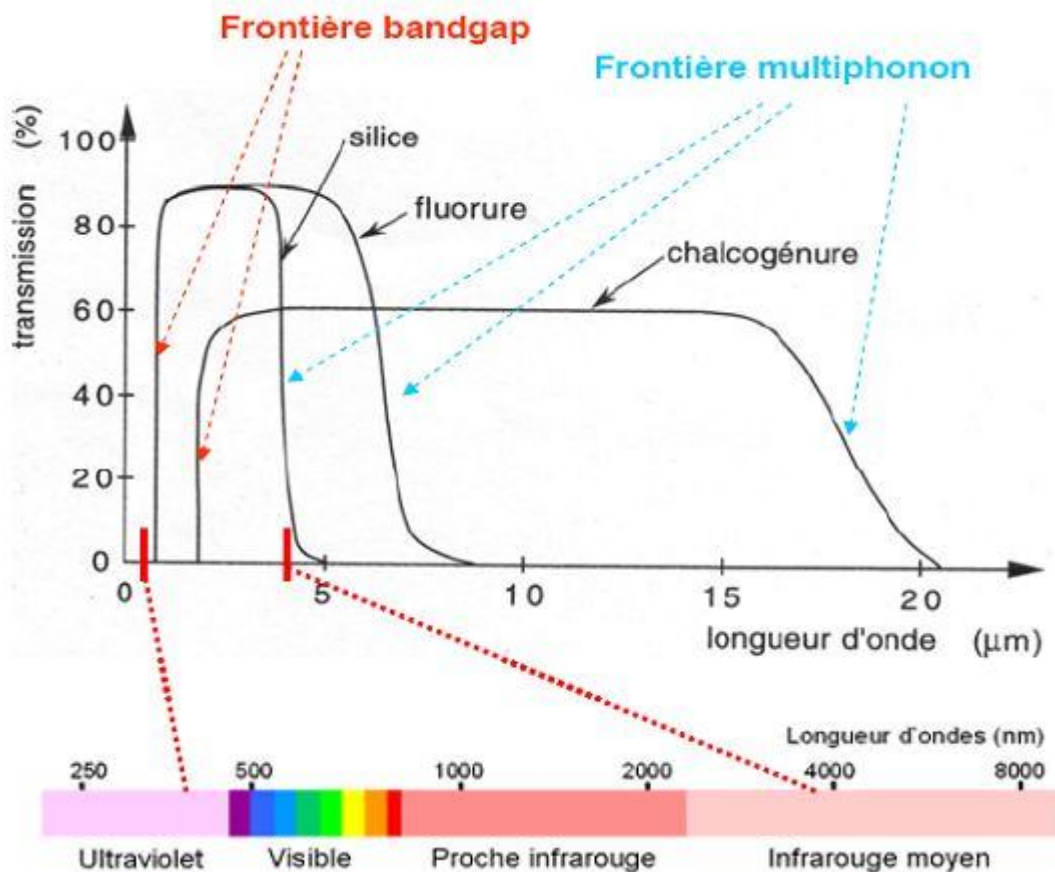


Figure 5. Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénure.

Les verres fluorobéryllates furent les premiers verres fluorés signalés par Heyne [25] ; ils sont formés de fluorure de béryllium BeF_2 , des fluorures alcalins ou alcalino-terreux et de fluorure d'aluminium. Puis Sun [26] a élaboré de nouvelles compositions formées de fluorure d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux, par la suite, Wieker et collaborateurs

[27] ont décrit des systèmes vitreux à base de fluorures alcalins et de fluorures de zinc. Le fluorure de béryllium est un formateur de réseau isostructural affaibli de la silice, sa structure est formée d'unités tétraédriques (BeF_4). En pratique, ce verre et les verres de fluoroberyllates n'ont jamais eu qu'un intérêt limité [28, 29]. Ils sont aujourd'hui délaissés en raison du coût et de la toxicité du béryllium.

Les verres fluorés se classent en plusieurs familles :

- Des verres à base de métaux lourds appelés HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses) : Les travaux de Poulain et collaborateurs [30, 31] ont été des travaux pionniers pour faire émerger des systèmes vitreux intéressants de ce groupe. L'exemple type de ces systèmes est le verre ZBLAN ($53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}$) [32] découvert en 1974 ; Les fluorures-aluminates rapportés par Sun et collaborateurs sont également une famille importante des verres HMFG. L'équipe de Poulain [33] a obtenue aussi des verres très stables dans le système $\text{ThF}_4\text{-AlF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2$ ayant une bonne transmission dans l'infrarouge jusqu'à $7\mu\text{m}$ et une bonne résistance chimique. D'autres formateurs comme le GaF_3 et InF_3 [34-37] furent utilisés pour avoir des verres fluorés du même groupe, des verres très intéressants pour leur large domaine de transmission (300nm dans l'UV et $8\mu\text{m}$ dans l'infrarouge).
- Des verres à base de métaux de transition nommés TMFG (Transition Metal Fluoride Glasses) : L'intérêt pratique de ces verres a été limité par les absorptions optiques relatives aux métaux de transition (Fe, Co, Ni), et par la tendance à la dévitrification de certains métaux (Zn, Mn). Parmi ses compositions, on trouve les verres PM(Z)G ($\text{PbF}_2\text{-Mn(Zn)F}_2\text{-GaF}_3$) [38, 39], et les verres BYZIT ($\text{BaF}_2\text{-YbF}_3\text{-InF}_3\text{-ThF}_4$) [40]. Le verre fluoré PMG [69] possède une faible température de ramollissement ($\sim 300^\circ\text{C}$), et comme tous les verres de cette famille, un indice de réfraction de 1,5 et une très bonne transparence dans l'infrarouge moyen ($0,3\text{-}6\mu\text{m}$). Les éléments de transition 3d occupent des sites octaédriques et les propriétés magnétiques montrent des interactions antiferromagnétiques de super échange [23].

I.6. Rappels sur les propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques des verres sont des caractéristiques importantes notamment la dureté et la ténacité. Leur grande dureté est liée essentiellement aux fortes liaisons ioniques et/ou covalentes présentes dans le matériau. Ainsi, les tests de dureté, notamment l'indentation permettent de mesurer les propriétés mécaniques des matériaux.

I. 6. 1. Dureté.

La dureté est un paramètre permettant de caractériser les matériaux. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de norme précise :

- La dureté de Mohs
- La dureté Brinell
- La dureté Vickers
- La dureté Knoop
- La dureté Rockwell B et C

La mesure de dureté Vickers s'effectue avec une pointe en diamant de forme pyramidale normalisée de base carré et d'angle au sommet entre faces égal à 136° . Il en résulte une empreinte de forme carrée correspondant à la pénétration de l'indenteur dans le matériau (Figure 6).

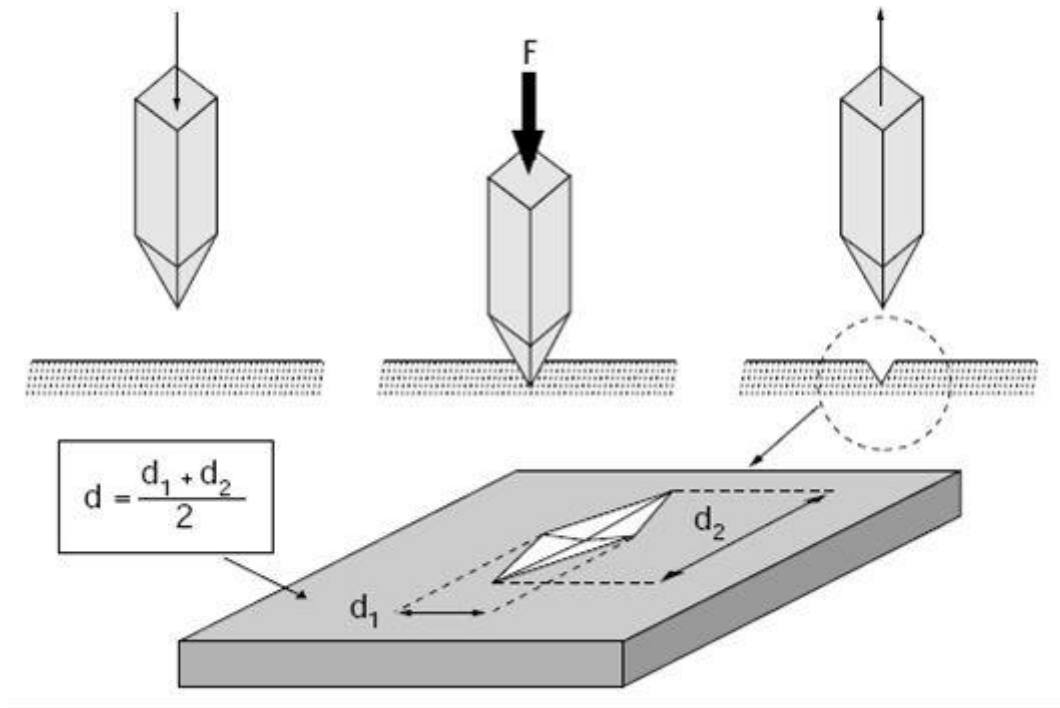


Figure 6. Procédure d'un essai de dureté Vickers

Le calcul de la dureté Vickers, exprimée en unité Hv équivalente à une pression, s'effectue de la manière suivante :

$$H = \frac{2F \sin(136/2) \times 0.102}{d^2}$$

Avec F la force appliquée en Newton

Ou encore :

$$H = \frac{1,08544 \times P}{d^2}$$

Avec P la masse appliquée en kg, d la longueur de la diagonale en mm. Dans le cas où les deux diagonales d_1 et d_2 ne sont pas égales, la valeur de d utilisée est leur moyenne

arithmétique jusqu'à une différence maximum de 30 % entre les valeurs des deux diagonales [41].

Il est également possible d'exprimer la dureté Vickers en GPa par la formule suivante :

$$H = \frac{1,8544 \times F}{1000 \times d^2}$$

Avec H en GPa ; $F = p \times g$ avec $g = 9,81ms^{-1}$; d en mm ; (1000Hv = 9,81GPa)

I. 6. 2. Ténacité.

I. 6. 2. 1. Ténacité à partir d'essai d'indentation.

Lorsqu'un matériau fragile subit un test d'indentation, il a tendance à se fissurer sous la contrainte pour dissiper l'énergie emmagasinée. Il est en effet plus facile pour le matériau de se fissurer que de se déformer plastiquement. Pour voir apparaître ces fissures, il est nécessaire d'atteindre le stade de plastification du matériau. Il est donc possible de déterminer la ténacité du matériau qui représente sa résistance à la propagation d'une fissure à partir d'un essai d'indentation conduisant à la formation de fissures.

Il existe 5 grandes familles de fissures (Figure 7): Coniques, radiales, médianes, half-penny et latérales. Les fissures coniques sont générées par un indenteur conique ou sphérique. Elles se propagent en dessous de l'indentation avec un angle de cône dépendant de la charge appliquée.

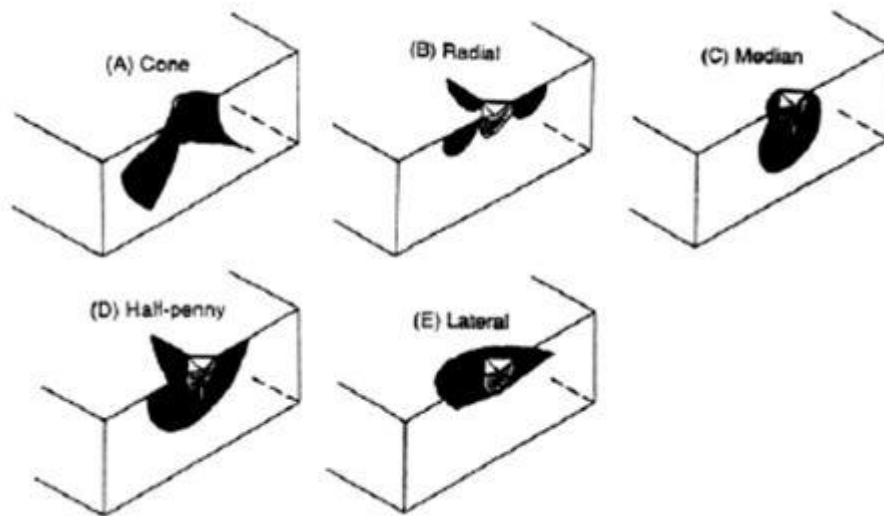


Figure 7. Schématisation des différentes familles de fissures.

Les quatre autres types de fissures peuvent être produits à partir d'un indenteur pyramidal. Les fissures radiales et half-penny débouchent à la surface du matériau. Les fissures radiales ou de Palmqvist sont isolées et créées sur chaque angle de l'empreinte. Les fissures half-penny ont une forme semi-circulaire, les fissures opposées se rejoignant sous l'empreinte. Les fissures médianes se propagent sous l'empreinte et contiennent la zone de déformation plastique du matériau. Enfin, les fissures latérales ne sont pas débouchantes pour de faibles charges, mais créent un écaillage en surface quand la charge devient importante.

Chicot et al. [42] présentent les conditions d'obtention des différents types de fissures. Ils estiment que le passage d'un mode de fissure de Palmqvist à un mode de fissuration médian est lié à la charge (Figure 8). Pour de faibles charges, le mode de fissuration est de type Palmqvist alors que pour des charges plus élevées, le mode de fissuration est médian. Ils indiquent également un mode de fissuration intermédiaire pour des charges intermédiaires.

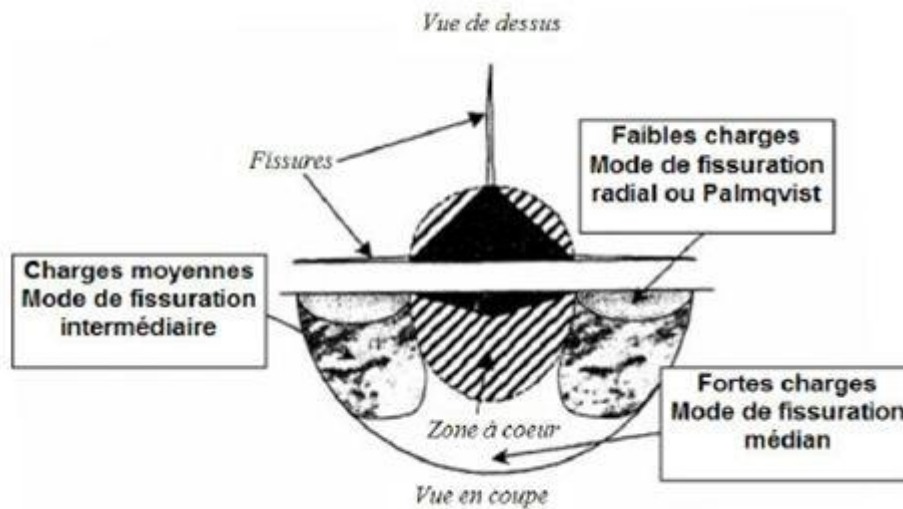


Figure 8. Schématisation des différents modes de fissuration en fonction de la charge

Différents modèles permettent de calculer la ténacité à partir de chaque mode de fissuration. Les premiers modèles de calcul de la ténacité à partir de fissures circulaires ont été réalisés sur des matériaux transparents à l'aide de la théorie de la mécanique linéaire de la rupture dans un matériau isotrope [43].

$$K_C = \frac{1-2\nu}{2\pi^{5/2}} \left(\frac{P \times H}{\xi} \right)^{1/2}$$

Avec ξ la profondeur maximale des fissures, ν le coefficient de Poisson, P la charge et H la dureté.

Les travaux de Lawn et Fuller [44] sur des verres de silicium montrent que la profondeur des fissures est égale à la longueur des fissures en surface. Ils aboutissent à la formule suivante avec un indenteur Vickers pour un mode de fissuration médian :

$$K_C = 0.0515 \frac{P}{c^{3/2}}$$

Avec c la demi-longueur entre les deux fronts des fissures opposées (Figure 9)

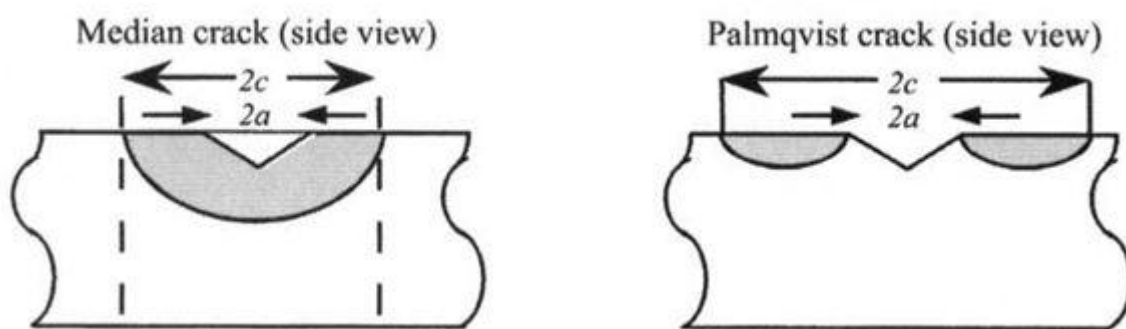


Figure 9. Schématisation des fissures médian et Palmqvist

C'est Evans [45] qui a été le premier à introduire le module d'Young dans l'équation de calcul de la ténacité. Lawn et al. [46] redéfinissent l'équation en calculant les contraintes engendrées par un indenteur Vickers et aboutissent à l'équation suivante :

$$K_C = 0.0139 \sqrt{\left(\frac{E}{H}\right)} \times \frac{P}{c^{3/2}}$$

Anstis et al. [47] reprennent ce modèle en généralisant l'équation par l'introduction d'une constante pouvant prendre différentes valeurs qui dépendent de la forme géométrique de l'indenteur :

$$K_C = k \sqrt{\left(\frac{E}{H}\right)} \times \frac{P}{c^{3/2}}$$

La constante k étant dépendant de la forme géométrique de l'indenteur.

Les différentes équations génériques du calcul de ténacité dont les indentations présentent des modes de fissurations de type half-penny ou Palmqvist (radial) sont données par Ponton et Rawlings [48]:

$$K_{ICHalf-penny} = \alpha \left(\frac{E}{H}\right)^q \times \frac{P}{c^{3/2}}$$

Avec: $c = a + l$

$$K_{ICPalmqvist} = \beta \left(\frac{E}{H}\right)^r \times \frac{P}{al^{1/2}}$$

Les coefficients α , β , q et r présentent des valeurs spécifiques suivant chaque auteur. Malgré la grande variété des valeurs prises par ces coefficients, la relation d'Evans [49] et celle de Shetty [50] pour le mode de fissuration respectivement, médian et Palmqvist (Figure 9) sont les plus utilisées :

Médian

$$K_{IC} = 0.0824 \frac{P}{c^{3/2}}$$

Palmqvist :

$$K_{IC} = 0.0319 \frac{P}{cl^{1/2}}$$

Niihara et al. [51] constatent que la relation $P/c^{3/2} = cste$ est vérifiée tant que le mode de fissuration reste le même. Lorsque le passage du mode de fissuration Palmqvist à médian apparaît, cette relation n'est plus vérifiée.

Alors pour une valeur de ténacité identique représentée par K_{IC} , si nous ne connaissons pas le mode de fissuration, la correspondance entre les deux modes de fissuration est le suivant :

$$\zeta = 1 = \frac{K_{ICPalmqvist}}{K_{ICmedian}} \Rightarrow 2,583 = (P/al^{1/2})(P/c^{3/2})$$

I.7. Modules élastiques.

Quand un corps est soumis à l'action de forces extérieures, des contraintes s'établissent, par réaction, à l'intérieur de ce corps. Aux contraintes (σ) sont associées des déformations (ε). Jusqu'à un certain niveau de contrainte, qui varie avec le matériau considéré, déformation et contrainte sont proportionnelles. Le solide a alors un comportement élastique et suit la loi de Hooke. Ainsi pour une contrainte de traction, cette proportionnalité, dont la valeur dépend de l'intensité des liaisons atomiques, est le module d'Young (E) [52] :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

De même, pour des contraintes de cisaillement et de pression isotrope (Figure 10), on définit respectivement le module de cisaillement (G) et de compression (K).

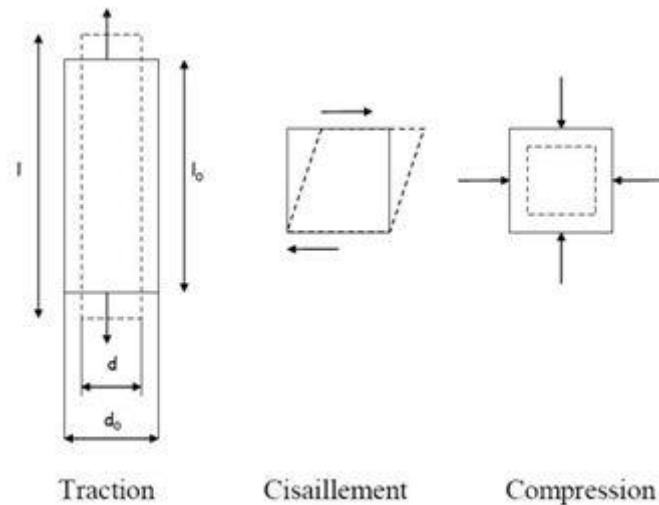


Figure 10. : Définition des contraintes

Si on considère la contrainte longitudinale, les faces latérales du solide étant libres, celui-ci subit, parallèlement à son élongation relative ($\Delta l / l_0$), une contrainte relative ($\Delta d / d_0$). Le rapport suivant est appelé coefficient de Poisson (μ) :

$$\mu = \frac{\Delta d / d_0}{\Delta l / l_0}$$

On montre que E , K , G et μ sont liés par les formules suivantes [52], et ainsi deux de ces paramètres suffisent pour caractériser le comportement élastique d'un matériau isotrope, tel que le verre.

$$E = 2 (1 + \mu) G$$

$$E = 3 (1 - 2 \mu) K$$

La détermination de ces modules à partir d'essais mécaniques (traction, compression...) est particulièrement compliquée à mettre en œuvre. Une méthode, non destructive, basée sur la mesure des vitesses de propagation d'une onde ultrasonore dans un matériau a été privilégiée. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquences comprises entre 10 KHz et quelques centaines de MHz. La présence de liaisons élastiques au sein du matériau induit un retard temporel qui s'accroît avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde. Il existe deux types d'ondes : transversales et

longitudinales auxquelles sont associées deux vitesses de propagations, V_L et V_T . Les ondes longitudinales correspondent à un déplacement des particules élémentaires du matériau parallèlement à la direction de propagation de l'onde, alors que pour les ondes transversales, ce déplacement est perpendiculaire.

Les mesures des modules élastiques ont été réalisées par réflexion [53] grâce à des transducteurs piézoélectriques (émetteur et récepteur). Par l'intermédiaire d'un gel, le transducteur soumet une impulsion mécanique d'excitation au matériau. La réponse de ce dernier se visualise sur un oscilloscope par une série d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde dans le matériau (Figure 11). Grâce à la période τ correspondant au temps mis par l'onde pour effectuer un trajet aller-retour, et à l'épaisseur de l'échantillon (e), la vitesse de propagation de l'onde est calculée grâce à la formule suivante :

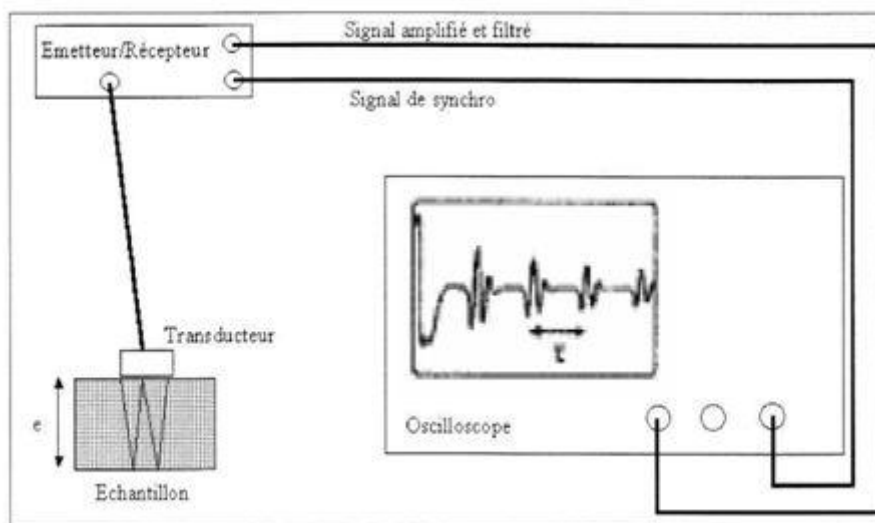


Figure 11. Technique ultrasonore par réflexion – Modules élastiques

$$V = 2 e / \tau$$

Ainsi, grâce à deux transducteurs différents, les valeurs des vitesses de propagations des ondes longitudinales et transversales sont obtenues et permettent de déterminer les modules élastiques E et G selon les relations suivantes :

$$E = \frac{d \times (3V_L^2 - 4V_T^2)}{(V_L / V_T)^2 - 1}$$

$$G = d \times V_T^2$$

Avec d : masse volumique du verre exprimée en kg.m^{-3}

Le module de compression (K) est déterminé grâce au coefficient de Poisson (μ) et au module d'Young (E) :

$$\mu = \frac{E}{2G} - 1 \quad \text{et} \quad K = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$$

Pour obtenir des mesures reproductibles, l'échantillon doit être poli afin d'obtenir deux faces parallèles et des états de surface exempts de défauts.

I. 8. Evaluation des propriétés physico-chimiques.

I. 8. 1. Températures caractéristiques – DSC- (differential scanning calorimetry).

Les expériences d'analyse thermique différentielle ont été réalisées à l'aide d'un équipement ATD-ATG 2960 SDT, TA instruments[®], permettant de travailler sous atmosphère contrôlée. Les différentes études ont été conduites à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et la précision sur les températures caractéristiques du verre est estimée à $\pm 2^\circ\text{C}$.

Le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue à une température caractéristique notée T_g et correspond à la transition vitreuse. A mesure que la température croît, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables. La recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. La température correspondant au maximum de l'exotherme sera notée T_p . On utilise souvent la température au pied du pic de recristallisation T_x . Elle est définie par le point d'intersection de la tangente au point d'inflexion du pic et de la ligne de base. Lorsque le verre a cristallisé, on observe un pic de fusion à plus haute température T_f (Figure 12).

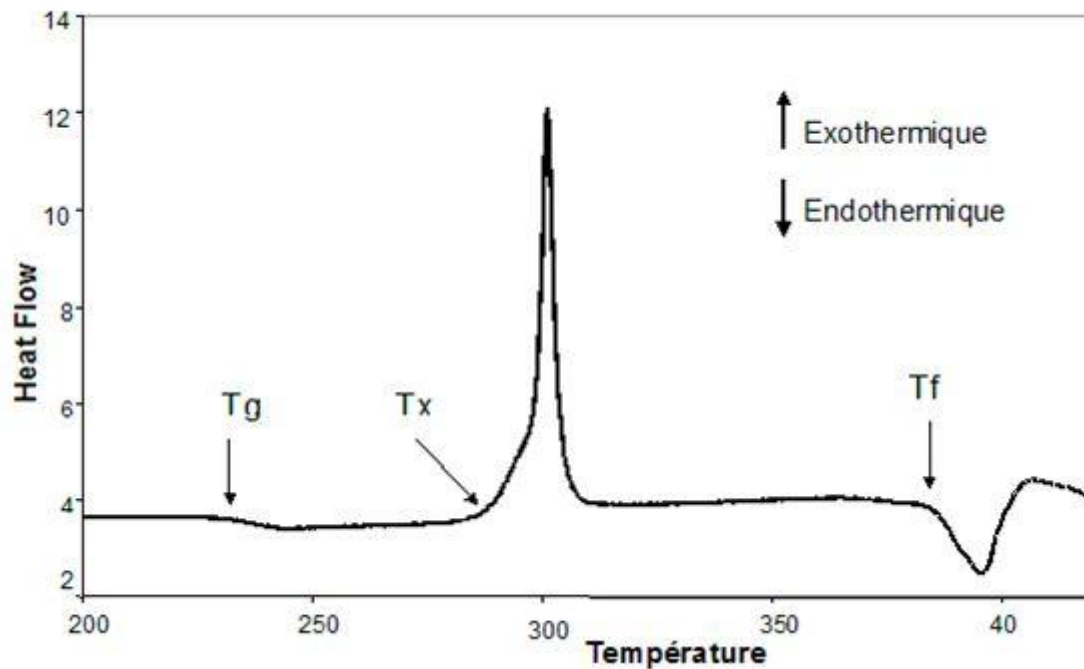


Figure 12. Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre

La stabilité d'un verre vis-à-vis de la dévitrification s'estime à partir des températures caractéristiques. Il existe plusieurs critères plus ou moins empiriques.

La différence $\Delta T = T_x - T_g$, entre les températures de début de cristallisation et de transition vitreuse : plus cet écart est grand plus le verre sera stable.

Le facteur H' qui est la valeur pondérée de ΔT par T_g exprimée en kelvin.

$$H' = \frac{T_x - T_g}{T_g}$$

Un autre facteur de stabilité « S » a été proposé par Saad et Poulain, qui tient compte de la vitesse de cristallisation :

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

Dans cette relation S et T sont exprimés en Kelvins. Un pic de cristallisation large correspond à un temps de cristallisation lent et donc à une plus petite vitesse de cristallisation.

Plus ces facteurs seront élevés et plus le verre sera considéré stable vis-à-vis de la dévitrification.

I.8. 2. Coefficient d'expansion thermique (CTE).

Lorsque la température d'un matériau augmente, l'amplitude de vibration des atomes, qui le compose, augmente. En général, cela entraîne une augmentation des distances entre atomes, il se produit alors une dilatation du matériau caractérisé par le coefficient d'expansion thermique, dont la formule est donnée ci-après [54]:

$$\text{CTE} = \frac{\Delta L}{L_0 \times \Delta T} \text{ exprimé en } \text{K}^{-1}$$

Avec L_0 = longueur initiale de l'échantillon

ΔL , ΔT = variation respective de longueur et de température

Les coefficients de dilatation thermique sont mesurés avec un dilatomètre TMA 2940, TA Instruments[®], avec une loi de chauffe de 5°C/min et une force appliquée de 0,1N. Un soin particulier est apporté à la préparation des échantillons. En effet, les faces en contact avec la canne en silice, permettant la mesure de l'élongation, et le support doivent être parallèles. La précision liée à la mesure du CTE est estimée à $\pm 2.10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

La Figure13 montre l'allure générale de l'élongation d'un verre de phosphate en fonction de la température.

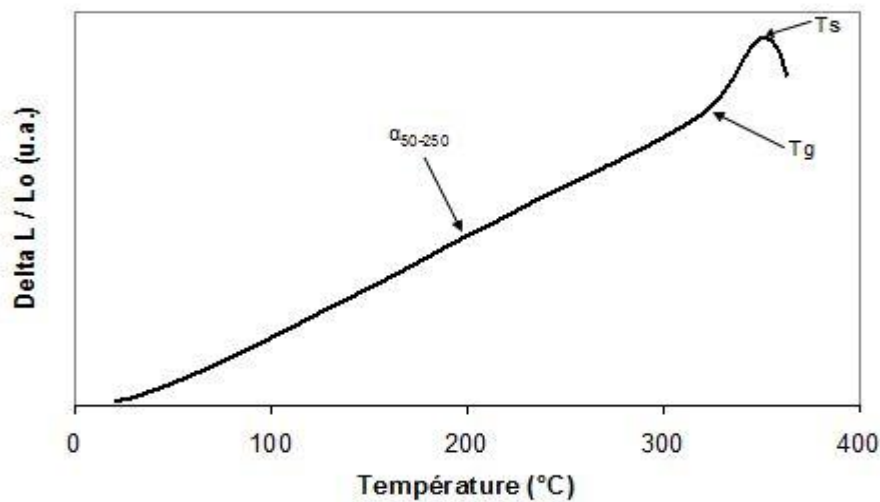


Figure13. Allure générale de l'élongation d'un verre de phosphate en fonction de la température

On remarque que l'élongation ne suit pas une loi linéaire en fonction de la température. Ainsi, dans notre cas, le coefficient d'expansion thermique, noté α , est calculé pour un intervalle de température où l'élongation est linéaire à la température. Dans notre cas, il sera défini entre 50 et 250°C. Cette restriction est nécessaire afin de comparer rigoureusement l'influence de la composition sur le paramètre étudié. Il est également possible à partir de cette courbe de déterminer la température de ramollissement, notée T_s , qui se situe au maximum de la courbe dilatométrique comme indiquée sur la figure ci-dessus.

I.9. Bibliographie.

1. J.Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*1982: Masson-Paris.
2. Guillemet, J.B.e.C., *LE VERRE Science et technologie*. EDP Sciences ed2005.
3. Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. J.Am.Chem.Soc., 1932. 54: p. 3841-3851
4. PHALIPPOU, J., *Verres Aspects théoriques*, Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales. p. 3.
5. Petit, S.G., 2009, 10, Editor Thèse de l'Université de Rennes 1.
6. Harper, C.A., *HANDBOOK OF CERAMICS, GLASSES, AND DIAMONDS*2001: McGRAW-HILL.

7. V. M. Goldschmidt, V.A., Skr,Oslo, 1926: p. 137-142.
8. Auzel, F., *Rare earths in fluoride glasses*. Mat. Sci. Forum, 1991. 67-68: p. 489-502.
9. K. Nassau, D.L.C., J. Amer. Chem.Soc., 1983. 66 5: p. 332.
10. M. Imakoa, H.H., Phys. Chem. Glasses., 1980. 67: p. 212.
11. Dubois, B., 1984, Université de Bordeaux I.
12. C. J. Prébende, J.C., B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, 1986. t23: p. 231.
13. S.R., O., *Reversible electrical switching phenomena in disordered structures*, Phys. Rev. Lett., 1968. 21: p. 1450–1453.
14. MOTT N.F., D.E.A., *Electronic processes in non crystalline materials* 1979, Oxford: Clarendon Press.
15. KLEMENT W., W.R.H., DUWEZ P., Nature, 1960. 187(869).
16. Weinberg, M.C., *An assessment of glass stability criteria*. Phys. Chem. Glasses., 1994. 35(3): p. 119-123.
17. Goldschmidt, V.M., *Geochemical distribution laws of the elements, VIII. Researches on the structure and properties of crystals*. I. Matemat. Naturv .klass., 1927. 8.
18. Poulain, M., *Glass formation in ionic systems*. Nature., 1981. 293(5830): p. 279-280.
19. Murphy, J.D.M.W.K., *Structure of glass forming halides*. J.Chem.Physic 1960. 33: p. 366-369.
20. J.A.E. Desa, A.C.W., J. Wong & R.N. Sinclair, *A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous zinc chloride*. J. Non. Cryst. Solids., 1982. 51(1): p. 57-86.
21. M. Matecki, M.P.M.P., *Cadmium halide glasses* J. Non. Cryst. Solids., 1983. 56(1-3): p. 81-86.
22. E.A.Davis, N.F.M., *Electronic processes in non crystalline materials* 1979, Oxford: Clarendon Press.
23. Yasmina, T., 2010, 29-30, Editor Université d'Annaba.
24. M. Poulain, M.p., J.Lucas, P. Brun, Mater. Res. Bull., 1975. 10: p. 243-246.
25. Heyne, G., *The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses*. Angew. Chem., 1933. 46: p. 473-477.
26. Sun, K.H., *Fluoride glass*. US Patent 1949. 2466509.
27. C. Wieker, W.W.E.T., *Fluoride glasses*. Silikat. Technik., (Sonderheft), 1966. 17(11): p. 341-343.

28. Gerth, W.V.K., Glastechn. Berlin, 1958. 31: p. 15.
29. Deganello, S., J.A.M.Ger.Soc, 1972. 55: p. 584.
30. Lucas, M.P.J., *A new class of material: glasses fluoridated with zirconium tetrafluoride*. Verres. Réfractaires., 1978. 32(4): p. 505-513.
31. M. Poulain, M.P.J.L., *Comparative study of fluoride glasses in ternary diagrams of zirconium fluoride-barium fluoride-MFn (M=Na, Ca, Ln, Th; n=1,2,3,4)*. Revue de Chimie Minérale, 1979. 16 (4): p. 267-276.
32. Shibata, K.O.T., *Preparation and characterization of zirconium fluoridebariumfluoride-lanthanum fluoride-sodium fluoride-aluminium fluoride glass optical fibers*. J. Lightwave. Technol., 1984. LT-2 (5): p. 602-606.
33. M. Poulain, M.P.G.M., French Patent n°2478618, 18 Mars 1980.
34. J.P. Miranday, C.J.R.D.P., US Patent n°4328318, 27 Mars 1980.
35. Y. Messaddeq, A.D., M.A. Aegerter, A. Soufiane & M. Poulain, *New fluoroindate glass compositions*. J. Mater. Res., 1993. 8(4): p. 885-889.
36. Poulain, A.S.M., *New fluorogallate glasses* J. Non. Cryst. Solids., 1993. 161 (1- 3): p. 206-209.
37. C. Jacoboni, A.L.B.R.D.P., *Fluoride glasses of 3d transition metals* Glass. Technol., 1983. 24(3): p. 164-167.
38. J.P. Miranday, C.J.R.D.P., *New glasses formed by transition-element fluorides*. Revue de Chimie Minérale, 1997. 16(4): p. 277-282.
39. J. P. Miranday, C.J.a.R.D.P., J. Non-Cryst. Solids 1981. 43(393).
40. Parker, A.J.J.M., *Preparation of infrared transmitting cadmium fluoride based mixed halide glasses*. Phys. Chem. Glasses., 1991. 32(1): p. 1-12.
41. Dagdag, S., *Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels Par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute tension 2005*: Polytechnique de Toulouse
42. Chico, D., A. Pertuz, F. Roudet, M. H. Staia and J. Lesage, , *Materials Science and Technology* 2004. 20: p. 877-884.
43. Lawn, B.R.a.M.V.S., *Journal of Materials Science* 1975. 10: p. 113-122.
44. Lawn, B.R.a.E.R.F., *Journal of Materials Science* 1975. 10: p. 2016-2024.

45. Evans, A.G., «*Fracture toughness: the role of indentation techniques.* » in *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*. S. W. Freimann Philadelphia, 1979. S. W. Freimann Philadelphia: p. 112-135.
46. Lawn, B.R., A. G. Evans and D. B. Marshall, , *Journal of American Ceramic Society*, 1980. 63(9-10): p. 574-581.
47. Anstis, G.R., P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, *Journal of the American Ceramic Society* 1981. 64(9): p. 533-538.
48. Ponton, C.B.a.E.D.R., *Materials Science and Technology* 1989. 5: p. 865-872.
49. Evans, A.G.a.E.A.C., *Journal of the American Ceramic Society* 1976. 59: p. 371-372.
50. Shetty, D.K., I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer, *Journal of Materials Science and Technology*, 1985. 20: p. 1873-1882.
51. Niihara, K., R. Morena and D. P. H. Hasselman, *Journal of Materials Science Letters*, 1982. 1: p. 13-16.
52. J. Barton and C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*. EDP sciences, 2005: p. 44-47.
53. G.V. Blessing, *Dynamic elastic modulus measurements in materials*. ASTM STP 1045, Philadelphia, PA, USA, 1990: p. 1045.
54. Scholze, H., *Le verre, nature, structure et propriétés*. Ed. Institut du verre, 1980: p. 148-160.

II.1 Introduction.

Les verres basés sur les oxydes de métaux lourds comme Sb_2O_3 , TeO_2 , Bi_2O_3 , ... etc. sont remarquables pour leur faible énergie de phonon comparée à celle des verres d'oxydes conventionnels tels que les verres de silicates ou de phosphates. Les verres de tellures ont été largement étudiés, notamment leurs propriétés optiques spécifiques [1], ce qui recouvre aussi bien leur domaine de transmission infrarouge que leurs caractéristiques non linéaires et leur aptitude à héberger des ions de terres rares. Bien que plus restreintes, les études sur les verres à base d'oxyde d'antimoine ont mis en évidence des propriétés comparables [2-4], des tentatives ont été précédemment réalisées dans l'amélioration des caractéristiques physiques de certains verres d'oxyde d'antimoine en ajoutant du P_2O_5 , TeO_2 , Fe_2O_3 , etc [5-8].

Parmi les différents systèmes vitreux à base de Sb_2O_3 verre, les verres $PbO-Sb_2O_3$ sont révélés résistants à l'humidité et possèdent un faible taux de cristallisation, en raison de la présence de PbO [9, 10]. La transparence optique de ces verres a été améliorée dans la région du bleu en ajoutant As_2O_3 [11-13].

Les verres à base d'antimoine-plomb ont manifesté un intérêt à la fois académique et technologique. Ces verres se sont révélés insolubles dans l'eau ou les acides nitrique et sulfurique et sont appropriés pour des applications dans l'optique non linéaire et des dispositifs tels que les amplificateurs optiques à large bande fonctionnant autour de $1,5\mu m$ [14-17] ainsi que dans un certain nombre de dispositifs à semi-conducteurs ioniques puisque ces verres possèdent une grande susceptibilité optique non-linéaire (χ^3) [18]. Cette dernière propriété physique a pu se manifester à partir de la déformabilité de la seule paire d'électrons de SbO_3 de l'unité structurale de Sb_2O_3 qui peut être considérée comme un tétraèdre avec l'oxygène au trois coins et une paire libre d'électrons au quatrième angle localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb [19-21].

L'oxyde de molybdène « MoO_3 » est un métal de transition, appartenant à la classe intermédiaire des oxydes formant des verres et qui peuvent participer dans le réseau de formation de verre dans la présence d'oxydes de modification, comme ZnO ou PbO . Il peut aussi agir comme un modificateur [22]. La présence de molybdène rend les verres aptes à des applications potentielles dans les mémoires à haute densité, la modulation de lumière, de grands dispositifs d'affichage, comme les fenêtres à puce et les dispositifs électrochromes [23-25].

D'autre part, il a été établi que, les ions de molybdène ont une activité et une sélectivité élevées dans une série des réactions d'oxydation dans différents verres d'oxydes qui sont considérés comme de bons candidats pour l'étude des propriétés catalytiques [26-28]. Syam Prasad et al [28] ont supposé que l'oxyde de molybdène a un double rôle dans le réseau vitreux, soit de formation de la matrice vitreuse en présence d'oxydes modificateurs tels que PbO avec le motif structural MoO_4^{2-} , soit de modificateur avec le groupe structural MoO_6 et MoO^{5+} [29-32].

Dans ce chapitre, les domaines vitreux de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine sont présentés.

II.2 L'oxyde d'antimoine - Sb_2O_3 -.

Les oxydes d'antimoine existent sous plusieurs formes comprenant le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), tétrouxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et pentouxyde d'antimoine (Sb_2O_5). De ces derniers, le Sb_2O_3 se produit comme polymorphe cubique ou orthorhombique (généralement connu sous le nom de sénarmontite et valentinite respectivement), tandis que le Sb_2O_4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou, généralement, orthorhombique (cervantite). Le tétrouxyde d'antimoine est un composé de valence mixte, contenant des ions Sb^{3+} et Sb^{5+} dans des proportions égales dans sa maille cristallographique [33]. Il est stable jusqu'à 1000°C environ [34], la valeur exacte dépendant de l'atmosphère et à la méthode de la préparation [35].

On doit noter que la structure moléculaire de la sénarmontite (Figure 1.a) ne semble pas se prêter à la formation de verre par comparaison avec la double-chaîne de la structure valentinite (Figure 1.b) dont on peut prévoir qu'elle formera le réseau aléatoire continu décrit par Zachariassen [36] avec une plus grande facilité. En outre, les similitudes entre les structures de la valentinite et le cervantite (Figure 1.c) se sont avérées appropriées au processus d'oxydation.

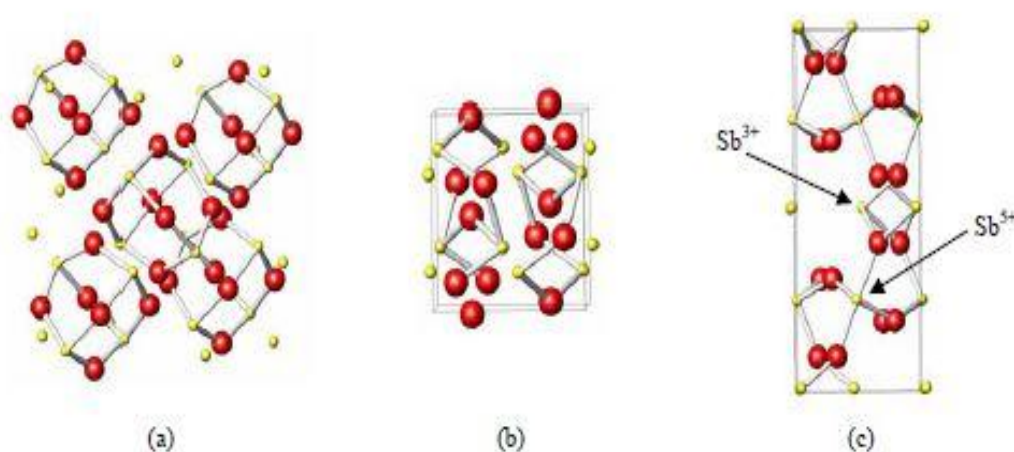


Figure 1. La structure de (a) senarmonite, (b) valentinite et, (c) cervantite

Des études thermiques des oxydes d'antimoine ont été entreprises par plusieurs chercheurs, mais il y a un manque d'uniformité dans les données obtenues, en particulier en ce qui concerne les deux polymorphes du Sb_2O_3 .

II.3 La Transition De Sénarmonite-Valentinite.

Tandis que la valentinite orthorhombique est généralement considérée comme le polymorphe stable à haute température du trioxyde d'antimoine, la température de transition solide-solide de la sénarmonite cubique (la forme stable à basse température) est une question qui a suscité un certain désaccord dans la littérature (tableau 3.01).

Temperature (°C)	Année	reference
570±10	1928	[37]
606±5	1967	[38]
600±10	1975	[39]
629	1981 et 1989	[33, 34]
640-655	1987	[40]
556	1988	[41]
606	1993	[42]

Tableau1. La transition de Sénarmonite-Valentinite selon différentes références.

II.4 Point de fusion du Sb_2O_3 .

Le point de fusion du Sb_2O_3 est peut-être l'événement thermique le moins contesté de ceux mentionnés ci-dessus, avec un consensus général sur le fait qu'il se produit peu après la transition de phase sénarmontite-valentinite, et une valeur de $(655 \pm 2)^\circ\text{C}$ [41-43] est habituellement citée dans la littérature. Cependant, Golunski et autres [34] a rapporté une température de $(643 \pm 2)^\circ\text{C}$ dans leur étude, tandis que d'autres auteurs [40] ont rapporté que la fusion se produit entre 640C et 655C, selon la vitesse de chauffage.

II.5 Synthèse des verres.

II.5.1 Produits de départ.

Les produits utilisés sont mentionnés au tableau suivant :

Produits	Origine	qualité
Sb_2O_3	Acros	$\geq 99\%$
PbCl_2	Alfa Aesar	$\approx 99\%$
MoO_3	Acros	$\approx 99\%$
PbBr_2	Fluka	$>99\%$
MnO	Acros	99%+
LiBO_2	Prolabo	---
LiCO_3	Alfa Aesar	99%
K_2CO_3	Acros	99%
Na_2CO_3	Prolabo	99,8%

Tableau2. Produit de départ

II.5.2 Les températures de fusion des produits de départ.

Dans le tableau suivant nous avons rapporté les différentes températures de fusion des produits de départ.

Produit	Température de fusion (°C)
Sb_2O_3	650
PbCl_2	500
MoO_3	795
PbBr_2	370
MnO	1785°
LiBO_2	850
LiCO_3	720
K_2CO_3	890
Na_2CO_3	850

Tableau3. Les températures de fusion des produits de départ.

II.5.3 Choix du creuset.

Il existe plusieurs types de creuset pour réaliser la fusion du mélange, entre autres des tubes en platine, alumine, silice, etc....Le choix du creuset se base sur plusieurs facteurs suivant :

- la composition du verre
- la température de fusion du mélange
- le temps de fusion
- la réactivité des produits de départ avec le creuset.
- Les dimensions du creuset

Le processus de fusion se divise en 3 étapes successives.

II.5.4 Synthèse.

Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement, le mélange (environ 5 g) est introduit dans un tube en silice de 10mm de diamètre. Ce dernier est porté rapidement à une température comprise entre 800 et 1000°C. Toutefois, il faut s'assurer que les matières moins fusibles puissent réagir avec les matières en fusion et être digérées par la phase liquide

a) L'affinage.

Dans le mélange vitrifiable en fusion, il est nécessaire d'expulser les bulles de gaz provenant des différentes réactions chimiques mais également de l'air situé entre les matières premières et de l'évaporation de l'eau. Cette étape nécessite parfois une agitation mécanique pour un affinage régulier.

b) Le conditionnement.

Le liquide est coulé dans un moule en laiton préchauffé à une température d'environ 20°C inférieure à celle de la transition vitreuse. Le temps de fusion est minimisé afin de limiter la contamination du bain fondu et minimiser la teneur résiduelle en silicium. L'échantillon massif obtenu est parallélépipédique avec des épaisseurs appréciables autour de quelques millimètres (Figure 2).



Figure 2. Photos des verres ternaires.

c) Recuit thermique.

Les moules sont placés dans un four et maintenus à cette température (voisine de T_g) dite « température de recuit » pendant quelques heures. Le four est ensuite éteint pour revenir à la température ambiante.

Les couches superficielles du verre se rigidifient alors que les couches internes (le "cœur") sont encore visqueuses. Le cœur étant proche de son point de ramollissement va fluer, annulant ainsi les contraintes. A son tour, le cœur se refroidit puis durcit. Sa contraction est toutefois perturbée par les couches superficielles. Une distribution de contrainte dans le matériau va apparaître que l'on peut supposer parabolique. Les contraintes de compression seront maximales au niveau des peaux alors que le cœur de l'échantillon présentera des contraintes de traction. Ce traitement thermique est nécessaire pour réduire ces tensions internes et les contraintes accumulées pendant la trempe qui a permis d'obtenir le verre.

Après cette opération, nous entamons la phase du polissage en suivant la granulométrie graduée des papiers abrasifs et avec une dernière étape de finition sur un feutre.

II.6 Résultats.

II.6.1 Systèmes Binaires.

1) Le système Sb_2O_3 - MoO_3 .

L'ajout de l'oxyde de molybdène à l'oxyde d'antimoine donne des verres de couleur allant du rouge clair vers le rouge bordeaux (noir). La Figure 3 montre le domaine vitreux du binaire.

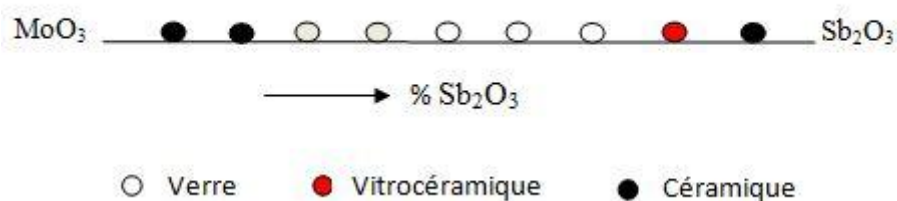


Figure 3. Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 .

Il est à noter que les résultats obtenus ici sont similaires à ceux rapportés par Mr Soltani M. T. [44], les différences étant liées au processus de synthèse ainsi qu'à la vitesse de refroidissement. Les températures caractéristiques du binaire sont rassemblées au tableau 4. Nous remarquons qu'il y a une légère augmentation de ces derniers.

verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
70Sb ₂ O ₃ - 30MoO ₃	285	319	334	34
60Sb ₂ O ₃ - 40MoO ₃	270	311	321	41
50Sb ₂ O ₃ - 50MoO ₃	266	347	382	81
40Sb ₂ O ₃ - 60MoO ₃	273	370	392	97
30Sb ₂ O ₃ - 70MoO ₃	283	319	327	36

Tableau4. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb₂O₃- MoO₃

2) Système Binaire Sb₂O₃- LiBO₂.

La Figure 4 Montre le domaine vitreux trouvé par l'incorporation du métaborate de lithium à l'oxyde d'antimoine. Les caractéristiques thermiques sont données dans le tableau 5. La température de transition vitreuse augmente avec la teneur en LiBO₂. A partir de l'indice « Tx-Tg » nous constatons la grande stabilité de ces verres.

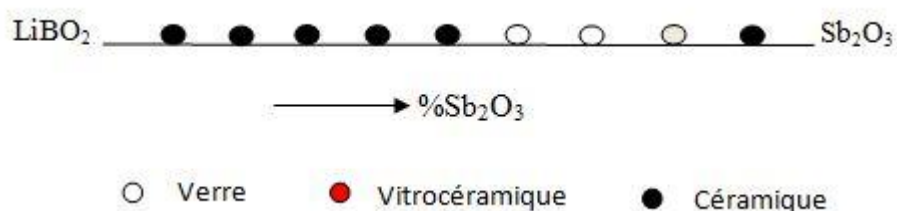


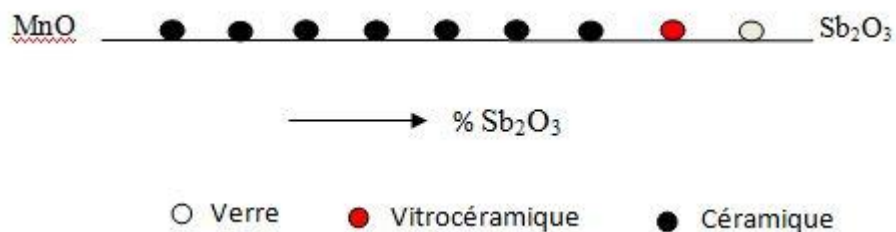
Figure 4. Domaine vitreux du système Sb₂O₃- LiBO₂

verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
80Sb ₂ O ₃ - 20LiBO ₂	268	381	416	112
70Sb ₂ O ₃ - 30LiBO ₂	281	405	434	124
60Sb ₂ O ₃ - 40LiBO ₂	295	421	447	126

Tableau5. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb₂O₃-LiBO₂

3) Système Binaire Sb₂O₃- MnO.

Un seul point vitreux a été trouvé à partir du binaire Sb₂O₃- MnO (Figure 5). Ses températures caractéristiques (Tg, Tx, Tp) présentent des valeurs élevées.

Figure 5. Domaine vitreux du système Sb₂O₃- MnO.

verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
90Sb ₂ O ₃ - 10MnO	291	345	423	77

Tableau 6. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb₂O₃-MnO.

II.6.2 Systèmes ternaires.

1) Système Sb_2O_3 - MoO_3 - MnO .

La Figure 6 représente la zone vitreuse du système ternaire Sb_2O_3 - MoO_3 - MnO . La zone vitreuse est plus étroite avec le MnO . Les échantillons sont de couleurs marron foncé qui tend vers le noir en fonction du pourcentage du manganèse. Des caractéristiques thermiques de quelques verres du système sont montrées au tableau 7, l'incorporation du manganèse augmente la température de transition T_g ainsi que la stabilité des verres.

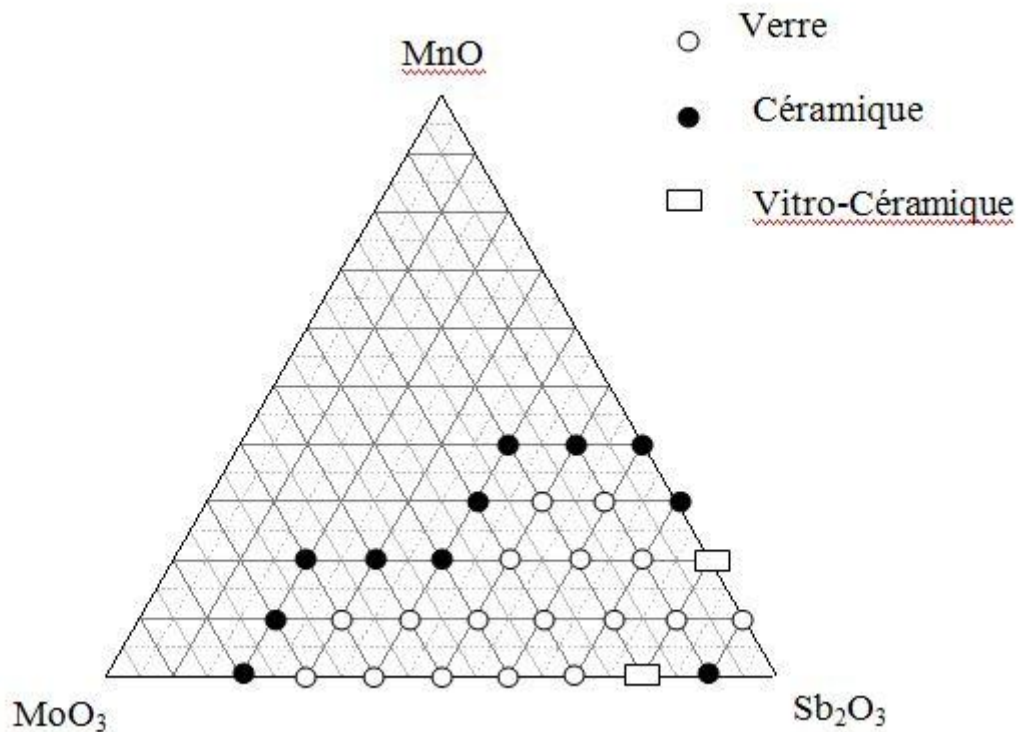


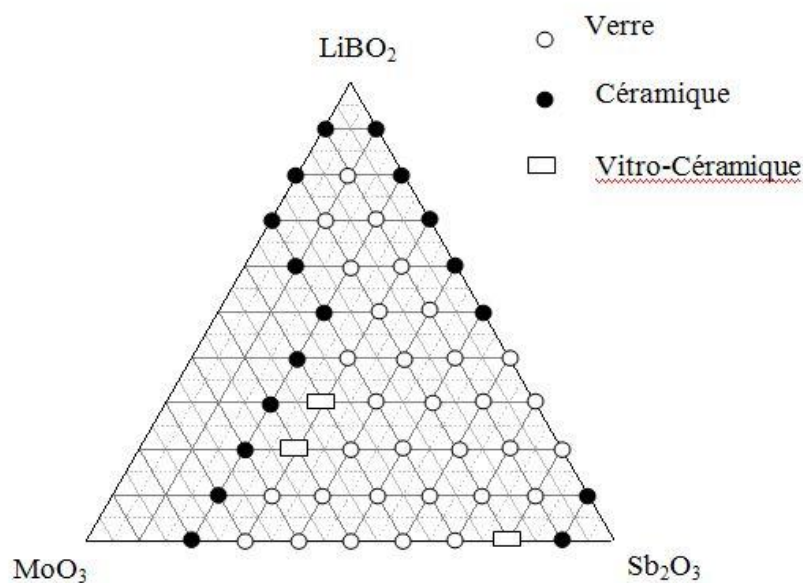
Figure 6. Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 - MnO .

Composition vitreuse	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)
80Sb ₂ O ₃ -10MnO- 10MoO ₃	292	412	461	120
70Sb ₂ O ₃ -20MnO- 10MoO ₃	342	435	459	93
60Sb ₂ O ₃ -20MnO- 20MoO ₃	323	426	465	102
60Sb ₂ O ₃ -10MnO- 30MoO ₃	287	373	400	85
50Sb ₂ O ₃ -20MnO- 30MoO ₃	305	361	417	56
50Sb ₂ O ₃ -10MnO- 40MoO ₃	293	425	469	131
40Sb ₂ O ₃ -10MnO- 50MoO ₃	293	390	426	97

Tableau 7. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb₂O₃-MoO₃-MnO

2) Système Sb₂O₃ - MoO₃-LiBO₂.

Le système contenant LiBO₂ présente un domaine vitreux plus vaste que les systèmes contenant du plomb ou du manganèse. Le domaine d'existence des verres est illustré dans le diagramme ternaire suivant la Figure 7.

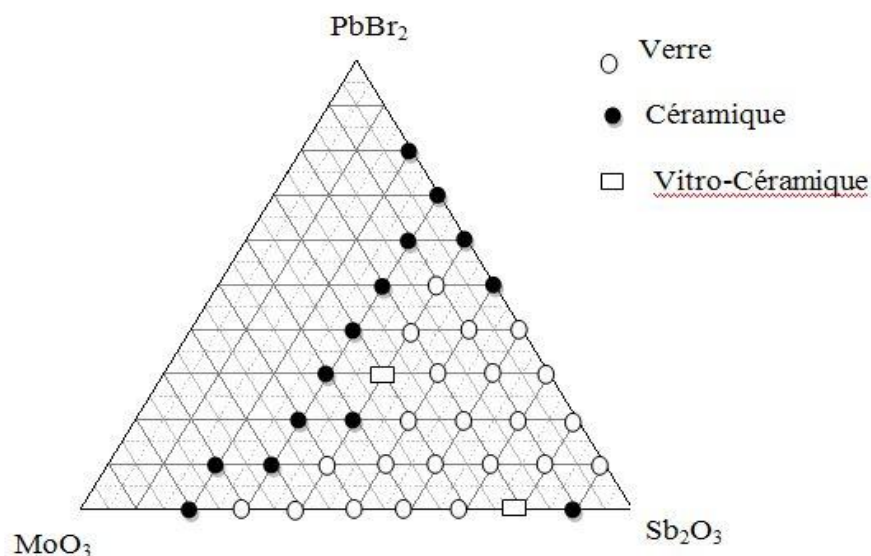
Figure 7. Domaine vitreux du système Sb₂O₃- MoO₃-LiBO₂.

Composition vitreuse	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)
80Sb ₂ O ₃ -10LiBO ₂ - 10MoO ₃	265	367	400	101
50Sb ₂ O ₃ -40LiBO ₂ - 10MoO ₃	292	405	-	112
60Sb ₂ O ₃ -10LiBO ₂ - 30MoO ₃	271	367	420	96
60Sb ₂ O ₃ -30LiBO ₂ - 10MoO ₃	287	428	474	141
70Sb ₂ O ₃ -20LiBO ₂ - 10MoO ₃	278	414	455	136

Tableau 8. Températures caractéristiques, critère de stabilité des verres Sb₂O₃-MoO₃-LiBO₂

3) Système Sb₂O₃- MoO₃- PbBr₂.

Le domaine vitreux du ternaire Sb₂O₃- MoO₃- PbBr₂ est illustré dans la Figure 8. Les verres contenant MoO₃ sont d'une couleur rouge très sombre. La transmission de la lumière s'affaiblit en allant vers les fortes proportions de MoO₃.

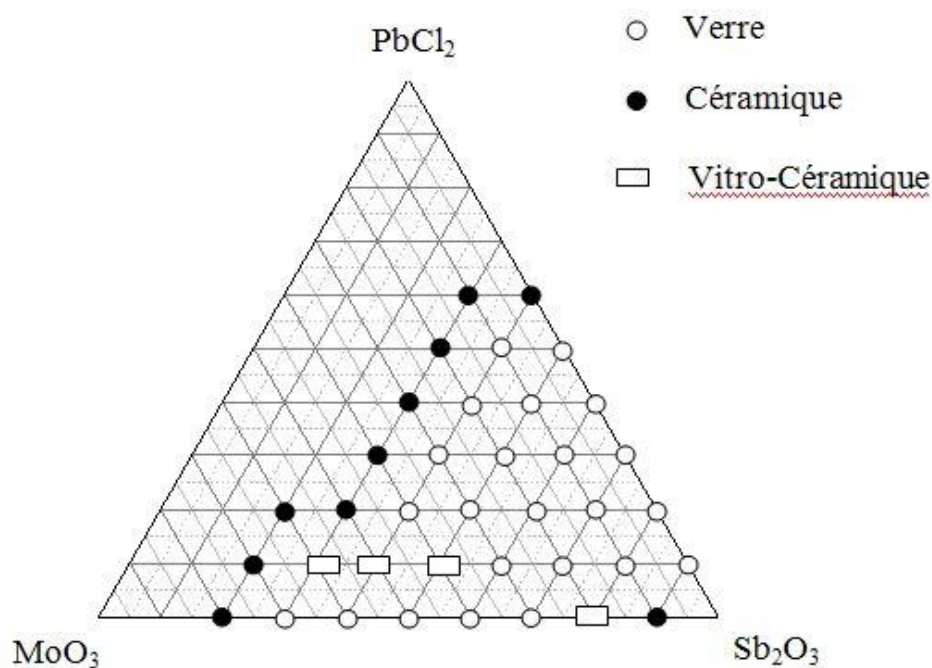
Figure 8. Domaine vitreux du système Sb₂O₃- MoO₃-PbBr₂.

Composition vitreuse	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	d
50Sb ₂ O ₃ - 10MoO ₃ - 40PbBr ₂	265	339	351	74	5.5997
60Sb ₂ O ₃ - 10MoO ₃ - 30PbBr ₂	288	379	408	91	5.4929
70Sb ₂ O ₃ - 10MoO ₃ - 20PbBr ₂	297	397	424	100	5.409
70Sb ₂ O ₃ - 20MoO ₃ - 10PbBr ₂	329	401	432	71	5.2623
60Sb ₂ O ₃ - 35MoO ₃ - 5PbBr ₂	265	402	433	136	-

Tableau 9. Températures caractéristiques, critère de stabilité et densité des verres Sb₂O₃-MoO₃-PbBr₂

4) Système Sb₂O₃-MoO₃-PbCl₂.

On a introduit du chlorure de plomb dans le binaire Sb₂O₃-MoO₃, le domaine vitreux est aussi large (Figure 9). Quelques caractéristiques thermiques sont mentionnées au tableau 10. L'association du MoO₃ et de PbCl₂ conduit à des facteurs de stabilité ($\Delta T = T_x - T_g$) supérieurs à 100. Une étude plus approfondie de ce système est présentée au chapitre 3.

Figure 9. Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbCl_2$.

Composition vitreuse	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)
80 Sb_2O_3 -10 MoO_3 -10 $PbCl_2$	289	394	433	113
70 Sb_2O_3 -10 MoO_3 -20 $PbCl_2$	287	394	433	114
75 Sb_2O_3 -15 MoO_3 -10 $PbCl_2$	281	399	436	114
70 Sb_2O_3 -20 MoO_3 -10 $PbCl_2$	280	396	420	116

Tableau10. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbCl_2$

Nous avons incorporé les alcalins sous forme de carbonate (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3) avec l'oxyde de molybdène en proportion égale, autrement dit, 50% MoO_3 avec 50% d'un élément alcalin (Figure 10, Figure 11 et Figure 12). Nous remarquons un rétrécissement du domaine

vitreux dans le cas de l'oxyde de sodium et du potassium ; par contre l'oxyde de lithium n'a pas provoqué de changement notable. Les Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{+K}_2\text{O-PbCl}_2$ sont mentionnées dans le tableau 11.

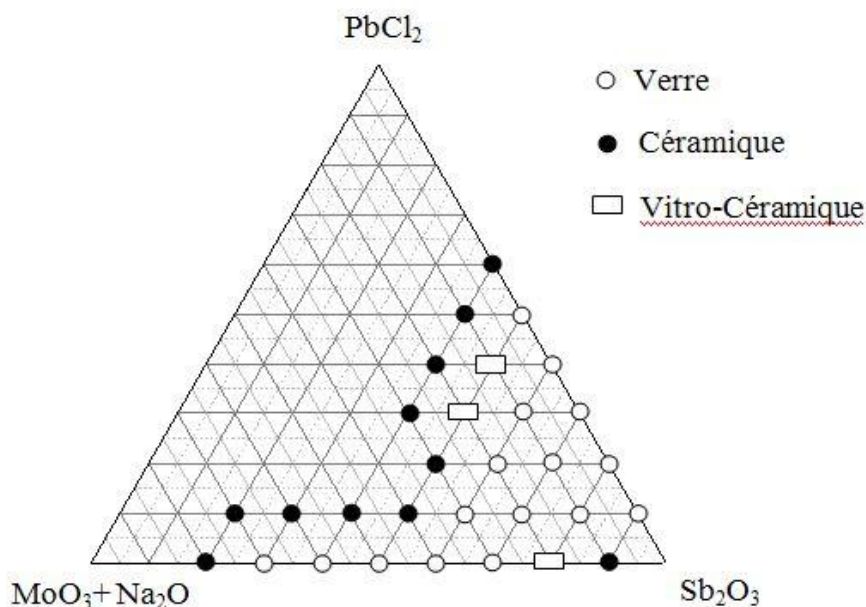


Figure 10. Domaine vitreux du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{- MoO}_3\text{+Na}_2\text{O-PbCl}_2$.

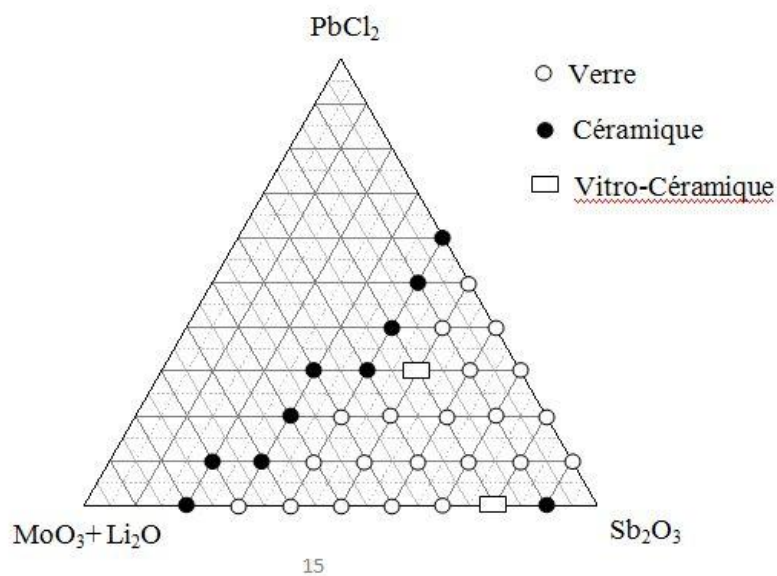
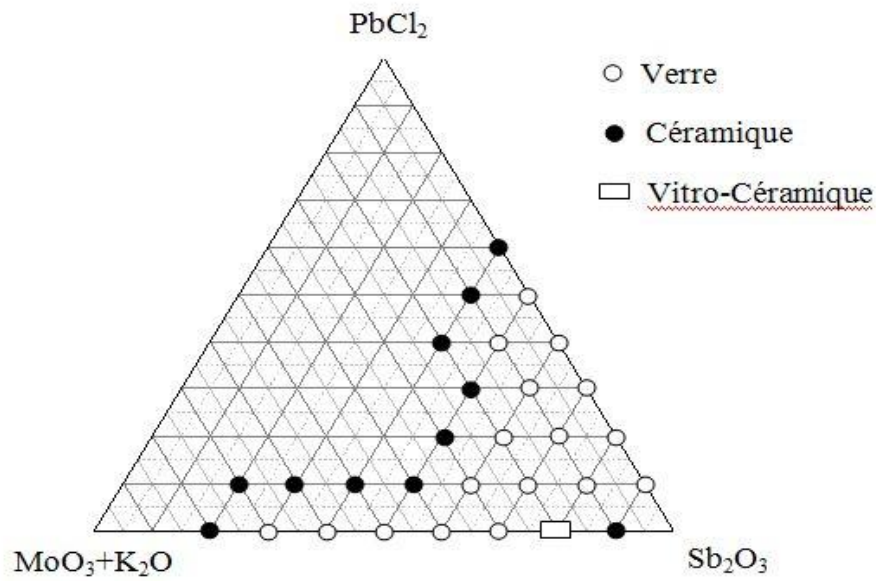


Figure 11. Domaine vitreux du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{- MoO}_3\text{+Li}_2\text{O-PbCl}_2$.

Figure 12. Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 + K_2O - PbCl_2 .

verres	T _g	T _x	T _p	T _x -T _g
$80\text{Sb}_2\text{O}_3$ - 5MoO_3 + $5\text{K}_2\text{O}$ - 10PbCl_2	271	374	406	103
$80\text{Sb}_2\text{O}_3$ - 10MoO_3 + $10\text{K}_2\text{O}$ - 10PbCl_2	272	391	419	119
$80\text{Sb}_2\text{O}_3$ - 15MoO_3 + $15\text{K}_2\text{O}$ - 10PbCl_2	269	384	414	115

Tableau 11. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres Sb_2O_3 - MoO_3 + K_2O - PbCl_2

II. 7 Conclusion.

Des nouveaux systèmes vitreux ont été explorés. L'incorporation des composants, que ce soit oxyde, bromure ou chlorure, dans le binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ a donné des verres avec un large domaine vitreux. L'analyse calorimétrique différentielle des échantillons confirme l'état amorphe de nos matériaux et d'évaluer leurs stabilités. Le calcul du facteur de stabilité ($T_x\text{-}T_g$) montre une grande stabilité des systèmes : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$. Le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$ a donné des verres de bonne qualité ainsi qu'une grande stabilité, ce qui nous a incité à choisir ce système pour une étude approfondie dans le chapitre suivant.

II. 8 Bibliographies.

1. R.A.F.El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data 2002, Boca Raton: CRC Press.
2. M. Nalin, M.P., J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, TE Antimony oxide based glasses. J. Non. Cryst. Solids., 2001. 284: p. 110-116.
3. B. V. Raghavaiah, P.Y.R., N. Veeraiah, Thermoluminescence studies on $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3\text{-As}_2\text{O}_3$ glasses doped with iron ions. Optical. Mater., 2007. 29: p. 566-572.
4. M.Legouera, P.K., M. Poulain, Glass formation in the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnBr}_2$ binary system. J. Chem. Phys. Solids, 2004. 65: p. 901-906.
5. K. Muruganandam, M.S., Phys. Chem. Glasses, 1999. 40: p. 287.
6. V. Sudarsan, S.K.K., J. Non-Cryst. Solids, 2001. 286: p. 99.
7. R.P. Tandon, S.H., Phys. Stat. Sol.(a), 2001. 185: p. 453.
8. H.H. Qiu, H.M., H. Sakata, T. Hirayama, J. Ceram. Soc. Jpn, 1995. 103: p. 32.
9. K. Nageswara Rao, N.V., Ind. J. Phys., 2000. 74A: p. 37.
10. M.R. Reddy, S.B.R., N. Veeraiah, J. Phys. Chem. Solids, 2000. 61: p. 1567.
11. B.V. Raghavaiah, N.V., The role of As_2O_3 on the stability and some physical properties of $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ glasses. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. 65: p. 1153-1164.
12. G. Srinivasarao, N.V., J. Alloy Compounds, 2001. 327: p. 52.
13. G. Srinivasarao, N.V., J. Phys. Chem. Solids, 2001. 63: p. 705.

14. Nalin M, P.M., Ribeiro JL, Messaddeq Y, Antimony oxide based glasses. *J Non-Cryst Solids.*, 2001. 284: p. 110-116.
15. Poirier G, P.M., Poulain M., Copper and lead halogenoantimoniate glasses. *J Non-Cryst Solids.*, 2001. 284: p. 117.
16. Fargin E, B.A., Cardinal T, Le Flem G, Ducasse L, Canioni L, et al., Optical non-linearity in oxide glasses. *J Non-Cryst Solids.*, 1996. 203: p. 96-101.
17. Little Flower G, S.B.G., Krishna Mohan N, Veeraiah N. Machida, H. Eckert, The structural role of tungsten ions in PbO–Sb₂O₃–As₂O₃ glass-system by means of spectroscopic investigations. *Mater Chem Phys.*, 2006. 100: p. 211.
18. Terashima K, H.T., Uchino T, Yoko T., Structure and nonlinear optical properties of Sb₂O₃-B₂O₃ binary glasses. *J Ceram Soc Jpn.*, 1996. 104: p. 1008.
19. A., W., Structural inorganic chemistry. Oxford: Clarendon Press ed1975. 88.
20. Cotton FA, W.G., Murillo CA, Bochmann M., Advanced inorganic chemistry. New York: Wiley ed1999.
21. Sabadel JC, A.P., Cachau-Herreillat D, Baldeck P, Doclot O, Ibanez A, et al., Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: TeO₂–BaO–TiO₂. *J Solid State Chem.*, 1997. 132: p. 411.
22. Jeong-Ryeol Kim, G.-K.C., Dong Kyun Yim, Jong-Sung Park, Kug Sun Hong, J. Electroceram., 2006. 17: p. 65.
23. Hussain, Z., *J. Electron. Mater.*, 2002. 31: p. 615.
24. O. Cozar, D.A.M., I. Ardelean, *J Non-Cryst Solids.*, 2008. 354: p. 1032.
25. S. Bala Murali Krishna, A.R.B., Rajya Sree. Ch, D. Krishna Rao, Influence of molybdenum ions on the structure of ZnO–As₂O₃–Sb₂O₃ glass system by means of spectroscopic and dielectric studies. *J Non-Cryst Solids.*, 2010. 356: p. 1754–1761.
26. Iordanova R, D.V., Klissurski D., Glass formation and structure of glasses in the V₂O₅–MoO₃–Bi₂O₃ system. *J Ceram Soc Jpn.*, 1994. 180: p. 58-65.
27. Klissurski D, P.Y., Abadjeva N., Multicomponent oxide catalysts for the oxidation of methanol to formaldehyde. *Appl Catal.*, 1991. 77: p. 55-66.
28. Syam Prasad P, R.B., Balaji Rao R, Laxmikanth C, Veeraiah N., Dielectric dispersion in the PbO–MoO₃–B₂O₃ glass system. *Solid State Commun.*, 2004. 132: p. 235.

29. Saddeek, K.A.A.Æ.A.D.Æ.Y.B., Effect of MoO₃ additions on the thermal stability and crystallization kinetics of PbO–Sb₂O₃–As₂O₃ glasses. *J Therm Anal Calorim.*, 2010. 100: p. 543–549.
30. Pal M, H.K., Sakata H, The dc electrical conductivity of semiconducting TeO₂-V₂O₅-MoO₃. *J Phys D Appl Phys.*, 2001. 34: p. 459.
31. El-Hofy M, H.I., Ionic conductivity in MoO₃-BaF₂-AgI-LiF glasses. *Phys Status Solidi A.*, 2000. 182: p. 697-707.
32. Shah KV, G.M., Aswal DK, Shrikhande VK, Gupta SK, Kothiyal GP, Effect of Na₂O/K₂O substitution on thermophysical properties of PbO based phosphate glasses. *J Therm Anal Calorim.*, 2007. 89: p. 153.
33. Jackson, S.E.G.a.D., *Appl. Catal.*, 1989. 48: p. 123-135.
34. S.E. Golunski, T.G.N.a.M.I.P., *Thermochim. Acta*, 1981. 51: p. 153-168.
35. C.A. Cody, L.D.a.R.K.D., *Inorg. Chem.*, 1979. 18(6): p. 1572-1576.
36. Zachariasen, W.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932. 54: p. 3841-3851.
37. Fenwick, E.J.R.a.F., *J. Am. Ceram Soc.*, 1928. 50: p. 2125-2147.
38. W.B. White, F.D.a.R.R., *Z. Krist.*, 1967. 125: p. 450-458.
39. Y.K. Agrawal, A.L.S.a.A.B.B., *J. Therm. Anal.*, 1975. 7: p. 635-641.
40. S.A. Jones, J.F.a.J.P., *Thermochim. Acta*, 1987. 114: p. 61-66.
41. Centers, P.W., *J Solid State Chem.*, 1988. 72: p. 303-308.
42. Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, Second Edition ed1993.
43. Ren, F.J.B.a.X., *J. Mater. Sci.*, 2004. 39: p. 1179-1183.
44. Soltani Toufik M., 2005, thèse de l'universite de Biskra.

III.1 Introduction.

La gamme de compositions des verres d'oxydes a été élargie par l'exploration de systèmes à anions mixtes, par exemple les oxynitrides [1], oxysulfures [2-4] et oxyhalogénures [5-9]. Ce dernier groupe comprend les fluorophosphates [10, 11], mais l'incorporation d'halogénures dans les silicates pose problème parce que les halogénures de silicium SiX_4 sont volatils. La plupart des recherches sur les verres d'oxyhalogénures sont basées des oxydes de métaux lourds [12-15] qui conduisent à des températures de liquidus plus basses. Cela inclut V_2O_5 , Ga_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , TeO_2 et Sb_2O_3 .

Une contribution importante et pionnière a été apportée par Dubois, Portier et al.[5] qui ont décrit des verres oxyhalogénés à base dans les systèmes binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$ (avec R = cation monovalent ou divalent, X = F, Cl, Br, ou I). Parmi eux, les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$ apparaissent particulièrement représentatifs des verres d'antimoine oxyhalogénés [16-18]. Des travaux supplémentaires ont été mis en œuvre dans des systèmes multicomposants, associant PbCl_2 et d'autres chlorures en combinaison avec l'oxyde d'antimoine [6, 8, 19].

Les trioxydes de tungstène et de molybdène, WO_3 et MoO_3 , sont également connus pour présenter une certaine capacité à former du verre dans des systèmes multicomposants [9, 14, 20-22]. La structure des verres correspondants est basée sur des tétraèdres MO_4 et aussi des octaèdres MO_6 dans le domaine de composition riche en trioxydes [23]. On a signalé des verres d'oxydes lourds (Heavy Metal Oxide Glasses : HMOG) qui combinent TeO_2 et MoO_3 comme progéniteurs de verre [24]. Les HMOG ont un grand indice de réfraction et des propriétés optiques non linéaires importantes [25, 26].

La présente étude est basée sur l'association $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ avec PbCl_2 comme troisième composant. L'influence de la composition sur les propriétés thermiques, physiques et optiques est étudiée suivant un paramètre de composition, à savoir la variation de la concentration en oxyde de molybdène ou en chlorure de plomb.

III.2 Le molybdène dans les verres de molybdate.

Dans les verres de molybdate, qui sont des verres non traditionnels dans lesquels l'oxyde de molybdène est le composant majeur, l'environnement du molybdène est différent de celui observé dans les verres silicatés ou borosilicatés. En effet, dans ce cas, le molybdène devient formateur de réseau, c'est-à-dire qu'il contribue à former l'ossature de la structure du

réseau vitreux. Cependant, à la différence de SiO_2 et B_2O_3 par exemple, l'oxyde de molybdène est un oxyde formateur conditionnel à savoir qu'il a besoin de la présence d'autres éléments pour réussir à former un verre. Par exemple, des verres de molybdate ont été obtenus en introduisant un autre oxyde formateur de réseau, tel que P_2O_5 [27]. Ces verres de type $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ont été synthétisés pour la première fois en 1955 par Shulz et al.[28] puis par Baynton et al.[29]. La concentration en oxyde de molybdène peut atteindre dans ce cas jusqu'à 80 % molaires (donc une concentration beaucoup plus élevée que dans les verres silicatés).

Par la suite, d'autres verres de molybdate ont été synthétisés en remplaçant le phosphore par un autre élément formateur de réseau comme le tellure ou le bore, et/ou en introduisant d'autres éléments dans la structure du réseau vitreux comme des oxydes alcalins (Na_2O , K_2O , Li_2O), des métaux de transition (Cu_2O , $\text{Fe}_2\text{O}_3\dots$) ou encore des terres rares [69,72-77]13. La structure de ces verres a été étudiée par différentes techniques telles que les spectroscopies infrarouges, Raman, RPE ou RMN. Il a ainsi été établi que les verres de molybdate sont constitués principalement d'octaèdres MoO_6 reliés entre eux par les sommets, et que l'introduction d'autres éléments comme des modificateurs de réseau a pour conséquence la rupture de liaisons Mo-O-Mo, créant ainsi des nouvelles unités structurales comme des tétraèdres MoO_4 ou encore des dimères Mo_2O_7 [27]. En ce qui concerne l'ajout de terres rares (TR) dans des verres de type $\text{MoO}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ (avec 90 % molaires en MoO_3), certains auteurs comme Aleksandrov et al. ont montré que des transformations d'entités MoO_6 en entités MoO_4 avaient lieu, avec la création de liaisons de type Mo-O-Nd [30, 31]. Dans l'ensemble des résultats reportés dans la littérature sur les verres de molybdates, les auteurs affirment que la formation de ces tétraèdres MoO_4 , au détriment des octaèdres MoO_6 , aurait tendance à détériorer l'aptitude à la formation vitreuse [27].

Dans le cas des verres aluminoborosilicatés, ce type de structure avec des octaèdres MoO_6 servant d'ossature au réseau vitreux n'est pas du tout observé (présence uniquement de tétraèdres MoO_4 [32-38]). Cependant, il nous a semblé intéressant de noter, pour la suite de notre étude (portant sur des verres contenant des teneurs élevées à la fois en MoO_3 et en TR_2O_3), que ce type de verre riche en MoO_3 existe, et en particulier des verres $\text{MoO}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ où des liaisons Mo-O-Ln sont possibles [39].

III.3 Système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$.

Un nouveau système vitreux a été exploré : $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$. Les limites de la zone vitreuse apparaissent dans la Figure 1.

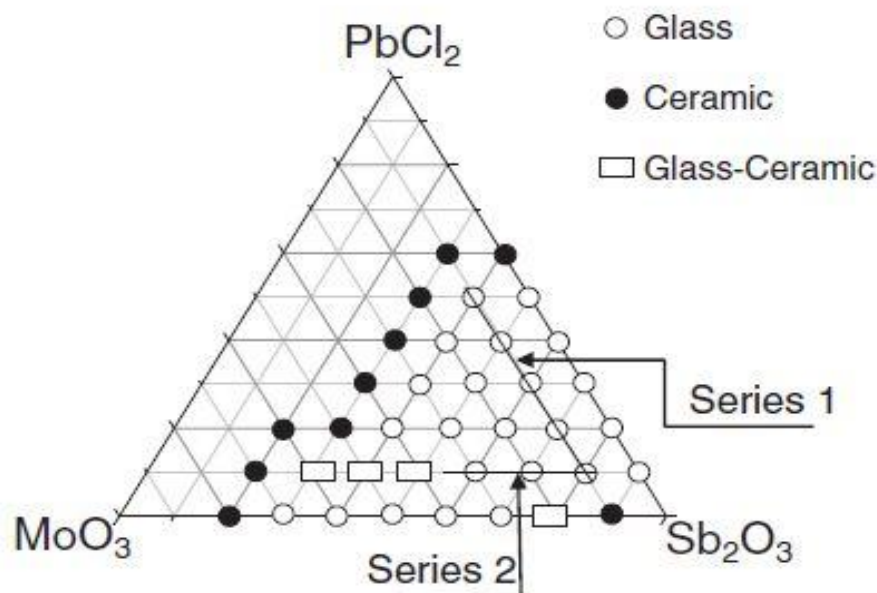


Figure 1. Zone vitreuse du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$

Des expériences systématiques ont été effectuées, et la nature vitreuse des échantillons a été évaluée par inspection visuelle. Une vitesse de refroidissement plus rapide doit être appliquée pour les compositions à la limite de la zone, tandis que des échantillons plus épais peuvent être obtenus par un refroidissement plus lent dans la majeure partie du domaine vitreux. Les échantillons de verre sont stables à l'atmosphère ambiante et peuvent être polis au papier abrasif en milieu aqueux. Notons que l'oxyde d'antimoine forme des verres binaires aussi bien avec du chlorure de plomb qu'avec le trioxyde de molybdène.

Afin d'explorer méthodiquement notre système, nous avons préparé deux séries de verres suivant les formulations suivantes :

- Série 1, référencée SPM, $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{PbCl}_2\text{-}10\text{MoO}_3$ ($10 \leq x \leq 50$).
- Série 2, référencée SMP, $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$ ($10 \leq x \leq 35$).

La nomenclature et les compositions des échantillons étudiés de ces séries sont indiqués dans le tableau 1.

verre		Sb_2O_3	PbCl_2	MoO_3
Série 1	SPM801010	80	10	10
	SPM 702010	70	20	10
	SPM 603010	60	30	10
	SPM 504010	50	40	10
	SPM 405010	40	50	10
verre		Sb_2O_3	MoO_3	PbCl_2
Série 2	SMP751510	75	15	10
	SMP702010	70	20	10
	SMP652510	65	25	10
	SMP603010	60	30	10
	SMP553510	55	35	10

Tableau 1. Compositions des échantillons étudiés.

III.4 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.

La composition chimique des échantillons a été vérifiée par microscopie électronique à balayage –MEB- couplée à une analyse de rayons X réalisée avec un détecteur à dispersion d'énergie –EDS-.

La microanalyse chimique par EDAX a été réalisée par l'équipe du C.M.E.B.A (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro Analyse) à l'Université de Rennes 1. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 fonctionnant sous 35 kV avec une résolution maximale de 5 nm et qui peut être couplé à un microanalyseur X KEVEX série Delta. Les échantillons de verres ont été rendus conducteurs par un dépôt de carbone. Plusieurs séries de mesures ont été effectuées pour chaque échantillon et à différentes localisations.

Les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau 2, anions et cations sont considérés séparément.

Il ya un accord global entre les concentrations nominales et analysées (Figure 2, Figure 3), même si la teneur en antimoine est légèrement plus faible que prévu (Figure 2). Cela suggère que certaines pertes se produisent pendant le traitement, peut-être sous forme de vapeurs de Sb_2O_5 et SbCl_3 .

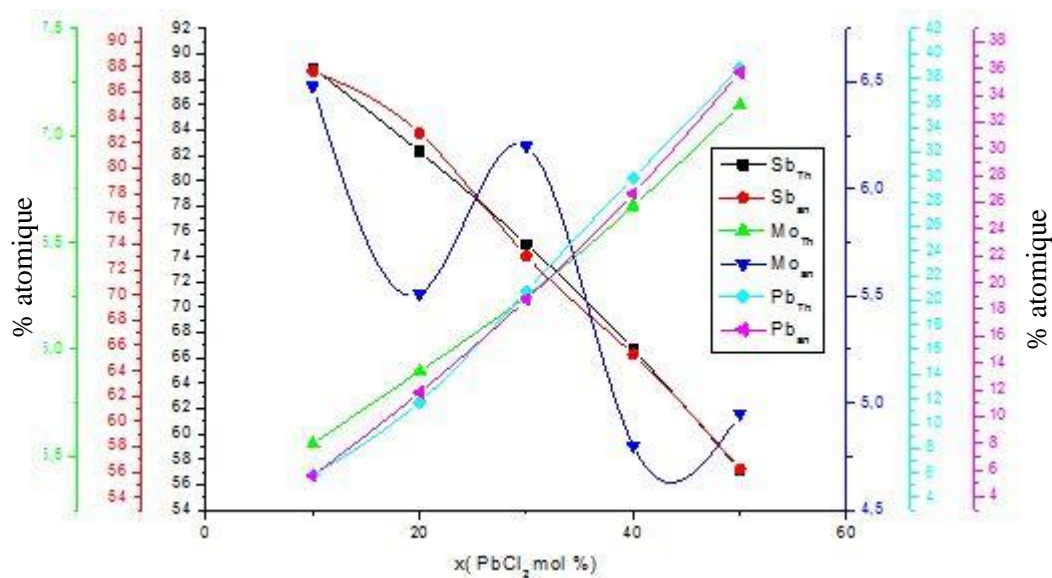


Figure 2. Concentrations cationiques nominales et analysées.

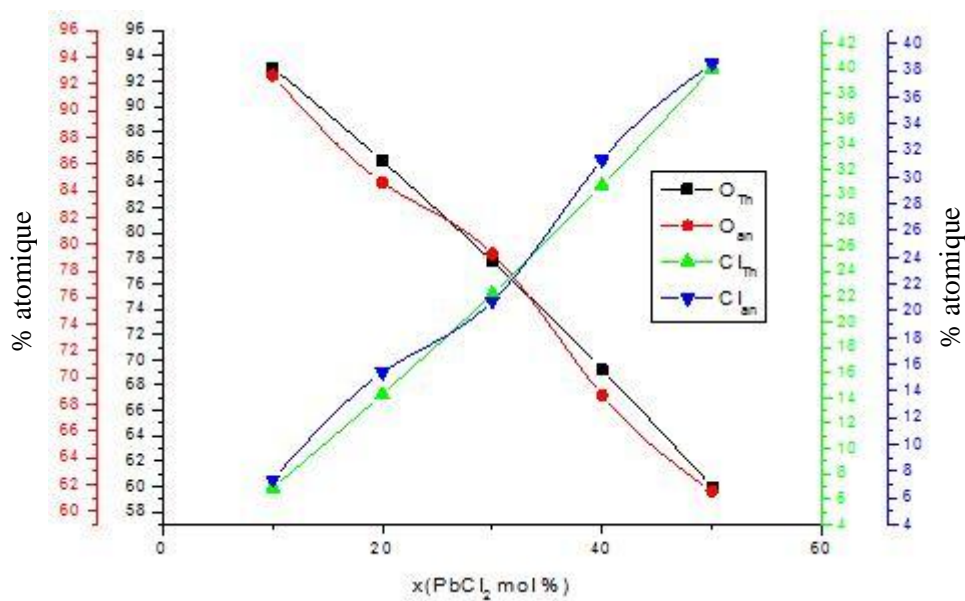
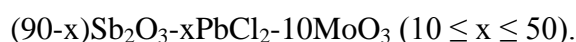


Figure 3. Concentrations anioniques nominales et analysées.

Série 1	Glass	Composition nominale					Composition analysée					
		Cation%			Anion%		Cation%				Anion%	
		Sb	Pb	Mo	O	Cl	Sb	Pb	Mo	Si	O	Cl
	SPM801010	88,88	5,56	5,56	93,1	6,9	87,6	5,9	6,5	0,57	92,6	7,4
	SPM702010	82,3	11,8	5,9	85,7	14,3	82,7	11,8	5,5	0,81	84,6	15,4
	SPM603010	75	18,75	6,25	77,78	22,22	73,1	20,7	6,2	1,06	79,3	20,7
	SPM504010	66,67	26,66	6,67	69,23	30,77	65,3	29,9	4,8	0,48	68,7	31,3
	SPM405010	57,14	35,72	7,14	60	40	56,25	38,8	4,95	0,36	61,5	38,5

Tableau 2. Composition des échantillons nominaux et analysés de la série 1



On note que la teneur en molybdène est plus petite que la valeur théorique lorsque la concentration en plomb est importante (>40 mol% PbCl_2). On peut supposer que la concentration élevée de chlorure dans la fusion favorise la formation des oxychlorures de molybdène volatils.

Le Silicium résiduel (SiO_2) découle de la contamination du creuset ; il reste généralement en dessous du seuil de 1% en mole.

III.5 Analyse thermique.

Les températures caractéristiques des échantillons (la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_c et la température de pic de cristallisation T_p) ont été mesurées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) ; son principe a été exposé dans le chapitre précédent I. Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (TA Instruments) entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de montée en température de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère neutre d'hélium. L'incertitude absolue sur la mesure est estimée à moins de $\pm 2^\circ\text{C}$. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduits dans une capsule en aluminium qui sera scellée pour éviter toute contamination de la cellule du calorimètre par un dégagement gazeux.

Les températures caractéristiques des échantillons de verre ont été mesurées pour les deux séries. Ils apparaissent dans les tableaux 3 et 4 qui indiquent également la gamme de stabilité

thermique $T_x\text{-}T_g$. Ce facteur est supérieur à 100°C dans tous les cas. En plus des valeurs numériques, les courbes de DSC fournissent informations sur la stabilité vis à vis de la dévitrification. Les pics exothermiques étroits indiquent généralement une grande vitesse cinétique de cristallisation, tandis que les exothermes larges sont corrélés avec un taux de cristallisation lent.

Verre N°		Sb_2O_3	MoO_3	PbCl_2	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	$T_x\text{-}T_g$
Série 1	SMP801010	80	10	10	282	394	433	113
	SMP751510	75	15	10	281	399	436	114
	SMP702010	70	20	10	280	396	420	116
	SMP 652510	65	25	10	278	412	454	134
	SMP 603010	60	30	10	275	405	448	130
	SMP 553510	55	35	10	274	398	435	124

Tableau3. Températures Caractéristiques de la série 1, $(90\text{-}x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{PbCl}_2\text{-}10\text{MoO}_3$ ($10 \leq x \leq 50$).

Glass N°		Sb_2O_3	PbCl_2	MoO_3	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	$T_x\text{-}T_g$
Série 2	SMP801010	80	10	10	282	394	433	113
	SPM 702010	70	20	10	280	394	433	114
	SPM 603010	60	30	10	287	428	494	140
	SPM 504010	50	40	10	281	430	495	148
	SPM 405010	40	50	10	275	435	458	160

Tableau 4. Températures caractéristiques des verres de la série 2 : $(90\text{-}x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$ ($10 \leq x \leq 35$).

Les courbes DSC de verres des séries 1 et 2 apparaissent dans les Figure4 et Figure5. Ces dernières, suggèrent que les verres sont très stables dans la mesure où le pic de cristallisation est à peine visible à la vitesse de chauffage de 20 K / min.

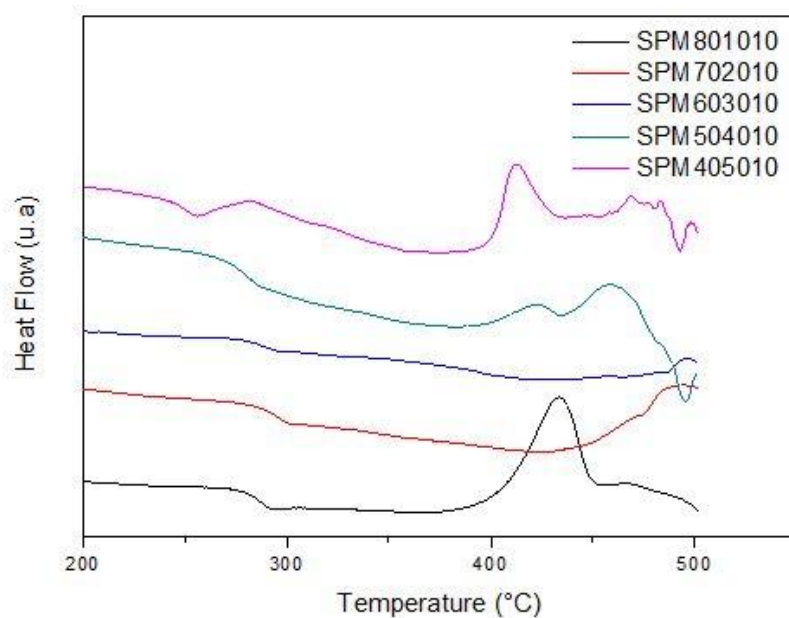


Figure4. Courbes d'analyse thermique de la serie1, $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{PbCl}_2\text{-}10\text{MoO}_3$ ($10 \leq x \leq 50$).

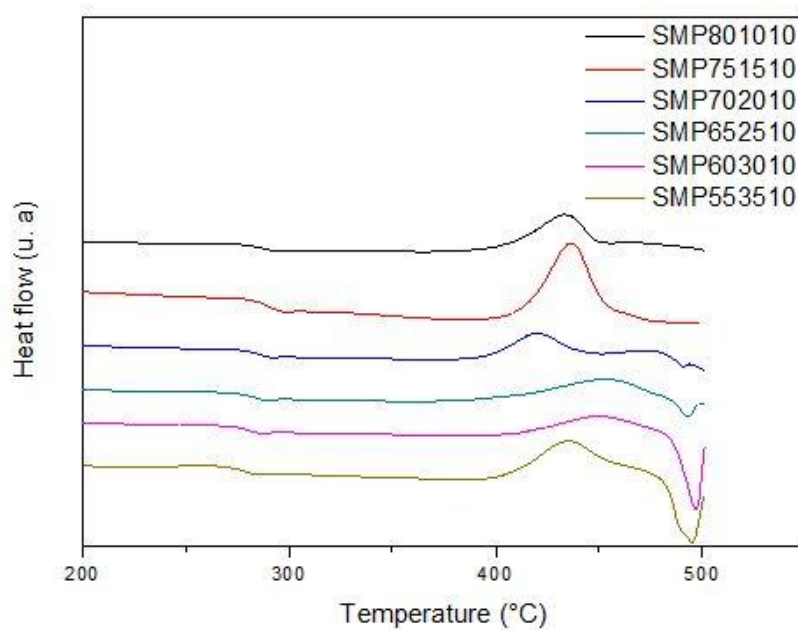


Figure5. Courbes d'analyse thermique de la serie2, $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$ ($10 \leq x \leq 35$).

III.6 Densité.

La densité des différents échantillons a été mesurée, à température ambiante, dans de l'eau distillée, en utilisant le principe de la poussée d'Archimède : "Tout volume immergé dans un liquide subit une poussée verticale ascendante égale au poids du volume d'eau déplacé". La détermination de la densité est réalisée par pesée de l'échantillon dans l'air puis dans l'eau distillée. La densité est obtenue grâce à la formule suivante :

$$d = \frac{m_a \times \rho_l}{m_a - m_l}$$

Avec m_a = masse de l'échantillon respectivement dans l'air et l'eau

m_l = masse de l'échantillon dans l'eau

ρ_l = densité de l'eau distillée

L'incertitude faite lors de ces mesures est estimée à $\pm 0,02\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

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

La densité a été mesurée pour les deux séries de verres, ce qui rend possible d'évaluer l'influence de la composition. Comme on pouvait s'y attendre, la densité augmente avec la concentration en plomb, et diminue au fur et à mesure que l'oxyde de molybdène substitue l'oxyde d'antimoine. Ceci apparaît clairement dans la Figure 6 et la Figure 7. Dans la série 1, la densité n'augmente pas linéairement par rapport à la teneur en plomb, alors que le volume molaire suit une pente linéaire.

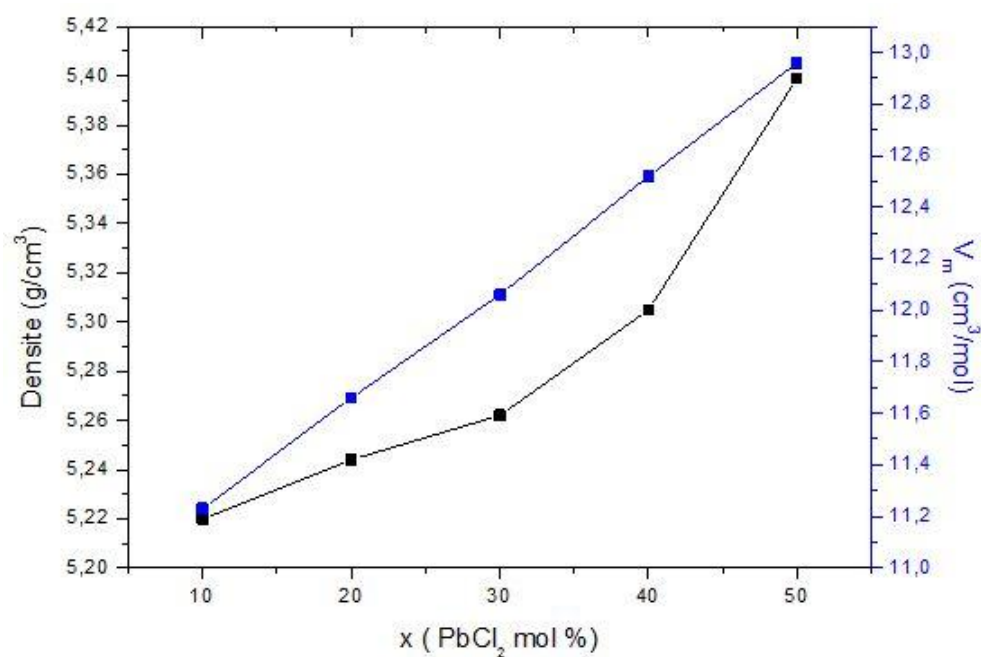


Figure 6. Variation de la densité et du volume molaire des verres de la série 1.

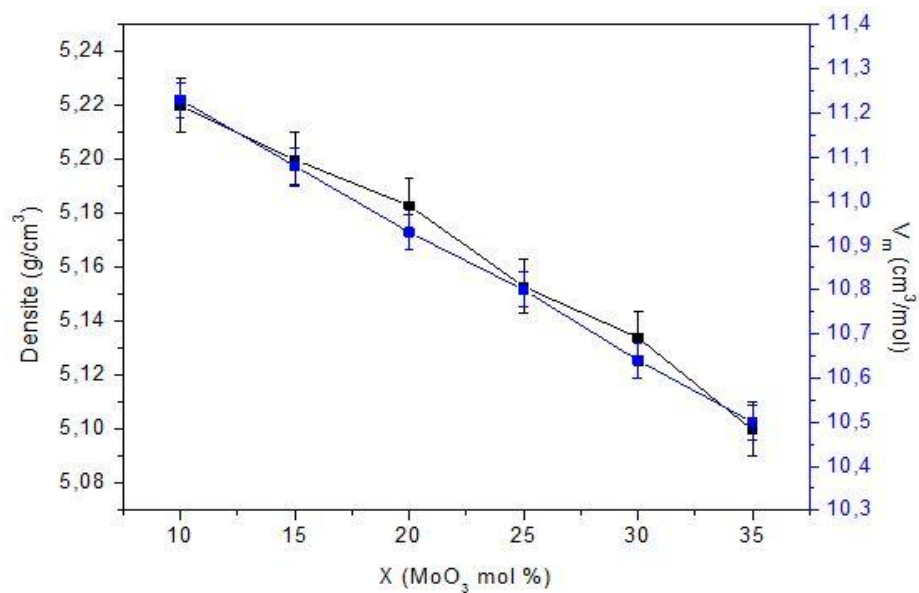


Figure 7. Variation de la densité et du volume molaire des verres de la série 2.

III.7 Coefficient de dilatation thermique.

Ce coefficient de dilatation est déterminé par analyse thermomécanique, à l'aide d'un appareil TMA2940 (TA Instruments) mesurant la variation de dimension d'un échantillon, sous une contrainte négligeable, en fonction de la température ou du temps. La loi de chauffe régissant la montée en température de l'échantillon est de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à une température $T_g - 20^\circ\text{C}$, sous atmosphère inerte. Le calcul du coefficient de dilatation « α » est calculé dans l'intervalle $100\text{-}250^\circ\text{C}$.

Il est à noter que les échantillons doivent avoir deux faces parfaitement parallèles et bien polies d'une épaisseur comprise entre 4 et 6 mm.

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) est assez grand et augmente presque linéairement avec la teneur en plomb de 17 à $21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour les verres de la série 1. L'évolution de la dilatation thermique en fonction de la concentration en molybdène semble moins régulière: elle augmente de manière significative entre 10 et 15 mol% MoO_3 et diminue au-delà de cette valeur. Ces résultats sont présentés sur la Figure 8.

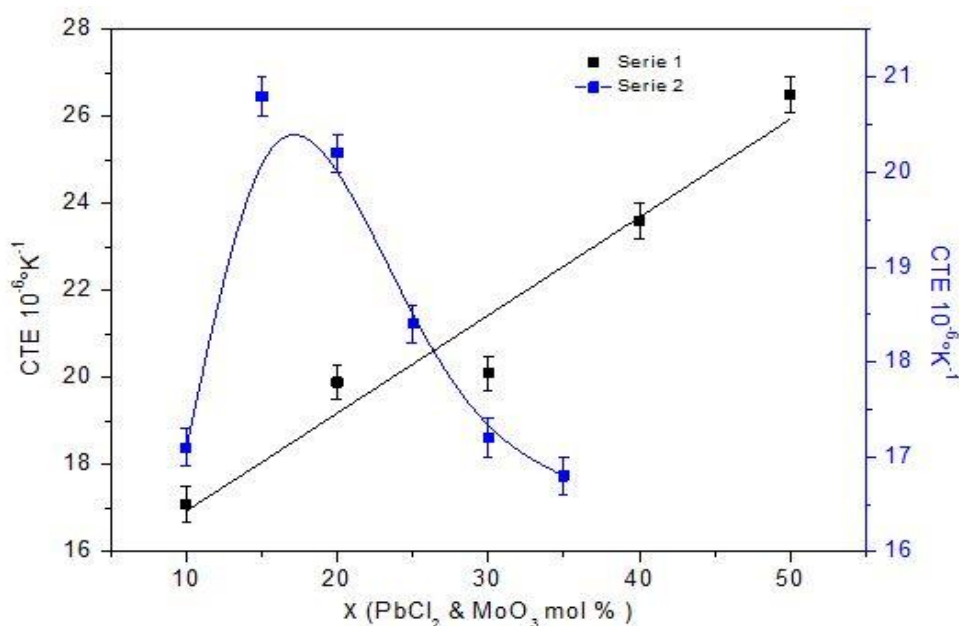


Figure 8. Evolution du coefficient de dilatation de la serie1 et 2.

III.8 Micro-dureté.

Les essais d'indentation ont été réalisés à l'aide d'un microduromètre Matsuzawa MXT 70. On applique une faible charge de 100 g pendant un temps de cinq secondes. Les dimensions de l'empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface. Une dizaine de mesures sont réalisées pour chaque échantillon, en moyennant les valeurs obtenues ; on accède alors à la dureté et la ténacité de chacun. L'incertitude de mesure ΔH_v est égale à 1%.

La microdureté Vickers a été mesurée pour les deux groupes d'échantillons, comme indiqué dans la Figure 9. La valeur de départ pour le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{PbCl}_2\text{-}10\text{MoO}_3$ est de 244 N/mm^2 et diminue avec la concentration de l'antimoine. Alors que l'évolution est monotone pour la substitution $\text{PbCl}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, il descend de 244 à 198 N/mm^2 entre 10 et 15% mol MoO_3 et garde une valeur presque constante d'environ 180 N/mm^2 pour des concentrations de MoO_3 supérieures.

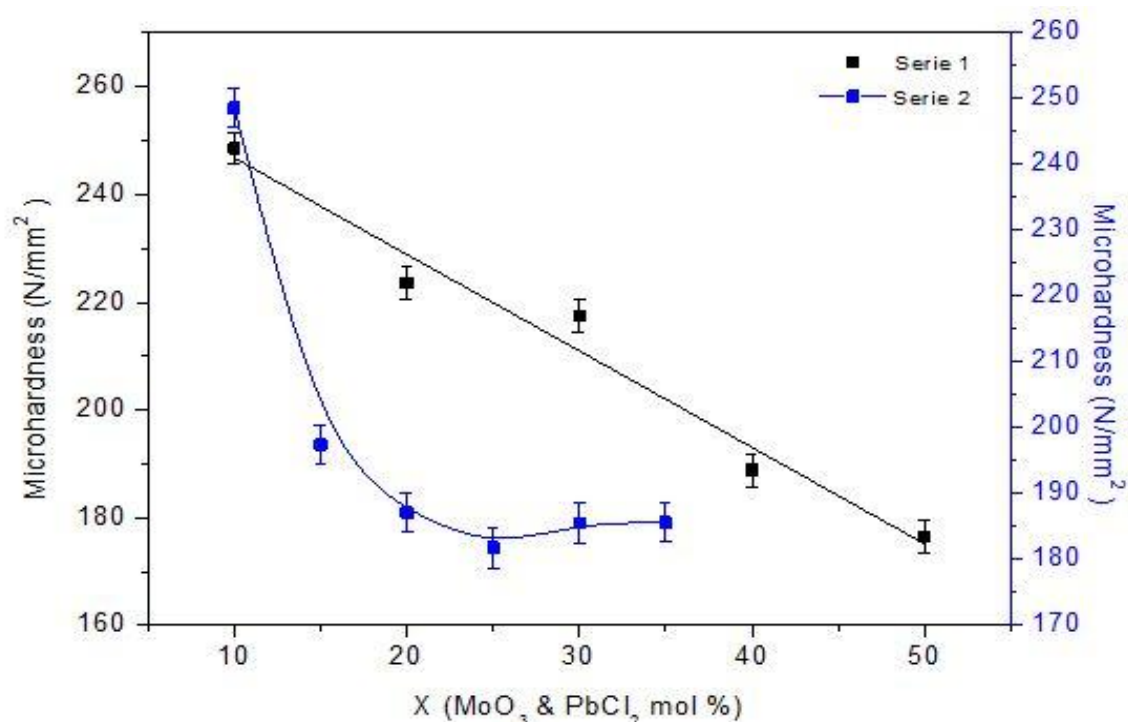


Figure 9. Evolution de la micro-dureté de la serie1 et 2.

III.9 Module élastique.

Les mesures du module d'Young « E » (constante résultant du rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte), du module de cisaillement « G » (matrice de coefficients qui relie à aire variable, une contrainte tangentielle appliquée à une monocouche à la déformation correspondante) et du coefficient de Poisson « ν » (qui caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué) sont réalisées par échographie ultrasonore en utilisant la méthode pulse-écho. La technique est basée sur un essai non destructif ; la propagation d'ondes longitudinales (ondes de traction- compression) et transversales (ondes de cisaillement) est mesurée dans le matériau. Une onde est générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique ; elle se propage dans le verre et est réfléchiée sur la face opposée de l'échantillon en suivant les lois de Snell-Descartes. La présence de liaisons élastiques 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. L'intervalle de temps entre deux échos successifs est mesuré et nous permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales et transversales [40].

Les résultats obtenus pour les series 1 et 2 sont mentionnés dans les tableaux 5 et 6. Leur évolution en fonction de la composition est illustrée par la Figure 10 et la Figure 11. La tendance générale est que tous les modules augmentent plutôt avec l'incorporation de molybdène tandis que « E » et « G » diminuent.

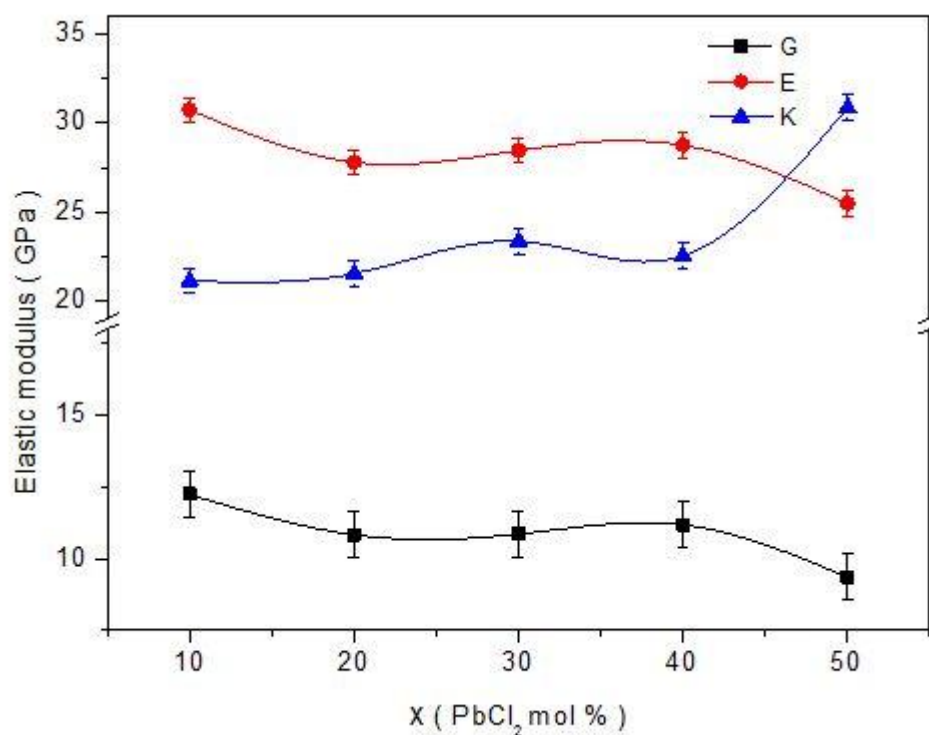


Figure 10. Evolution des modules élastique en fonction de la composition de la série 1

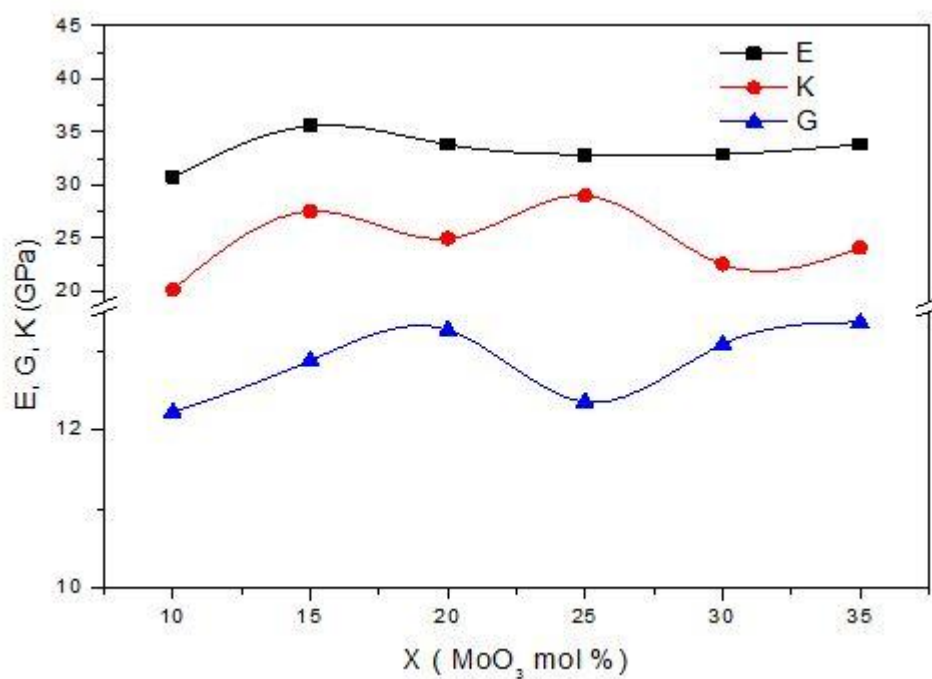


Figure 11. Evolution des modules élastiques en fonction de la composition de la série 2.

Acronyme	PbCl ₂ %	d g/cm ³	V _L m/s	V _T m/s	G, GPa	E, GPa	ν
SPM801010	10	5,057	2665	1528	11.8	30.7	0.255
SPM 702010	20	5,159	2645	1492	11.5	29.2	0.266
SPM 603010	30	5,257	2751	1436	11,1	28.4	0,268
SPM 504010	40	5,298	2576	1430	10.8	27.6	0.277
SPM 405010	50	5,357	5218	1380	10.1	25.4	0,299

Tableau 5. Valeurs des modules élastiques dans la série 1.

Acronyme	PbCl ₂ %	d g/cm ³	V _L m/s	V _T m/s	G, GPa	E, GPa	ν
SMP801010	10	5,057	2665	1528	11.8	30.7	0.255
SMP751510	15	5,216	3576	1572	12,8	35,5	0,38
SMP702010	20	5,209	2862	1595	13,3	33,8	0,274
SMP652510	25	5,188	3057	1543	12,3	32,8	0,329
SMP603010	30	5,125	2793	1597	13,1	32,9	0,256
SMP553510	35	5,092	2869	1619	13,3	33,8	0,266

Tableau 6. Valeurs des modules élastiques dans la série 2.

III.10 Domaine de transparence.

La fenêtre de transmission optique (UV + visible + proche IR) constitue l'une des caractéristiques physiques déterminant les applications potentielles d'un verre. Cette fenêtre optique qui correspond à la sensibilité spectrale de l'œil humain, est due à ce que les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction correspondent à la coupure dans l'ultra violet alors que les vibrations propres des ions constituant du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge [41].

III.10.1 Transmission UV- visible.

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique dans la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande donc le verre n'est alors plus transparent [41].

Pour déterminer la valeur de cette énergie de band gap, il faut appliquer la formule suivante :

$$E = hc/\lambda$$

E : énergie de la radiation électromagnétique exprimée en joules.

h : constante de Planck ($h=6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

C : vitesse de la lumière dans le vide ($c= 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

λ : Longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètres.

Les mesures dans le domaine UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 5 de chez Varian opérant entre 200 nm et 3000 nm.

Dans les Figure 12 et Figure 13 sont représentées les spectres UV-visible des échantillons des séries 1 et 2 ; ils sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary avec une épaisseur qui varie entre 1.5 et 2 mm.

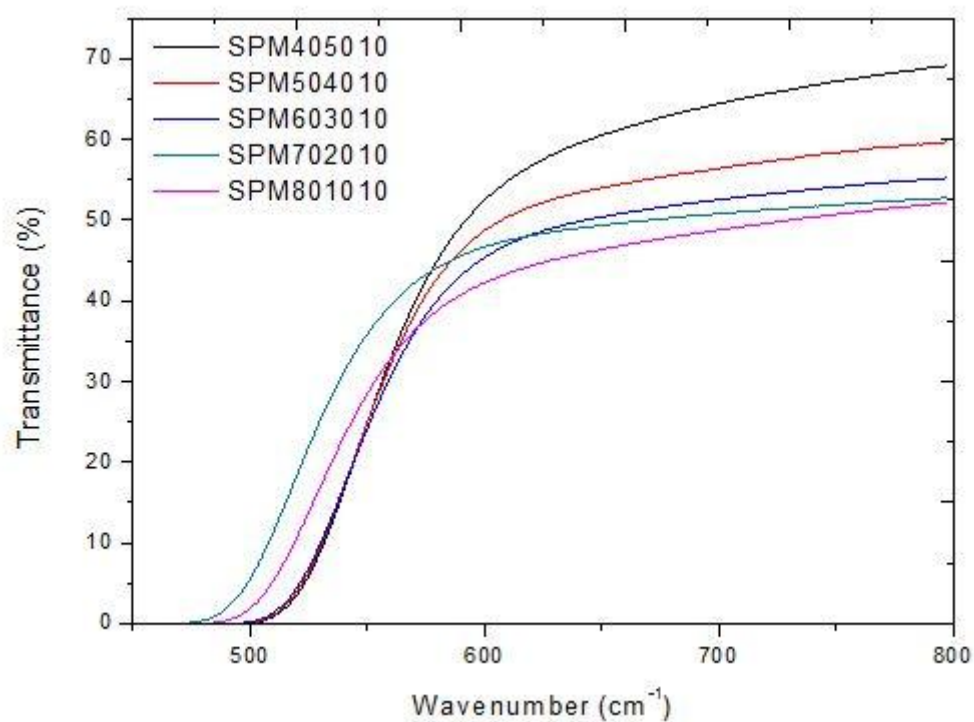


Figure 12. Spectre de transmission UV-visible des verres de la série 1.

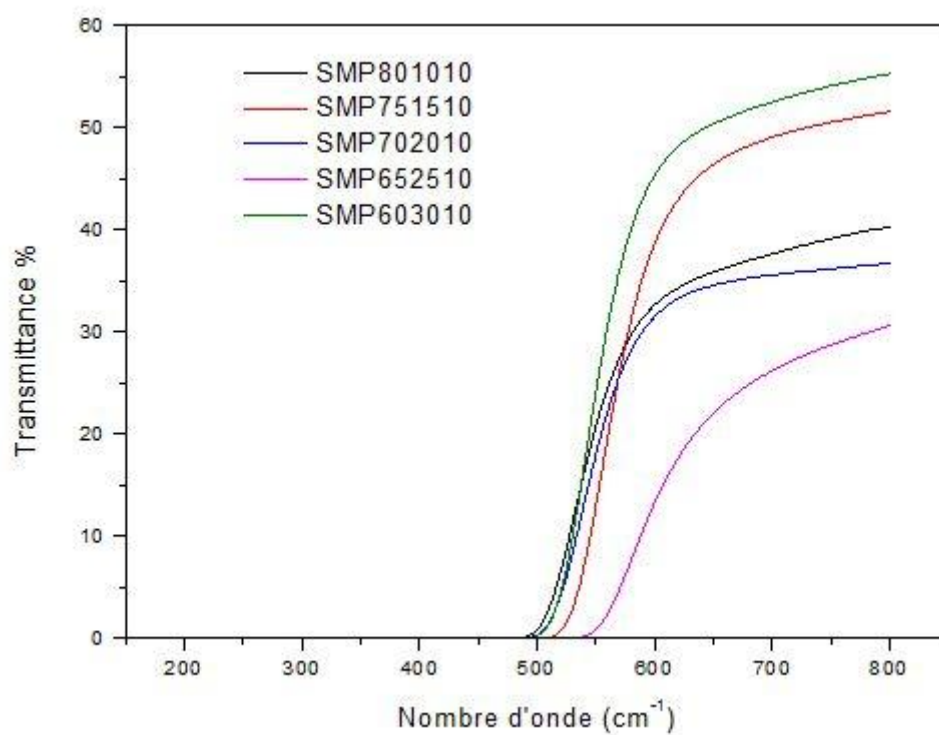


Figure 13. Spectre de transmission UV-visible des verres de la série 2.

Le niveau assez bas du maximum de transmission (environ 65%) est dû en grande partie à un indice de réfraction élevé ($n > 2$) qui provoque des pertes par réflexion.

La coloration des échantillons évolue de l'orange au noir suivant la concentration de MoO_3 . Les pertes augmentent avec l'augmentation de la teneur de MoO_3 . La frontière UV intrinsèque est liée au gap du matériau autrement dit à la séparation entre les bandes de conduction et de valence. Comme pour les autres propriétés optiques, le seuil de transmission UV est corrélé à la composition chimique. Evidemment, ce sont les éléments au gap le plus faible qui déterminent la transmission dans l'ultraviolet.

III.10.2 Transmission Infrarouge.

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Elle offre en effet un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques.

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibrations caractéristiques des groupements moléculaires du réseau vitreux. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques [42].

Quand une molécule reçoit un rayonnement électromagnétique de l'infrarouge, elle absorbe de l'énergie, par conséquent, les moments électriques dipolaires varient, d'où une augmentation de l'amplitude des vibrations de l'entité structurale. Un champ électromagnétique variant périodiquement est produit par ces vibrations ; il interagit avec la radiation électromagnétique de la fréquence qui est absorbée. L'absorption de la radiation infrarouge est comme toutes autres analyses techniques d'absorption, une analyse quantitative. Une molécule peut absorber certaines fréquences sélectionnées de radiation incidente. Nous avons deux types de vibrations : les vibrations de valence (axes de liaison entre atome) et les vibrations de déformation qui nous renseignent sur la nature des structures polyatomiques qui constituent le matériau.

La vibration d'une liaison dans un matériau présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde d'après l'expression :

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

Avec

C : vitesse de la lumière dans le vide.

μ : masse réduite des vibreurs (groupements atomiques concernés).

f: constante de force de la liaison.

La frontière d'absorption d'un matériau est repoussée vers les grandes longueurs d'onde s'il contient des métaux lourds avec des liaisons faibles à caractère ionique (f petit). Dans les verres, la limite de transmission infrarouge est appelée coupure multiphonon, ce qui exprime le fait qu'un photon peut être absorbé pour activer plusieurs vibreurs [41, 43].

Les mesures dans le domaine proche et moyen infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Vector 22 opérant entre 2 et 25 μm . Les mesures dans l'infrarouge sont illustrées dans les (Figure 14) et (Figure 15). Les spectres des deux séries présentent trois bandes d'absorption. Ces absorptions sont dues à des impuretés présentes dans la matrice vitreuse ; elles sont dites extrinsèques au matériau. L'une à 3,3 μm de forte intensité, la seconde à 4,3 μm et la troisième à 5,8 μm . La première bande (3,3 μm) est due aux vibrations de la liaison hydroxyle « OH » ; elle est liée à la contamination des produits de départ ainsi qu'aux conditions d'élaboration. La présence des chlorures qui ont une grande affinité pour l'eau impose un contrôle d'atmosphère particulièrement rigoureux. On a noté que l'intensité de cette bande diminue lorsque la concentration de l'oxyde de molybdène augmente (série 2), on remarque aussi sur la figure 14 que les bandes liées à la présence d'eau grandissent lorsque le verre s'enrichit en chlorures. La seconde bande (4,3 μm) est due au CO_2 qui provient de l'atmosphère. La dernière bande (5,8 μm) est due aux vibrations Si-O provenant de la contamination par le creuset en silice. Cette absorption parasite rend difficile la détermination de la coupure multiphonon dans notre cas.

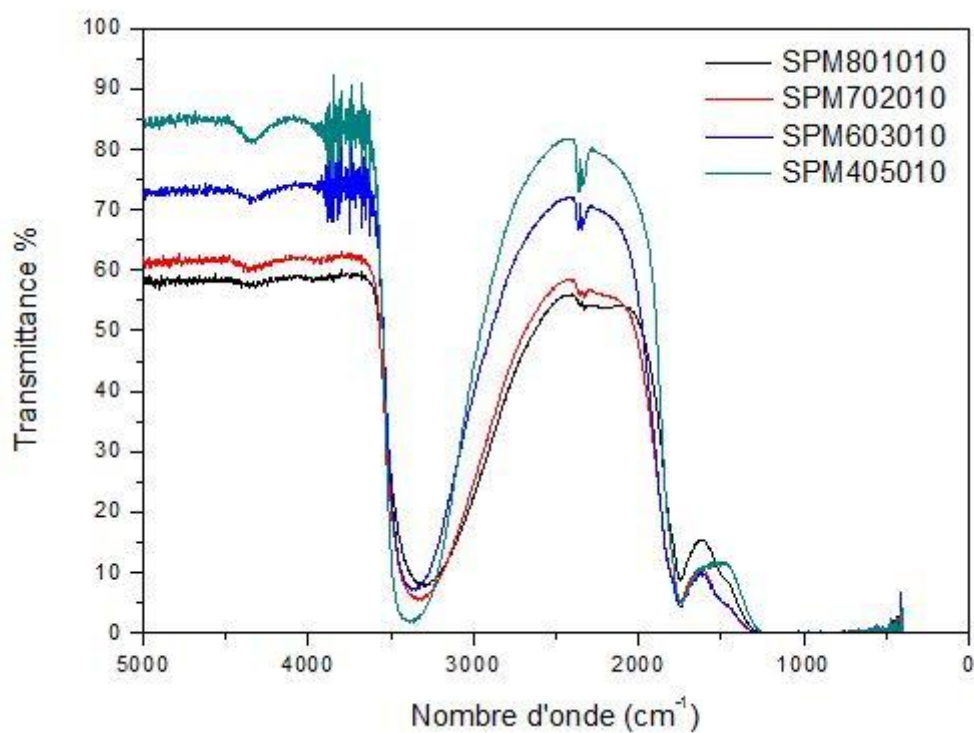


Figure 14. Spectre de transmission IR de la série 1

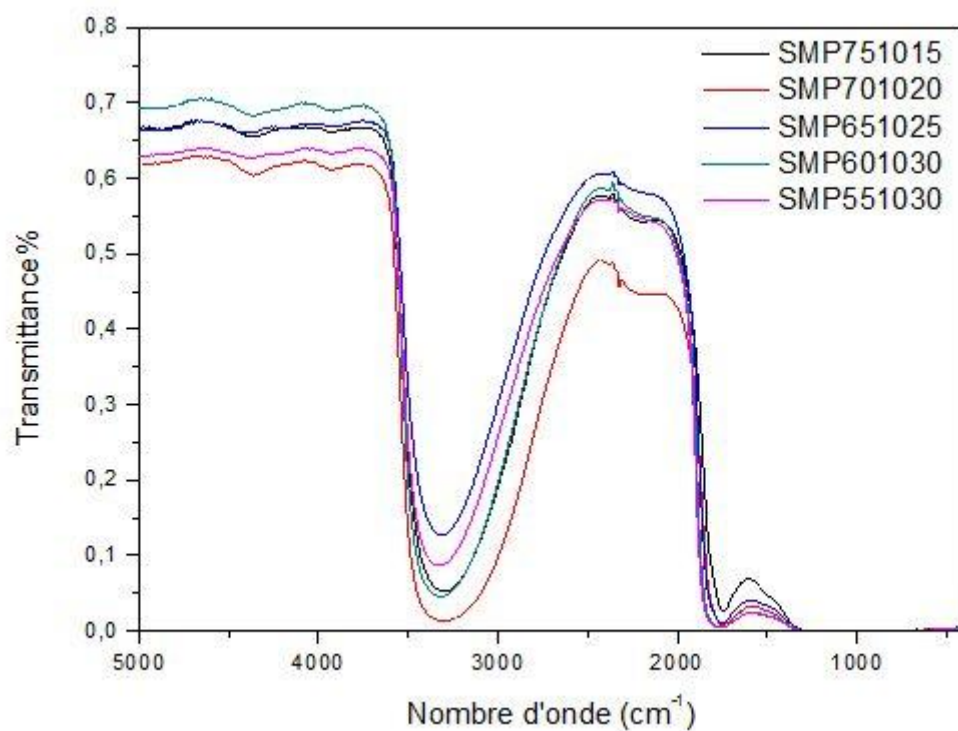


Figure 15. Spectre de transmission IR de la série 2

III.11 Indice de réfraction.

L'appareillage de mesure d'indice de réfraction est un Metricon 2010 qui nous offre plusieurs possibilités de mesure : indice des films minces ; mesure d'indice pour les échantillons épais ; et même évaluation de l'anisotropie d'indice. Pour la mesure d'échantillons liquides, une cellule permet de mettre le liquide en contact direct avec le prisme est disponible. La précision de mesure est de l'ordre de 10^{-4} .

La lumière laser doit être dirigée sur la base du prisme puis sera totalement réfléchi au niveau sa base. On se trouve dans les conditions de mesure de l'indice si l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique. L'intensité enregistrée par le détecteur chute brusquement en dessous de l'angle critique et la lumière commence à s'infiltrer dans le verre (figure 16). On obtient la valeur d'indice de réfraction du verre en question par l'équation (1) dont l'indice de prisme est connu :

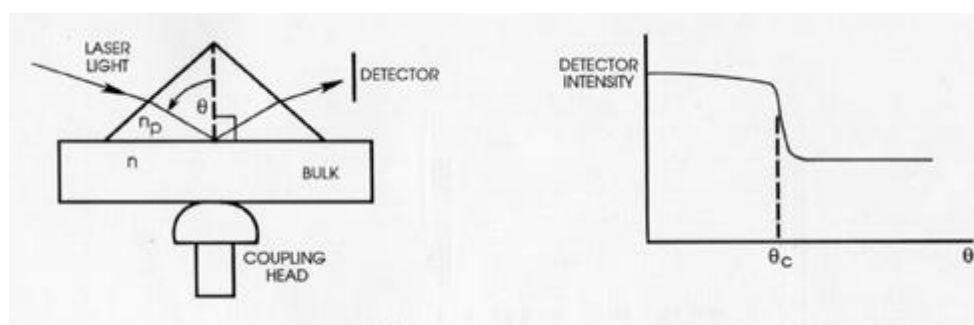


Figure 16. Principe de mesure de l'indice de réfraction.

La figure 17 représente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de Sb_2O_3 . A cause de la polarisabilité de la paire libre de l'antimoine et aussi de celle du plomb divalent, la lumière transmise interagit fortement avec le milieu matériel, ralentissant sa vitesse de propagation, d'où des valeurs d'indice supérieures à 2, ce qui confère à ces verres des qualités pour l'optique non linéaire.

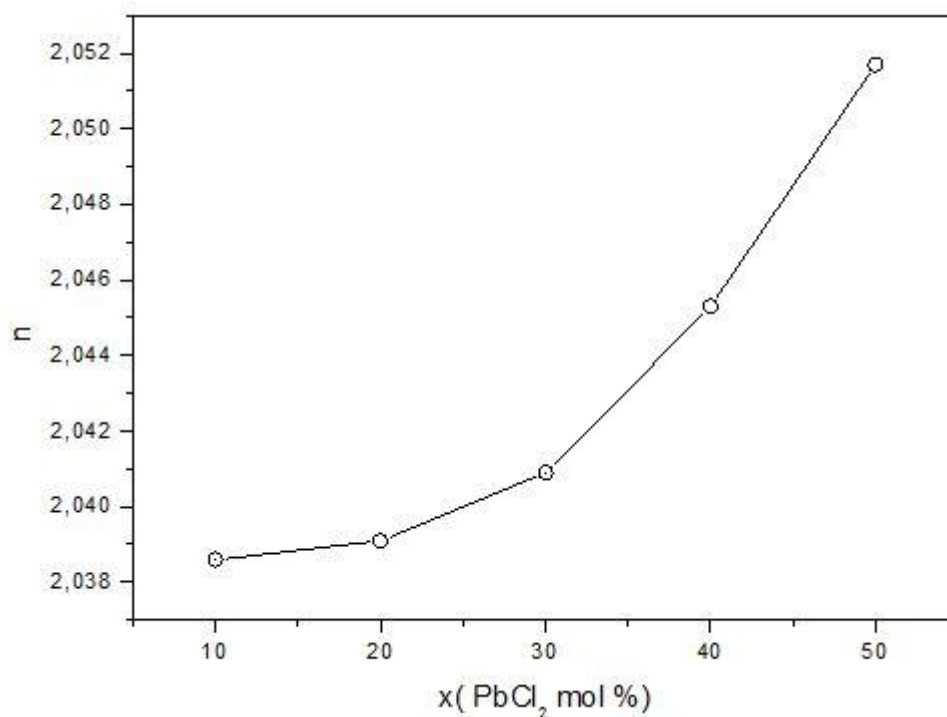


Figure 17. Indice de réfraction de la série 1.

III.12 Discussion.

Ces nouveaux verres sont fondés sur deux vitrificateurs différents et pourraient être étiquetés comme des verres molybdeno-antimonite. Alors qu'il a été rapporté que les halogénures de plomb montrent une certaine capacité de former un verre [14, 44, 45], nous supposons que PbCl_2 a une influence mineure dans le cas présent. La gamme de formation de verre a été explorée dans le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$ et les propriétés physiques ont été enregistrées à l'égard de la composition chimique.

La valeur de la température de transition vitreuse T_g est gouvernée non seulement par les paramètres chimiques tels que la force de liaison et la coordinance, mais aussi par l'arrangement structural des unités de base.

Comme le montre les tableaux 3 et 4, la substitution de Sb_2O_3 par MoO_3 ou PbCl_2 conduit à la diminution de la température de transition vitreuse. En vue de comprendre ce changement, on

peut tenir compte de deux facteurs, à savoir la température de fusion des composés purs et la force de liaison.

Les valeurs correspondantes sont indiquées dans le tableau 7. Par comparaison avec l'oxyde d'antimoine, le chlorure de plomb a une force de liaison plus petite et une température de fusion plus basse, et par conséquent, on pourrait s'attendre à une diminution de T_g . Ce n'est pas le cas pour le trioxyde de molybdène pour lequel la température de fusion et la force de liaison M-O sont plus grandes. Par conséquent, il faudrait supposer que la structure de verre est responsable de l'abaissement de la T_g . Une explication possible réside dans la coordinance du molybdène.

L'oxyde de molybdène « MoO_3 » cristallin est actuellement décrit comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres [46]. Cependant des tétraèdres de MoO_4 sont observés aussi bien dans les molybdates cristallins [46] et dans des verres d'oxyde [23]. Les verres d'antimonite sont basés sur des pyramides SbO_3 [16, 47].

Le remplacement d'une pyramide SbO_3 par un tétraèdre MoO_4 implique que deux sommets sont non partagés pour maintenir la formule chimique, selon le formalisme simple: $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SbO}_{3/2}$ et $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2\text{O}_{2/2}$. Ainsi, la substitution $\text{MoO}_3 / \text{Sb}_2\text{O}_3$ apporte un excès d'oxygène anionique qui, à son tour, augmente le nombre d'oxygènes non pontants dans le réseau vitreux.

Dans une série d'échantillon de verres dont la composition chimique est gouvernée par un paramètre unique, des mesures de densité montrent habituellement une évolution régulière et linéaire. C'est le cas pour la série 2, dans lequel MoO_3 substitue Sb_2O_3 , mais pas pour la série 1 à teneur variable en plomb (fig. 6). D'autre part, la courbe du volume molaire en fonction de la concentration de plomb demeure linéaire. Si une telle situation est rare, ce n'est pas un artefact. En effet, la densité « d » peut être exprimé comme le rapport entre la masse molaire « M » et le volume molaire « V »:

$$d = M / V$$

Si l'on suppose qu'à la fois M et V varient linéairement en fonction du paramètre x lié à la composition, on peut écrire :

$$M = ax + b \quad \text{et} \quad V = cx + e.$$

Finalement d est exprimé ainsi : $d = (ax + b) / (cx + e)$. Par conséquent, selon la gamme de variation et les valeurs respectives des constantes a , b , c , e , la courbe $d = f(x)$ apparaît quasi linéaire ou non. Avec la série plomb, le domaine de composition est élargi ($0,1 \leq x \leq 0,5$) et il y a une grande différence entre les volumes molaires de PbCl_2 et de Sb_2O_3 . Par conséquent, le graphe $d = f(x)$ ne correspond pas à une ligne droite.

Dans les verres de la série 1, la dilatation thermique augmente avec la concentration de chlorure de plomb (fig. 8). Cette évolution apparaît logique dans la mesure où la moyenne des forces de liaisons diminue, rendant le matériau plus sensible aux mouvements thermiques. Comme cela a déjà été signalé par Van Uitert [48], ceci est cohérent avec la diminution de la température de transition vitreuse.

Dans la série 2, le coefficient de dilatation thermique augmente brusquement entre 10 et 15 mol% MoO_3 , puis il diminue entre 20 et 35 mol% MoO_3 . Ce changement marqué dans l'expansion thermique suggère que la structure de verre change également dans le même temps. Des études structurales mises en œuvre sur des verres contenant MoO_3 montrent que l'oxyde de molybdène forme des anions MoO_4^{2-} isolés à de faibles concentrations tandis que des octaèdres MoO_6 sont observés dans de nouvelles unités structurales pour de fortes teneurs en MoO_3 [23]. Ces octaèdres sont liés à des tétraèdres MoO_4 via des oxygènes pontants. Cette réticulation augmente la connectivité du réseau, ce qui peut être compatible avec l'abaissement de la dilatation thermique.

La micro-dureté change également avec la composition et dans une certaine mesure, présente des caractéristiques similaires (Fig. 9). L'incorporation du chlorure de plomb conduit à de petites valeurs de microdureté, qui reflètent la diminution des forces de liaisons moyenne. D'autre part, la microdureté descend entre 10 et 15 mol% MoO_3 et reste presque constante entre 20 et 35% en mole MoO_3 . La même hypothèse - la formation de MoO_4 tétraèdres dans une première étape, puis la création de MoO_6 octaèdres - explique cette évolution inattendue.

Le spectre de Transmission, tant dans la gamme UV-visible et dans le spectre mi-infrarouge, est compatible avec les rapports précédents [6, 49]. La coupure UV-visible (cut-off) est régie par la queue d'absorption d'Urbach relative à la liaison Sb-O.

La frontière d'absorption multiphonon est située entre 2000 et 1600 cm^{-1} . Cependant, la forte bande d'absorption extrinsèque observée autour de 1750 cm^{-1} , et liée à la présence de silicium, rend difficile sa détermination précise. Celle-ci, ainsi que la bande OH, pourra être éliminée par l'optimisation du traitement, une atmosphère et des matières premières anhydres et un creuset inerte.

Lorsque chlorure de plomb remplace l'oxyde d'antimoine, l'indice de réfraction augmente globalement, comme indiqué dans la fig. 10. Toutefois, cette évolution n'est pas linéaire de la même manière que la courbe de la densité par rapport à la teneur en plomb (fig. 8). Notez que le changement de l'indice est limité, ce qui est cohérent avec l'observation que les composés cristallins (Sb_2S_3 , PbCl_2 , MoO_3) présentent des valeurs proches de « n » (tableau 7). Alors que la réfractivité molaire « R_M » et le volume molaire « V_M » sont susceptibles de changer de façon linéaire avec la composition, la fonction mathématique exprimant la valeur « n » en fonction de V et M peut dévier de la linéarité. Une analyse plus détaillée est nécessaire pour évaluer si d'autres facteurs doivent être considérés, par exemple des changements structuraux dans les verres à forte teneur en plomb.

	Sb_2O_3	MoO_3	PbCl_2
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	655	795	501
Densité (g/cm^3)	5.75	4.696	5.84
E_d (Kcal/mol)	236	516	150
force de liaison (Kcal/mol-bond)	79	86	25
Indice de réfraction	2.087	2.01	2.199

Tableau7. Les constantes physiques des précurseurs de verre à l'état cristallin. Les force de liaison est calculé comme le rapport entre la dissociation de l'énergie E_d et le numéro de la coordination dans le l'état solide.

III.13 Conclusion.

Une grande zone vitreuse est observée dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$. Deux séries d'échantillons de verre dans lesquels on a substitué le Sb_2O_3 par PbCl_2 ou MoO_3 ont été caractérisés. Des mesures physiques englobent les températures caractéristiques, le coefficient de dilatation thermique, la densité, la transmission optique, la micro-dureté et les modules élastiques. Il est observé qu'à l'inverse du volume molaire la densité ne varie pas linéairement avec la concentration PbCl_2 . L'évolution de la dilatation thermique et de la micro-dureté par rapport à la teneur en molybdène suggère que la structure de verre contient des tétraèdres MoO_4 isolés à faible concentration de MoO_3 tandis que se forment des octaèdres MoO_6 quand cette concentration augmente au-delà de 15% en mole.

III.14 Bibliographie.

1. Loehman, R., J. Non-Cryst. Solids, 1983. 123: p. 56.
2. M. Guittard, A.M.L.-L.h., F. Berguer, J. Flahaut, Inorg. Chim. Acta, 1984. 120: p. 94.
3. L. Zan, J.Z., Q. Luo, J. Non-Cryst. Solids, 1999. 396: p. 256–257.
4. S.H. Messaddeq, I.S., S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Solid State Ionics, 2009. 1491: p. 180.
5. B. Dubois, H.A., J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull., 1984. 1317: p. 19.
6. G. Poirier, M.A.P., M.J. Poulain, J. Non-Cryst. Solids, 2001. 117: p. 284.
7. M.R. Sahar, N.N., J. Non-Cryst. Solids, 1995. 137: p. 184.
8. M. Legouera, P.Kostka., M. Poulain, J. Chem. Phys. Solids, 2004. 901: p. 65.
9. T. Minami, H.N., M. Tanaka, J. Am. Ceram Soc., 1977. 467: p. 60.
10. Jahn, W., Glastech. Ber., 1961. 107: p. 34.
11. M. Matecki, M.Poulain.M.Poulain, J. Non-Cryst. Solids, 1983. 111: p. 56.
12. Zachariasen, W.H., J. Am. Chem. Soc., 1932. 3841: p. 54.
13. Sun, K.H., Glass Ind., 1946. 555: p. 27.
14. Winter, A., J. Am. Ceram. Soc., 1957. 54: p. 40.
15. W.H. Dumbaugh, J.C.Lapp., J.Am.Chem.Soc., 1992. 2315: p. 75.
16. B. Dubois, J.J.Videau., M. Couzi, J. Portier, J. Non-Cryst. Solids, 1986. 355: p. 88.
17. M.M. Ahmed, D.Holland., Glass Technol., 1987. 141: p. 28.
18. M.R. Sahar, D.Holland, J. Non-Cryst. Solids, 1992. 107: p. 140.

19. M.R. Sahar, M.M.Ahmed., D. Holland, *Phys. Chem. Glasses.*, 1990. 126: p. 31.
20. R. Iordanova, Y.Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998. 227: p. 231.
21. B. Aitken, M.D., *Tungstate, molybdate, vanadate base glass*, 2002: US patent N. p. 376–399.
22. M. Milanova, R.I., K. Kostov, *J. Non-Cryst. Solids*, 2009. 379: p. 355.
23. N. Machida, H.E., *Solid State Ionics*, 1998. 205: p. 107.
24. B.V.R. Chowdari, K.L.T., F. Ling, *Solid State Ionics*, 1998. 711: p. 113-115.
25. E.M. Vogel, M.J.W., D.M. Krol, *Phys. Chem. Glasses.*, 1991. 231: p. 32.
26. R.E. de Araujo, C.B.de Araujo., G. Poirier, M.J. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys.Lett.*, 2002. 4694: p. 81.
27. Y. Dimitriev, R.I., in *Proc. Eight Eur. Soc. Glass Sci. Technol. Conf2009*. p. 123.
28. Schulz, I., *Anorg. Allgem. Chem.*, 1955. 99: p. 281.
29. P. Baynton, H.R., J. Stanworth, *Nature*, 1956. 178: p. 910.
30. W. J. Chung, Y.G.C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010. 93: p. 1432.
31. R. Iordanova, L.A., A. Stoyanova, Y. Dimitriev, *Adv. Mater. Res.*, 2008. 39-40: p. 73.
32. D. Caurant, P.L., O. Majérus, V. Aubin-Chevaldonnet, I. Bardez, A. Quintas, *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes*, ed. S. Publishers2009: Hauppauge. New York (USA).
33. D. Caurant, O.M., E. Fadel, A. Quintas, C. Gervais, T. Charpentier, D. Neuville, J. *Nucl. Mater Chem Phys.*, 2010. 396: p. 94.
34. R. J. Short, R.J.H., N. C. Hyatt, G. Möbus, *J. Nucl. Mater.*, 2005. 340: p. 179.
35. L. Galois, L.C., S. Rossano, A. Ramos, G. Calas, P. Gaskell, M. Le Grand, in *Mineral. Mag.*2000. p. 207.
36. N. Sawaguchi, T.Y., K. Kawamura, *Phys. Chem. Glasses*, 1996. 37: p. 13.
37. F. Farges, R.S., G. E. Brown, A. Guesdon, G. Morin, *Can. Mineral.*, 2006. 44: p. 731.
38. G. Calas, M.L.G., L. Galois, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.*, 2003. 322: p. 15.
39. CHOUARD, N., 2011, thèse de l'universite Pierre et Marie Curie.
40. L. Calvez., 2006, 40-41, thèse de l'universite de Rennes1: Rennes.
41. Dominique DI BENEDETTO, P.B., *la spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible*, 1985.
42. FERREIRA, B., 2002, Thèse de l'université de Bordeaux I.

43. Michel DALIBART, L.S., Spectroscopies dans l'infrarouge, 2001.
44. Winter, A., Verres Refract., 1955. 147: p. 9.
45. Sun, K.H., J. Am. Ceram. Soc., 1947. 277: p. 30.
46. Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry, in Oxford University Press 1962: Oxford.
47. R.E. Youngman, S.S., L.K. Cornelius, A.J.G. Ellison, Phys. Chem. Glasses, 2003. 69: p. 44.
48. Uiter, L.G.V., J. Appl. Phys., 1979. 8052: p. 50.
49. B. Dubois, H.A., J.J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mater. Res. Bull., 1984. 1317.: p. 19.

IV.1 Introduction.

Dans le domaine des télécommunications, de nombreuses recherches focalisent actuellement sur l'étude de nouveaux systèmes "tout optique" ou "électro-optique" dans le but d'accroître les performances en termes de détection, de stockage et de rapidité de transfert de l'information. Cette technologie nécessite l'emploi de matériaux possédant évidemment les meilleures propriétés possibles et notamment de forts indices non linéaires.

Parmi ceux-ci, les verres inorganiques à base de métaux lourds sont très intéressants pour des applications en tant que systèmes photoniques qui requièrent d'une part une réponse optique non linéaire rapide et d'autre part une faible absorption.

De tous les verres inorganiques, ceux à base d'oxyde de tellure apparaissent comme les plus prometteurs en raison de leurs propriétés optiques remarquables : ils présentent une large bande d'émission autour de $1,55\mu\text{m}$ et leurs susceptibilités non linéaires d'ordre trois (χ^3) sont en effet parmi les plus élevées jamais observées pour un verre oxyde (plus de cent fois celles des matériaux à base de silice). De plus, ces matériaux permettent le doublage de fréquence lorsqu'ils sont soit recuits à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse puis refroidis à température ambiante, le tout sous l'action d'un champ électrique (technique de poling thermique), soit irradiés par un faisceau laser (technique de poling " tout optique ").

L'origine de ces propriétés non linéaires exceptionnelles est généralement reliée à la présence d'une paire électronique libre ($5s^2$) sur l'atome de tellure, dont l'activité stéréochimique serait intense. De plus, l'introduction par ajout au sein de la matrice vitreuse d'un autre oxyde de métal lourd fortement polarisable (Bi_2O_3 , PbO , $\text{Tl}_2\text{O}...$) et/ou d'un élément possédant une couche électronique d vide (Ti^{4+} , Nb^{5+} , $\text{W}^{6+}...$) renforce ces propriétés.

Jusqu'à présent, les propriétés remarquables du dioxyde de tellure et des tellurites, qu'il soit à l'état cristallin ou vitreux, n'ont pas reçu d'explication claire en termes de physico-chimie de l'état solide.

Dans ce chapitre, nous présentons quelque système binaire et ternaire à base d'oxyde de tellure ainsi que leurs propriétés physique, thermique et optique.

IV.2 Rappel sur les différentes variétés de TeO_2 .

Les variétés polymorphiques actuellement identifiées et caractérisées sur le plan structural sont :

IV.2.1 La variété TeO_2 - α .

La structure de la paratellurite TeO_2 - α , seule variété thermodynamiquement stable, a été résolue pour la première fois en 1949 par diffraction des rayons X [1] et fut ensuite affinée dans les études ultérieures [2, 3]. La dernière étude en date, menée par Thomas en 1988 [4], donne les positions atomiques affinées les plus justes.

Cette phase cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace $P4_12_12$ (n°92), D_4^4 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_4 (Figure 1)....

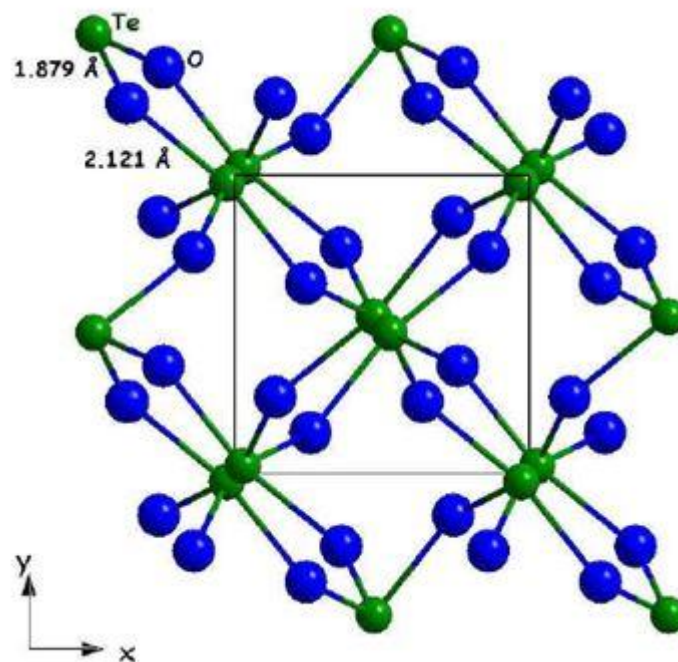


Figure 1. Projection de la structure de la paratellurite TeO_2 - α selon le plan xOy .

Dans le disphénoïde représenté sur la Figure 2, 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).

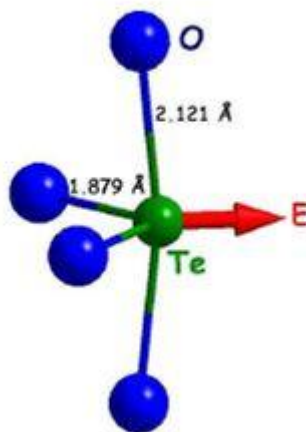


Figure 2. Représentation du disphénoïde TeO_4 dans la structure de la paratellurite. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

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 TeO_2 [4-6]. Il apparaît en effet que les liaisons équatoriales du disphénoïde correspondent à des liaisons chimiques proches de doubles liaisons [7]. Les liaisons axiales quant à elles doivent plutôt être considérées comme des interactions Te-O relativement fortes [8], qui permettent d'assurer la cohésion du réseau tridimensionnel.

IV.2.2 La phase tellurite TeO_2 - β .

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 : $a = 12,035(6)$ Å, $b = 5,464(3)$ Å et $c = 5,607(3)$ Å [9]. Cette structure peut également être décrite à partir du disphénoïde 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 Å et 1,93 Å pour les liaisons équatoriales et de 2,07 Å et 2,20 Å pour les liaisons axiales.

IV.2.3 La phase tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

La phase métastable $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, mise en évidence dans le laboratoire de l'Université de Limoges [10-13], cristallise dans un système orthorhombique avec le groupe d'espace et les paramètres de maille suivants : $P212121$, $a=4,898(3)\text{\AA}$, $b=8,576(4)\text{\AA}$ et $c=4,351(2)\text{\AA}$. L'atome de tellure se trouve au centre d'une bipyramide trigonale très déformée, les deux liaisons équatoriales et les deux liaisons axiales sont très différentes ($1,86\text{\AA}$ et $1,94\text{\AA}$ et $2,02\text{\AA}$ et $2,20\text{\AA}$). Les entités géométriques TeO_4E , liées par leurs sommets forment un réseau tridimensionnel qui contient de larges tunnels pseudo-rectangulaires vers le centre desquels sont dirigées les paires libres E de l'atome de tellure (Figure 3) [14].

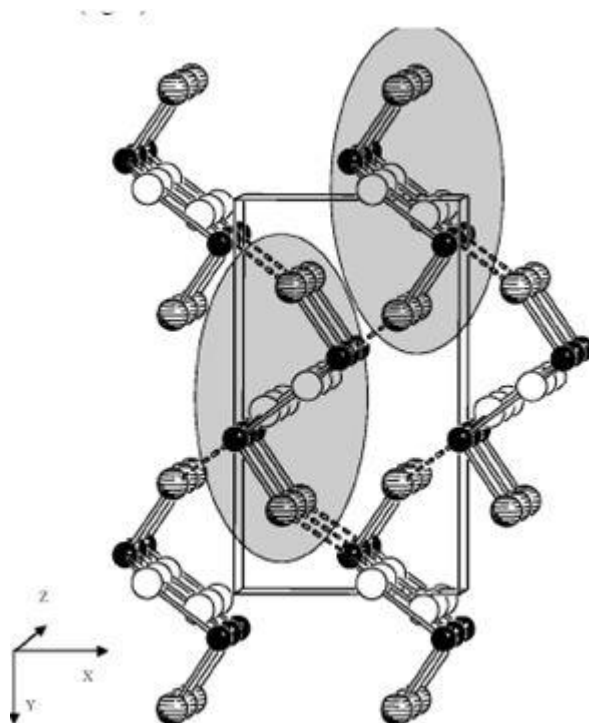


Figure 3. Représentation tridimensionnelle de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$

IV.2.4 La phase $\text{TeO}_2\text{-}\delta$.

La phase cristallisée métastable $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ a été mise en évidence récemment lors d'études de cristallisation de verres riches en dioxyde de tellure dans les systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mais jamais à partir du verre pur de dioxyde de tellure [13]. L'étude structurale sur poudre a révélé qu'elle cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille $a=5,691(1)\text{\AA}$ et $Z=4$ motifs par maille.

Les caractéristiques cristallographiques de l'ensemble des variétés de TeO_2 sont répertoriées dans le tableau 3.2 ci-après.

	Variété	Symétrie	Paramètres cristallins (Å)	Réf.
TeO_2	α paratellurite	Quadratique $P4_12_12$	$a = b = 4,8082$ (3) $c = 7,612$ (1)	[54]
	β tellurite	Orthorhombique Pbca	$a = 12,035$ (6) $b = 5,464$ (3) $c = 5,607$ (3)	[55]
	Sous 19,8 kbars	Orthorhombique $P2_12_12_1$	$a = 4,6053$ (6) $b = 4,8557$ (6) $c = 7,5300$ (10)	[58]
	γ	Orthorhombique $P2_12_12_1$	$a = 4,898$ (3) $b = 8,576$ (4) $c = 4,351$ (2)	[56, 57]
	δ	Cubique $Fm\bar{3}m$	$a = 5,691$ (1)	[56, 59]

Tableau 1. Données cristallographiques relatives aux diverses variétés polymorphiques de TeO_2

IV.3 Rappel sur les différentes coordinations du Te^{IV}

L'atome de tellure Te^{IV} présente généralement trois types d'environnement : une bipyramide à base triangulaire TeO_4E , une pyramide à base triangulaire TeO_3E ou un polyèdre TeO_{3+1}E , amenant respectivement le tellure en coordinence 4, 3 ou 3+1.

Cette coordinence a été observée pour la première fois dans la paratellurite $\text{TeO}_2 \alpha$ [15]. Cette variété $\text{TeO}_2 \alpha$ a été affinée par Thomas[16]. Elle cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace $P4_12_12$) avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 4,8082(3)$ Å et $c = 7,612(1)$ Å.

Le tellure est au centre d'une bipyramide trigonale TeO_4E avec deux atomes d'oxygène en position dite équatoriale et deux atomes d'oxygène en position dite axiale situés de part et

d'autre du plan équatorial. Le doublet électronique libre $5s^2$ du tellure (E) occupe le troisième sommet équatorial.

Les deux liaisons équatoriales sont nettement plus courtes (1,878 Å) que les deux liaisons axiales (2,122 Å). De plus, les angles $O_{eq} - Te - O_{eq}$ de l'ordre de 100° et $O_{ax} - Te - O_{ax}$ de l'ordre de 160° sont inférieurs à ceux d'une bipyramide régulière, soit de 120° et 180° respectivement, rendant compte de la déformation angulaire due à l'existence du doublet électronique E. En effet, c'est l'activité stéréochimique de la paire libre (E) de chaque tellure qui, en repoussant deux des six atomes d'oxygène les plus proches, transforme l'octaèdre originel TeO_6 en disphénoïde TeO_4 et rompt de ce fait les liaisons par arêtes constitutives des chaînes de type rutile (le cation Ti se trouve au centre d'un octaèdre formé par six atomes d'oxygène), parallèles à l'axe quaternaire. Chaque oxygène étant commun à deux atomes de tellure, la paratellurite est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'entités TeO_4E liées par leurs sommets (Figure 4).

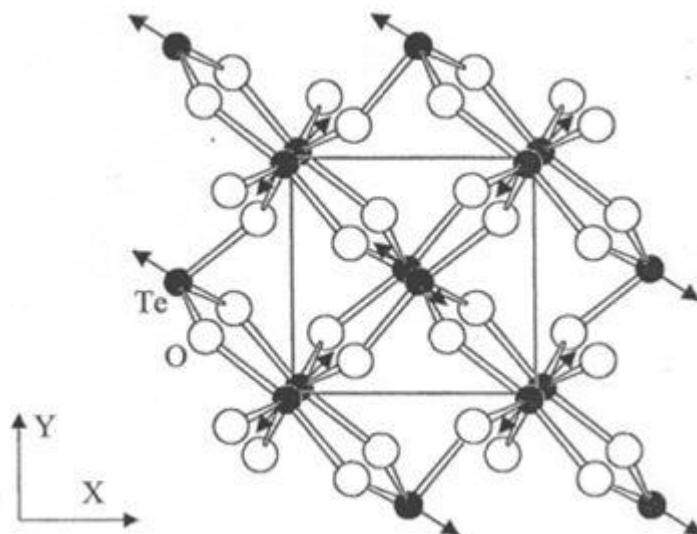


Figure 4. Le tellure, au sein d'un motif TeO_4E , est en coordinence 4.

IV.3.1 TeIV en coordinence 3+1

La coordinence 3+1 est une coordinence intermédiaire entre les coordinences 4 et 3. Elle caractérise une nouvelle distribution des atomes d'oxygène autour de l'atome de tellure. Les deux atomes en position axiale – en coordinence 4 – ne sont plus symétriques par rapport au plan équatorial. En effet, une élévation d'une liaison $Te - O_{ax}$ couplée au

raccourcissement de la liaison axiale opposée, déforme la bipyramide à base triangulaire (Figure 5). On parle alors d'entités TeO_{3+1} . La localisation de la paire électronique libre E dépend de la longueur des différentes liaisons Te – O. Un basculement de la paire libre peut être de ce fait possible, entraînant une augmentation progressive de son activité stéréochimique.

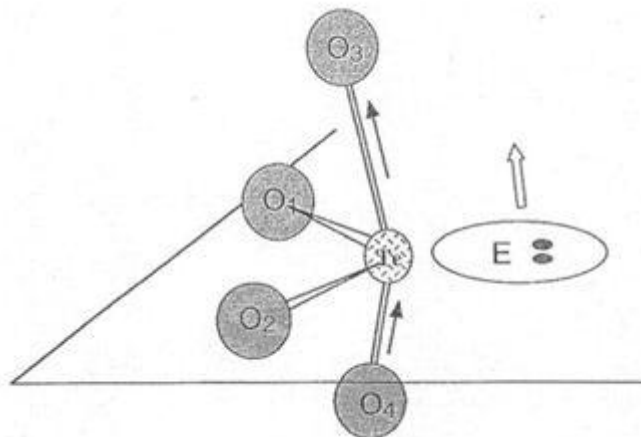


Figure 5. Représentation schématique du disphénoïde déformé TeO_{3+1}^E

La variété métastable $\text{TeO}_2 \gamma$ fait partie des composés présentant ce type de coordination 3+1. Cette variété a été mise en évidence au sein du laboratoire S.P.C.T.S par Blanchandin et al [17-20]. Elle est obtenue, plus ou moins bien cristallisée, au cours de la cristallisation entre 300°C et 480°C d'un verre pur de TeO_2 ou riche en TeO_2 contenant un pourcentage excédant rarement 20% d'ajout d'oxyde tel que WO_3 , Nb_2O_5 , PbO ...

$\text{TeO}_2 \gamma$ bien cristallisée, pratiquement pure (une faible quantité de $\text{TeO}_2 \alpha$ a été détectée par diffraction des rayons X dans la poudre finale) a été obtenue en chauffant lentement jusqu'à 440°C puis en recuisant pendant 60 heures à cette température un échantillon vitreux contenant 5% en mole de Nb_2O_5 . Cet échantillon a permis de réaliser une étude structurale sur poudre qui a montré que cette nouvelle phase cristallise dans le système orthorhombique selon le groupe d'espace $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 4,898(3) \text{ \AA}$, $b = 8,576(4) \text{ \AA}$ et $c = 4,351(2) \text{ \AA}$ [18].

Plus récemment, TeO_2 γ bien cristallisée, pure (aucune autre variété tellurite n'a été détectée par diffraction des rayons X dans la poudre finale) a été obtenue en chauffant lentement jusqu'à 320°C puis en recuisant pendant 24 heures à cette température un échantillon vitreux contenant seulement 5% en mole de PbO [21].

L'environnement du tellure au sein de la variété métastable TeO_2 γ est représenté sur la Figure 6. Le tellure peut être considéré au centre d'un octaèdre très déformé dans lequel quatre atomes d'oxygène se situent à des distances comprises entre 1,86 et 2,20 Å et deux autres atomes d'oxygène à des distances plus grandes de 2,69 à 3,16 Å. Si ces deux atomes sont exclus, le polyèdre du tellure correspond alors à la traditionnelle bipyramide trigonale TeO_4E mais déformée, appelée encore bipyramide trigonale déformée TeO_{3+1}E , puisqu'une des deux liaisons axiales ($\text{Te} - \text{O}(1)^1$) = 2,20 Å) est nettement plus longue que l'autre ($\text{Te} - \text{O}(2)^1$) = 2,02 Å). Le troisième sommet équatorial est alors occupé par le doublet électronique E (Figure 7). Les entités TeO_{3+1}E liées par leurs sommets forment un réseau tridimensionnel visualisé sur la Figure 8. Ce réseau contient de larges tunnels pseudo rectangulaires vers le centre desquels sont dirigées les paires électroniques libres E du tellure. Ces entités TeO_{3+1}E liées par leurs sommets constituent des chaînes hélicoïdales infinies. Deux de ces chaînes se développant autour de l'axe 2_1 dans la direction Oz sont représentées sur la Figure 9.

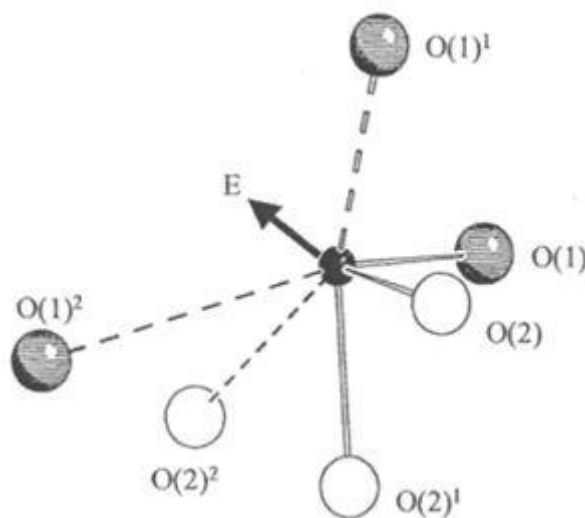


Figure 6. Environnement de l'atome de tellure dans TeO_2 γ (la flèche indique la direction de la paire libre E)

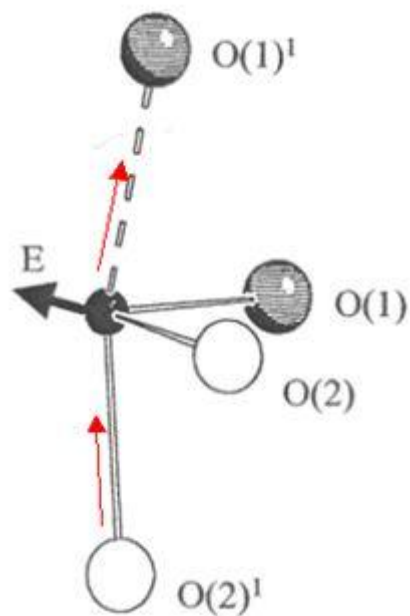


Figure 7. Représentation du polyèdre déformé de TeO_{3+1}E (la flèche indique la direction de la paire libre E)

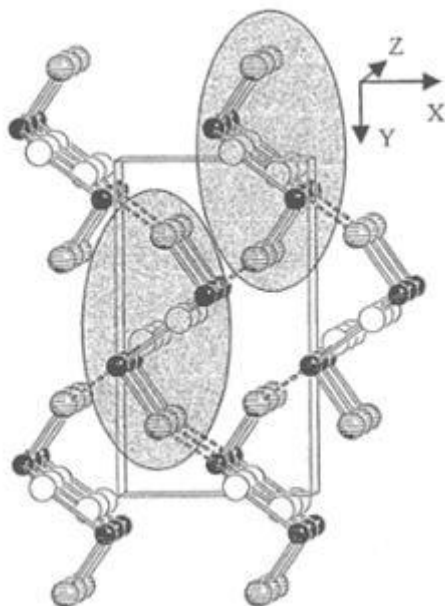


Figure 8. Représentation tridimensionnelle de l'enchaînement TeO_{3+1}E dans $\text{TeO}_2 \gamma$

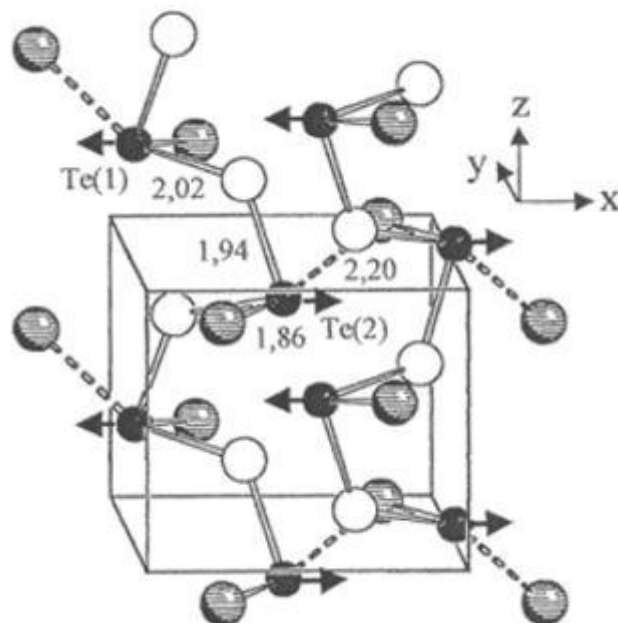


Figure 9. Représentation des deux chaînes correspondant aux parties grisées de la figure 8 dans $\text{TeO}_2 \gamma$

L'étude comparative des structures de $\text{TeO}_2 \gamma$ et $\text{TeO}_2 \alpha$ révèle une certaine analogie dans leur constitution [18, 20]. Ces deux structures sont construites à partir d'entités quasi-similaires TeO_4E reliées entre elles par l'intermédiaire de ponts simples $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$. $\text{TeO}_2 \alpha$ contient cependant un seul type de pont simple essentiellement asymétrique (1,88 – 2,12 Å) constituant ainsi un réseau tridimensionnel régulier, alors que dans $\text{TeO}_2 \gamma$, les entités TeO_{3+1}E sont liées alternativement par des ponts relativement symétriques (1,94 – 2,02 Å) et des ponts asymétriques (1,86 – 2,20 Å), formant ainsi un réseau beaucoup moins régulier au sein duquel des pseudo-chaînes hélicoïdales peuvent être individualisées.

IV.3.2 TeIV en coordinence 3.

Le tellure est considéré en coordinence 3 lorsqu'une distance $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ s'allonge et devient suffisamment grande pour que son interaction avec le tellure soit négligeable. Le groupement TeO_3E peut alors être décrit comme une pyramide à base triangulaire dont le sommet est occupé par l'atome de tellure, la base triangulaire contenant les atomes d'oxygène. La paire électronique libre E est dirigée perpendiculairement et à l'opposé de la base triangulaire (Figure 10).

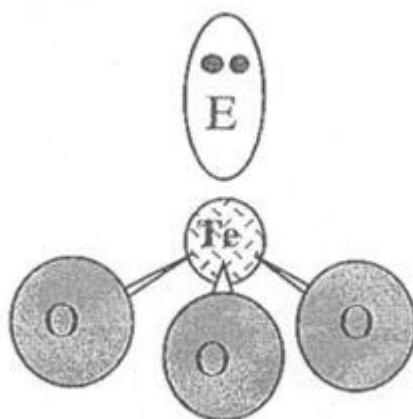


Figure 10. Représentation schématique de la pyramide trigonale TeO_3E

Ce type de coordinence est rencontré dans différentes phases cristallisées telles que Tl_2TeO_3 , PbTeO_3 et BaTeO_3 . Tl_2TeO_3 sera considérée comme phase de référence pour l'environnement pyramidal du tellure lors de l'étude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X et plus particulièrement par XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) dans le chapitre IV. De symétrie orthorhombique et de groupe d'espace Pbn , la phase Tl_2TeO_3 présente un empilement régulier de groupements pyramidaux isolés TeO_3 [22, 23]. L'atome de tellure étant de coordinence 3, les distances $\text{Te} - \text{O}$ au sein de l'entité TeO_3 sont de 1,87 Å, 1,87 Å et 1,88 Å [24].

IV. 4 Synthèse des verres.

IV.4.1 Produits de départ.

Les produits de départ sont commerciaux mise à part l'oxybromure de lanthane qui a été produit au laboratoire de l'Université Rennes1. Les produits utilisés sont mentionnés au tableau 2.

Produits	origine	Qualité (%)
TeO_2	Alfa Aesar	99.99
LaOBr	laboratoire	-
NbCl_5	Prolabo	99
BiCl_3	Aldrich	>98
SrO	Fluka	>98
PbCl_2	Aldrich	>98
SrCl_2	Alfa Aesar	99+
AlCl_3	Prolabo	99

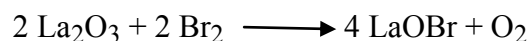
Tableau2. Produits de départ.

IV. 4. 2 Préparation de l'oxybromure de lanthane- LaOBr-

L'oxybromure de lanthane est préparé au sein des laboratoires de l'université Rennes1. Le processus d'obtention du LaOBr est illustre par les étapes suivantes :

A) Principe.

Les vapeurs de brome réagissent 450° C avec l'oxyde de lanthane La_2O_3 pour donner l'oxybromure LaOBr suivant la réaction :



B) Appareil.

Le processus d'élaboration de LaOBr est illustré sur la Figure 11.

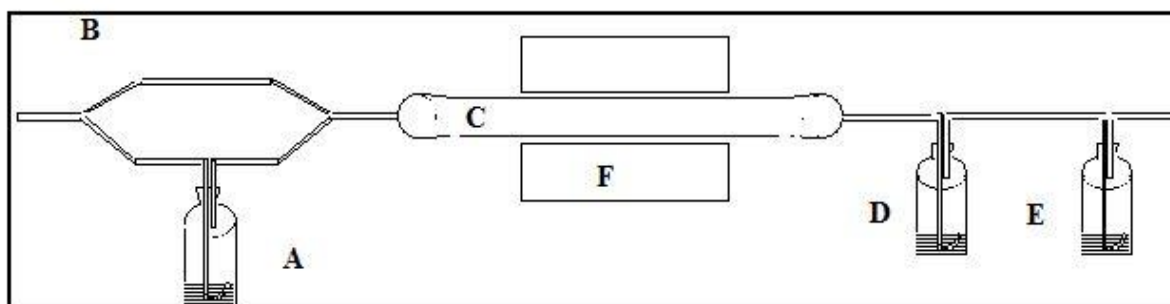


Figure 11. Cycle d'élaboration de LaOBr.

Un flacon A contient un peu de brome liquide. Une dérivation B permet d'envoyer directement l'azote dans le four. Le tube à réaction C placé dans le four F est suivi par deux laveurs : D contenant de la potasse diluée et E de la potasse concentrée. Les rodages sont enduits de graisse ; les conduits de polythène qui sont légèrement attaqués seront vérifiés et éventuellement remplacés avant chaque manipulation.

C) Mode opératoire.

- 1°) Prendre une nacelle en silice, la peser vide.
- 2°) Mettre environ 1,2 g de La_2O_3 bien étalé sur tout le fond de la nacelle. Peser.
- 3°) Placer la nacelle dans le tube réactionnel. Maintenir la température à 450° C pendant trois heures, sous courant de brome.

4°) Laisser refroidir sous courant de brome, puis purger sous azote avant d'ouvrir le tube réactionnel. Peser la nacelle après réaction.

IV. 4. 3 Choix du creuset.

Le choix du creuset dépend aussi bien de la composition du verre à savoir la température de fusion du mélange et le temps de fusion, mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même. Les dimensions du creuset ont un impact sur les échanges du bain fondu avec l'atmosphère. A fin de choisir notre creuset de travail, nous avons réalisé deux fusions : une dans un creuset en alumine et l'autre avec un creuset en silice.

Une analyse par microscope électronique à balayage (EDS) a été effectuée au niveau des échantillons préparés. Les tableaux 3 et 4 montrent la composition chimique des verres, les Figure 12 et Figure 13 présentent les spectres des compositions chimiques de l'échantillon $90\text{TeO}_2-10\text{LaOBr}$ en creuset d'alumine et silice respectivement. Nous avons constaté qu'il n'y a pas une grande contamination de l'échantillon par la silice, ce qui nous a ramené à choisir de travailler avec ce dernier (silice).

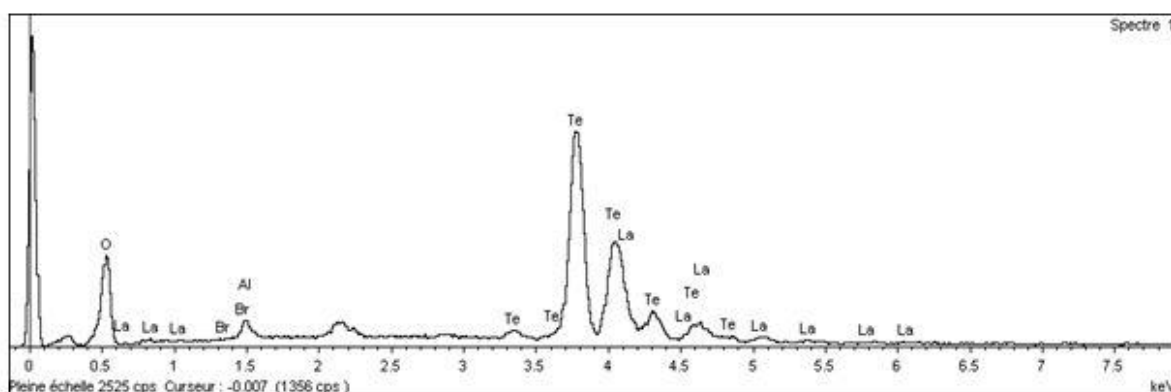


Figure 12. Spectres de la composition chimique de l'échantillon $90\text{TeO}_2-10\text{LaOBr}$ (creuset en alumine)

Elément	%Masse	%Atomique
O K	13.01	52.47
Al K	2.03	4.86
Br L	0.10	0.08
Te L	77.26	39.07
La L	7.60	3.53
Totaux	100.00	

Tableau3. Analyse chimique de l'échantillon $90\text{TeO}_2-10\text{LaOBr}$ (creuset en alumine).

Elément	%Masse	%Atomique
O K	15.76	59.60
Si K	0.04	0.08
Br L	2.45	1.86
Te L	74.12	35.14
La L	7.62	3.32
Totaux	100.00	

Tableau4. Analyse chimique de l'échantillon 90TeO₂-10LaOBr (creuset en silice).

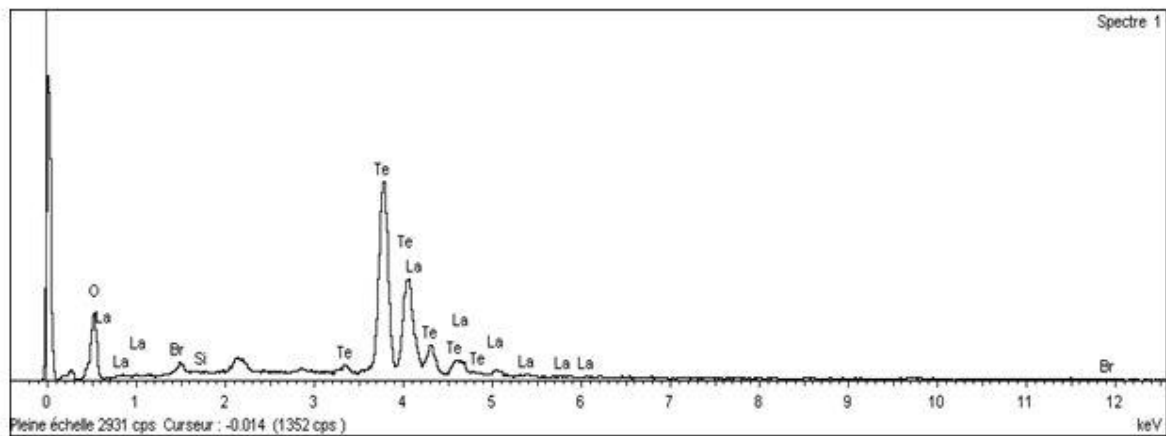


Figure 13. Spectres de la composition chimique de l'échantillon 90TeO₂-10LaOBr (creuset en silice)

IV. 5 Résultats.

IV. 5. 1 Systèmes binaire.

1) Verre TeO₂-LaOBr.

L'ajout de l'oxybromure de lanthane à l'oxyde de tellure est illustré par la Figure 14. Elle montre une zone rétrécie par rapport au verre TeO₂-BiOCl. La courbe de DSC du verre 90TeO₂-10LaOBr est représentée dans la Figure 15. Les températures caractéristiques sont indiquées dans le tableau 5.

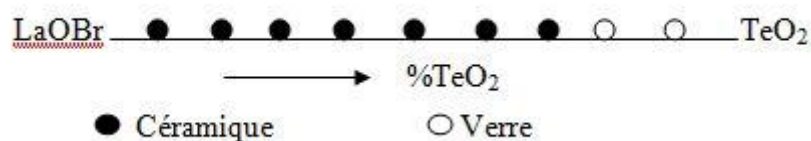
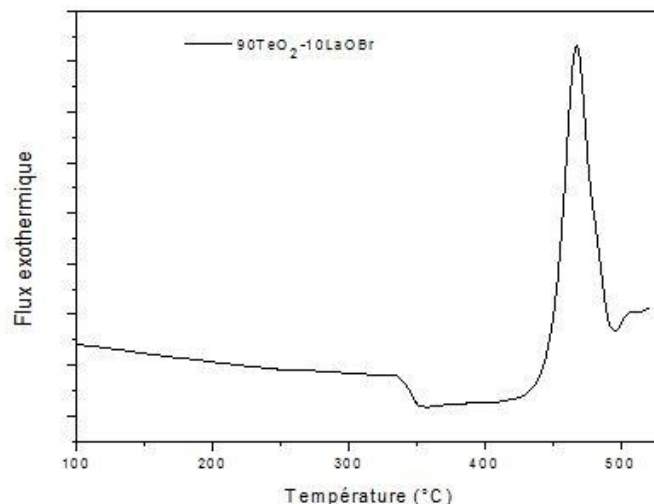


Figure 14. Domaine vitreux du système (100-x)TeO₂-xLaOBr.

Figure 15. Courbe d'analyse thermique du verre 90TeO₂-10LaOBr

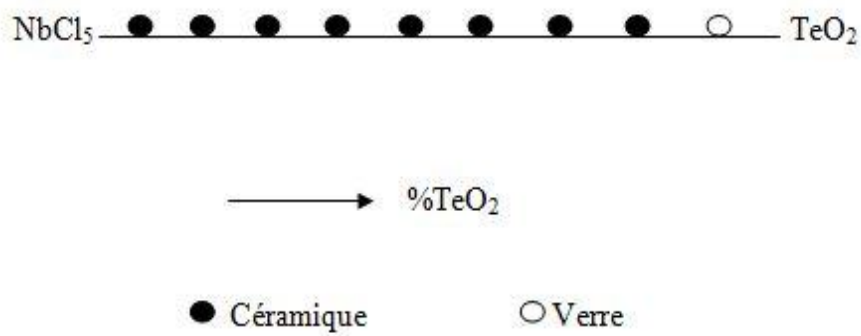
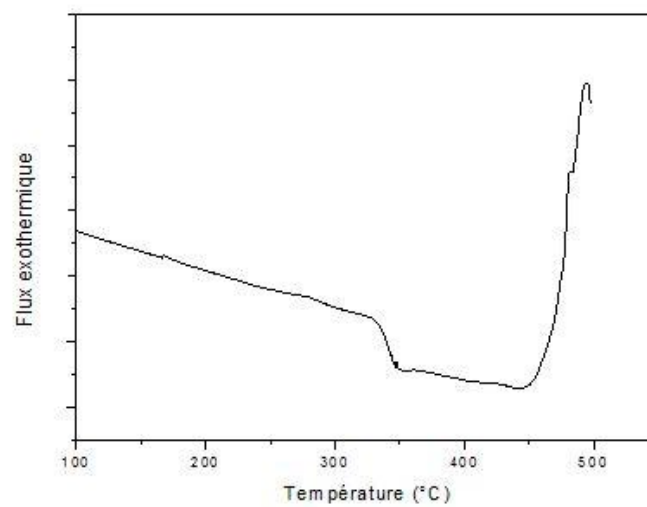
verre	T _g	T _x	T _p	T _x -T _g
90TeO ₂ -10LaOBr	322	425	451	103
80TeO ₂ -20LaOBr	370	-	-	-

Tableau 5. Caractéristiques thermiques des verres (100-x)TeO₂-xLaOBr.

2) Verre TeO₂-NbCl₅.

Les deux éléments Te et Nb ont fait l'objet d'étude de plusieurs recherches pour leurs propriétés optique non linéaires [25, 26]. l'existence d'un doublet non engagé 5S² dans la configuration électronique de Te⁴⁺ d'une part, la configuration d0 du cation Nb⁵⁺ d'autre part, peuvent expliquer les fortes non linéarités Kerr que présentent les verres contenant ces deux types d'entités [27].

Le chlorure de niobium a été ajouté à l'oxyde de tellure et nous avons trouvé un seul point vitreux de couleur orange (Figure 16). La Figure 17 représente la courbe DSC du verre 90TeO₂-10NbCl₅. Les caractéristiques thermiques sont mentionnées au tableau 6. Le facteur de stabilité est grand ce qui traduit la bonne résistance de ce verre à la dévitrification.

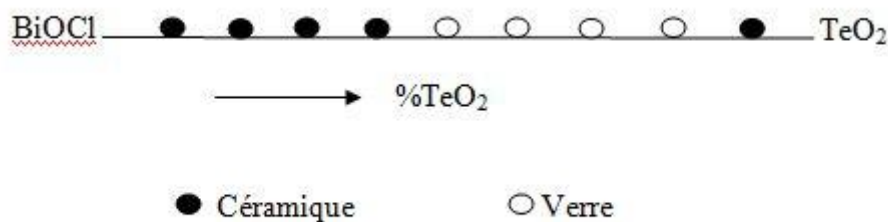
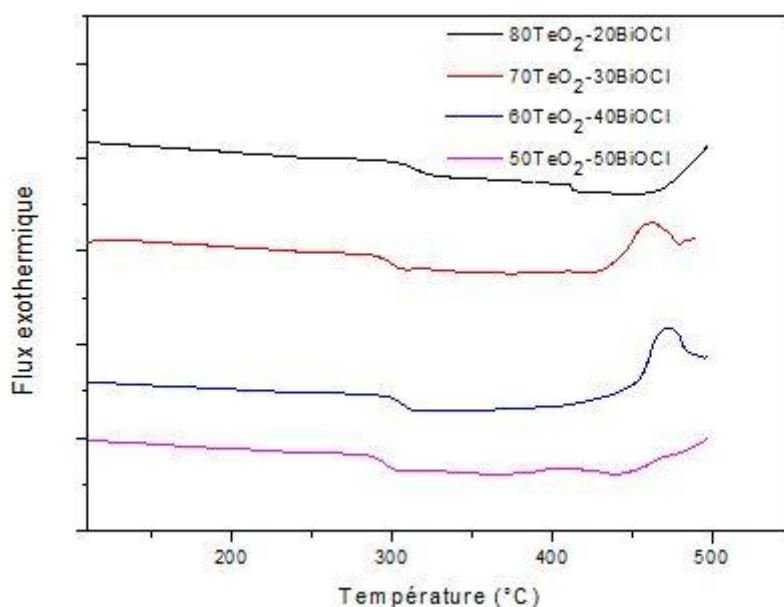
Figure 16. Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-NbCl}_5$ Figure 17. Courbe d'analyse thermique du verre $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{NbCl}_5$.

verre	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg	d (g/cm ³)
90TeO ₂ -10 NbCl ₅	332	480	-	147	5,32

Tableau 6. Caractéristiques thermiques des verres $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{NbCl}_5$.

3) Binaire $\text{TeO}_2\text{-BiOCl}$.

Le chlorure de bismuth BiCl_3 qui, du fait de l'exposition à l'humidité, a évolué pour former l'oxychlorure de bismuth « BiOCl », a été associé à l'oxyde TeO_2 . Le domaine vitreux est représenté dans la Figure 18. Les verres sont de couleur jaune clair. La figure 19 représente les courbes DSC caractéristiques thermiques du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{BiOCl}$.

Figure 18. Domaine vitreux du système $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{BiOCl}$.Figure 19. Courbe d'analyse thermique des verres $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{BiOCl}$.

Dans ce système vitreux $\text{TeO}_2\text{-BiOCl}$, on peut observer que la substitution progressive de TeO_2 par BiOCl de 0,2 à 0,5, provoque une légère diminution de la rigidité du réseau de verre. D'une part, l'addition du BiOCl dans le TeO_2 diminue la concentration de la liaison Te-O ; en outre, le Cl^- peut entrer dans le réseau TeO_4 par substitution de O^{2-} et ouvre la liaison d'oxygène du Te-O-Te , ce qui diminue la rigidité du réseau TeO_4 . C'est ce que traduit par la diminution de la T_g [28] (tableau 7).

Verres	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg	d (g/cm ³)
80TeO ₂ -20BiOCl	303	463	-	-	5,391
70TeO ₂ -30BiOCl	297	445	473	147	5,521
60TeO ₂ -40BiOCl	291	430	462	138	5,666
50TeO ₂ -50BiOCl	285	386	-	-	5,758

Tableau 7. Caractéristiques thermiques du système (100-x)TeO₂-xBiOCl.

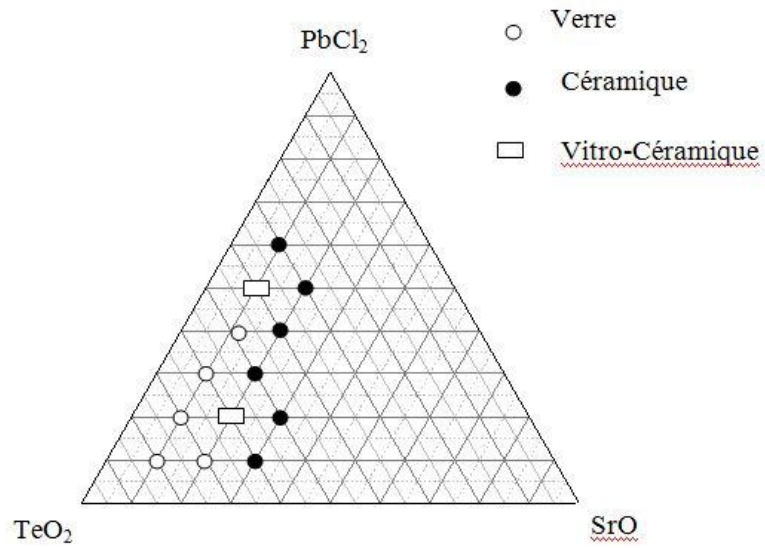
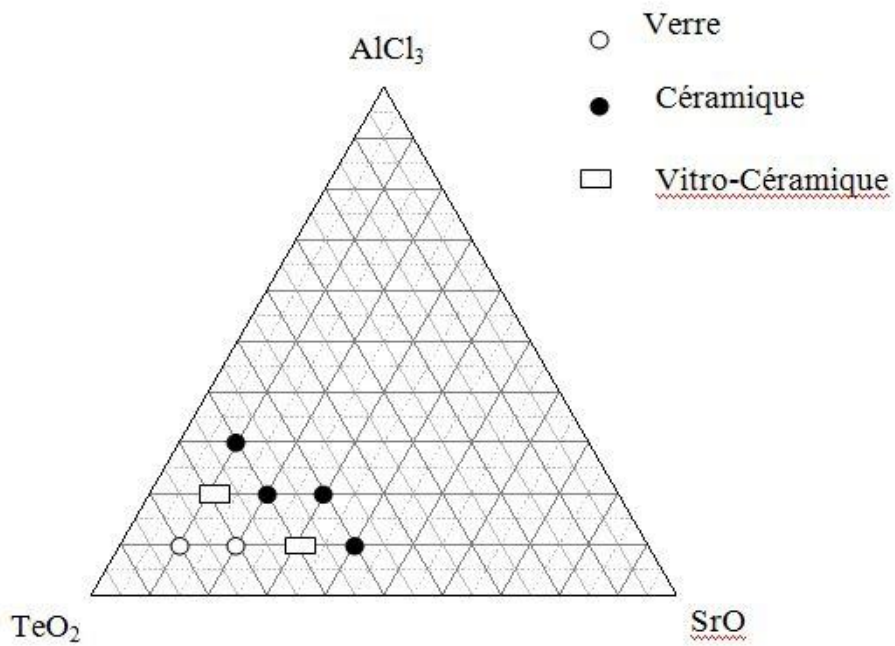
IV. 5. 2 Systèmes ternaire.

Dans la recherche de nouveaux systèmes vitreux à base d'oxyde de tellure, on a introduit des chlorures ainsi que des oxydes. Les figures Figure 21, Figure 22 et 22 représentent les domaines vitreux des systèmes : TeO₂-SrO-PbCl₂, TeO₂-SrO-AlCl₃ et TeO₂-SrCl₂-NbCl₅. La substitution du PbCl₂ par AlCl₃ provoque une diminution du domaine vitreux. Cette situation est due à la diminution de la concentration d'un agent vitrifiant à savoir le chlorure de plomb.

Les caractéristiques thermiques de quelques verres des systèmes élaborés sont rapportées dans le tableau 8.

verres	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg
80TeO ₂ -10SrO-10PbCl ₂	288	404	-	-
70TeO ₂ -10SrO-20PbCl ₂	307	450	484	142
80TeO ₂ -10SrCl ₂ -10NbCl ₅	312	346	361	34
80TeO ₂ -10SrO-10AlCl ₃	338	467	482	129

Tableau 8. Caractéristiques thermiques des systèmes ternaires.

Figure 20. Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-SrCl}_2\text{-PbCl}_2$.Figure 21. Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-SrO-AlCl}_3$.

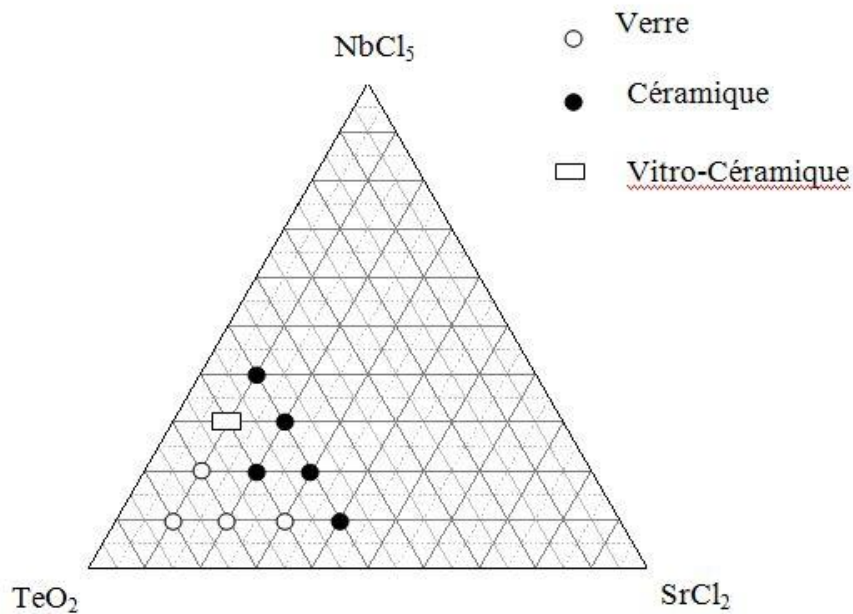


Figure 22. Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-SrCl}_2\text{-NbCl}_5$.

IV.6 Conclusion.

Les verres d'oxyde de tellure présentent des propriétés particulières, à savoir un indice de réfraction élevé, de basses températures caractéristiques et une haute susceptibilité non linéaire d'ordre trois.

Ce travail a porté sur la synthèse de nouveaux verres à base d'oxyde de tellure que ce soit dans des systèmes binaires ou ternaires. Des analyses thermiques de quelques verres ont montré une bonne stabilité de ces derniers.

Compte tenu de leur stabilité et de leur large domaine de transparence, ces verres de composition originale constituent une matrice d'accueil prometteuse pour des lanthanides afin de réaliser des composants optiques actifs.

IV.7 Bibliographie.

1. B., S.B.a.B., Crystal structure of tellurium dioxide. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1949. 116: p. 595-607.
2. Leciejewicz J., The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction. Zeitschrift für Kristallographie, 1961. 116: p. 345-353.

3. O., L., Refinement of the structure of tellurium dioxide. *Acta Chemica Scandinavica*, 1968. 22(3): p. p.977-982.
4. P.A., T., The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 1988. 21(25): p. p.4611-4627.
5. Lemos V., C.F., and Cardona M., Atomic motions corresponding to zone center phonons in paratellurite. *Physics Status Solidi B*, 1978. 88: p. P. 199.
6. Mirgorodsky A.P., M.-M.T., Champarnaud J.C., Thomas P., and Frit B., Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs : model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new α and β -phases. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000. 61: p. P. 501-509.
7. Yakovlev D.S., M.A.P., Tulub A.V., and Shchegolev B.F., Nonempirical calculation of linear and nonlinear polarizability of TeO₂-based molecular clusters and piezoelectric properties of crystalline tellurium oxide. *Physical and Spectroscopy*, 2002. 92(3): p. p.493-498.
8. Noguera O., 2003, Thèse de l' Université de Limoges.
9. H., B., Verfeinerung der Kristallstruktur von tellurit, dem rhombischen TeO₂. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1967. 124: p. p.228-237.
10. Blanchandin, S., P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, and A. Chagraoui, New investigations within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. *Journal of Materials Science*, 1999. 34(17): p. p.4285-4292.
11. Champarnaud-Mesjard, J.-C., S. Blanchandin, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, and B. Frit, Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide : γ -TeO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000. 61: p. p.1499-1507.
12. Blanchandin, S., P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, and B. Frit, Equilibrium and non equilibrium phase diagram within the TeO₂ rich part of TeO₂-Nb₂O₅ system. *Journal of Materials Chemistry*, 1999. 9: p. p1785-1788.
13. Blanchandin, S., 2000, p. 150, Editor thèse de l'Université de Limoges.
14. NOGUERA, O., 2003, thèse de l'universite de Limoges.
15. Lindqvist, O., *Act. Chem. Scand.*, 1968. 22: p. 977-982.
16. Thomas, P.A., *J. of Phys. C : Solid State Phys.*, 1988. 21: p. 4611-4627.
17. S. Blanchandin, P.M., P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, *J. Mater. Sci.*, 1999. 34: p. 4285-4292.

18. J.-C. Champarnaud-Mesjard, S.B., P. Thomas, T. Merle-Mejean, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, 2000. 61: p. 1499-1507.
19. S. Blanchandin, P.T., P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *J. of Mat. Chem.*, 1999. 9: p. 1785-1788.
20. Blanchandin, S., 2000, Thèse Université de Limoges.
21. Dutreilh-Colas, M., 2001, Thèse Université de Limoges.
22. B. Frit, R.P., *Rev. Chim. Min.*, 1977. t14: p. 300-310.
23. B. Frit, D.M., P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, , *Z. Kristall.*, 1999. 214: p. 439-440.
24. LASBRUGNAS, C., 2004, thèse de l'universite de Limoges.
25. Lines M. E. & al, *Phy. Rev.*, 1991. n°14: p. 11978.
26. Vogel E.M & al, *J Non-Cryst Solids.*, 1989. 107: p. 244.
27. Hoon et al, *proceed. Internat. conf. of science and technology of new glasses Tokyo.* 1991.
28. Guonian Wang, J.Z., Shixun Dai, Lei Wen, Jianhu Yang, Zhonghong Jiang, *Journal of Molecular Structure*, 2005. 750: p. 1-6.

V.1 Introduction.

Pour schématiser, on peut dire que jusqu'avant l'avènement du laser en 1962, les terres rares étaient considérées comme une curiosité scientifique en raison de la place spéciale qu'elles occupent dans le tableau de Mendeleïev. Depuis cette date et jusqu'en 1988, l'optique des terres rares a été dominée par le développement des lasers pompés par des lampes du type « corps noir » mettant essentiellement en jeu l'ion néodyme trivalent (Nd^{3+}). Plus particulièrement les lasers YAG : Nd (Yttrium-Aluminium Garnet : néodyme) ont montré leur utilité dans de nombreuses applications dans les laboratoires de physique soit en régime continu (CW) soit en impulsions brèves pour la génération d'harmoniques ou les effets d'optique non linéaires, mais aussi de manière plus appliquée pour la télémétrie, les soudures, le perçage, la médecine.

Depuis 1988, on peut distinguer une deuxième période, qui a vu la mise en jeu des sources de pompage monochromatique très efficaces que constituent les lasers à semi-conducteurs III-V. Ces sources, associées au confinement optique procuré par les fibres optiques, ont permis le développement de lasers et amplificateurs optiques basés sur d'autres ions du groupe des terres rares mais surtout l'erbium (Er^{3+}), très utilisé dès 1992 dans les télécommunications optiques à grandes distances. Ces évolutions justifient cette revue de synthèse sur les principes de l'optique des terres rares. Un historique plus détaillé de cette évolution peut être trouvé dans [1].

En parallèle avec le développement des sources de lumière cohérentes les terres rares (TR) se révélaient aussi être très utiles pour la création de nouveaux luminophores appliqués à l'éclairage (lampe à basse consommation), pour la télévision en couleur (luminophores pour tubes cathodiques à vision directe ou à projection, convertisseurs-amplificateurs de rayons X à usage médical. Quoique mettant en jeu les mêmes principes fondamentaux décrits ci-après pour les applications cohérentes, ces luminophores et leurs applications particulières ne seront pas décrits ici, et nous renvoyons le lecteur à une revue récente de ce domaine [2].

On montre ici d'abord la spécificité des terres rares parmi tous les autres atomes du tableau de Mendeleïev. Cette spécificité est liée à l'existence de la couche électronique 4f incomplète qui les caractérise, ce qui permet à leurs ions, généralement trivalents, d'avoir un comportement particulier quasi atomique même lorsqu'ils sont insérés dans une matrice solide soit comme dopants soit comme constituants. On décrit ensuite l'origine des niveaux d'énergie de ces ions trivalents dans une matrice solide comme un cristal ou un verre. Puis

l'origine des transitions entre ces niveaux est expliquée. Ce sont ces transitions qui vont commander les propriétés optiques des ions terres rares. On montre en particulier que ces propriétés sont plus liées aux transitions non radiatives que radiatives car les premières sont très sensibles à l'environnement de l'ion terres rares alors que les secondes le sont beaucoup moins. Les interactions ions-ions peuvent jouer un rôle important dans les propriétés optiques liées aux transferts d'énergie. Les différentes matrices qui peuvent recevoir des ions de terres rares sont décrites. Enfin, les applications de ces ions aux lasers et à l'amplification optique sont présentées.

V.2 Généralités sur les lanthanides.

V.2.1 Configuration électronique 4f.

Comme on peut le voir sur le tableau 1, les ions terres rares correspondent au remplissage progressif de la couche interne 4f après que les couches les plus externes 5s, 5p et 5d aient déjà été remplies. Ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on procède d'un atome au suivant par charge Z croissante. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. Ces atomes, ne différant pas par leurs couches externes, ont des propriétés chimiques analogues car ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique.

Cette propriété qui est un inconvénient pour la séparation des terres rares par voie chimique, devient un avantage pour le dopage. En effet, les terres rares peuvent se remplacer facilement l'une par l'autre dans une composition chimique donnée. Leurs propriétés optiques, étant liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche 4f protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, ont un comportement plus proche de celui des atomes dans les gaz que de celui des atomes ordinaires dans un cristal [3]. Ainsi, dans un verre ou un cristal, les ions terres rares sont peu perturbés par le milieu qui les entoure et ont un comportement voisin de l'ion à l'état libre. L'ion, bien que peu perturbé, subit toutefois par l'intermédiaire de son champ électrostatique l'influence de son environnement proche. Pour des raisons historiques, ce champ est couramment appelé champ cristallin [4] indépendamment du milieu dans lequel on effectue l'étude, et est traité dans les calculs, comme une perturbation de l'ion libre.

Couche		K			L			M			N				O				P		
Configuration		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d			
Numéro atomique Z	Élément																				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1				2			
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6					2			
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6					2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6					2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6					2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6					2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6					2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6					2			
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6					2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6					2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6					2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6					2			
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6					2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6					2			

Les chiffres, **en gras**, montrent d'où sont pris les trois électrons participant à la liaison de l'ion lorsqu'il est trivalent. Par exemple, Nd³⁺ perdant par rapport à l'atome neutre deux électrons 6s et un électron 4f, a une configuration 4f³.

Tableau 1. Nombre d'électrons sur chacune des configurations électroniques.

V.2.2 Description de l'hamiltonien.

La spécificité des TR est de ne pas avoir leurs électrons de valence sur la couche électronique externe : en effet, l'orbitale 4f est masquée par les orbitales saturées 5d et 5s. Les niveaux électroniques, bien que sensibles à l'environnement, ne sont pas très perturbés. Ainsi, l'hamiltonien utilisé pour décrire l'environnement local des TR peut être considéré comme une perturbation de la configuration de l'ion libre. L'hamiltonien total s'écrit alors :

$$S O C C H = H + H + H + H 0 1 - , (1-2)$$

Où :

- Le terme $H0$ est l'hamiltonien de configuration. Il contient les termes qui décrivent l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons de la couche 4f dans le champ créé par le noyau. Ce terme traduit donc l'attraction coulombienne de chaque électron avec le noyau.
- Le terme HI correspond à l'hamiltonien dû à la répulsion électrostatique entre les électrons. Cette interaction conduit à l'obtention des termes spectroscopiques $2S+1L$, dégénérés $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'intensité de la répulsion, obtenue grâce aux paramètres de Racah [5-8], est exprimée en cm⁻¹. Ces paramètres sont maximums dans le cas de l'ion libre.
- Les interactions magnétiques entre les orbitales électroniques et les moments de spins magnétiques sont prises en compte dans le terme de couplage spin-orbite (auss appelé « couplage de Russel Sanders ») noté $HS-O$. Ce terme lève partiellement la dégénérescence des

termes $L-S$. Ce couplage décompose chaque terme spectroscopique en $2S+1$ ou $2L+1$ niveaux selon que $s < l$ ou $s > l$. Les niveaux $2S+1LJ$ de l'ion libre obtenus sont des multiplets.

- Le dernier terme, HCC , est l'hamiltonien qui décrit l'influence du champ cristallin dû aux ions environnants sur l'électron considéré. Le terme « champ cristallin » provient à l'origine de l'application de cette théorie à des terres-rares introduites dans des matrices cristallines. Ce terme est aussi utilisé dans le cas des matériaux amorphes tels que les verres au même titre que celui de « champ de ligands ». Ce travail portant uniquement sur des verres, les deux termes seront employés indifféremment. Les multiplets $2S+1LJ$ sont décomposés en sous-niveaux Stark (Figure 1). Lorsque J est entier (cas de l'ion Eu^{3+}), on obtient au maximum $2J+1$ sous-niveaux Stark. Si J est demi-entier (cas de l'ion Nd^{3+}), la levée de dégénérescence est partielle, on obtient alors $J+1/2$ doublets de Kramers (Figure 2) [9-11].

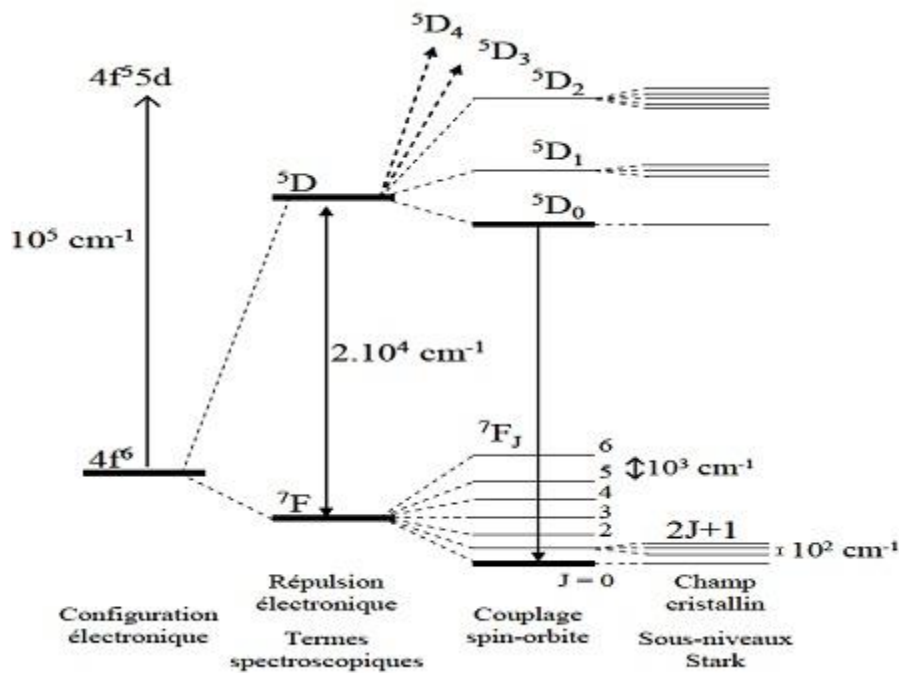


Figure 1. Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre

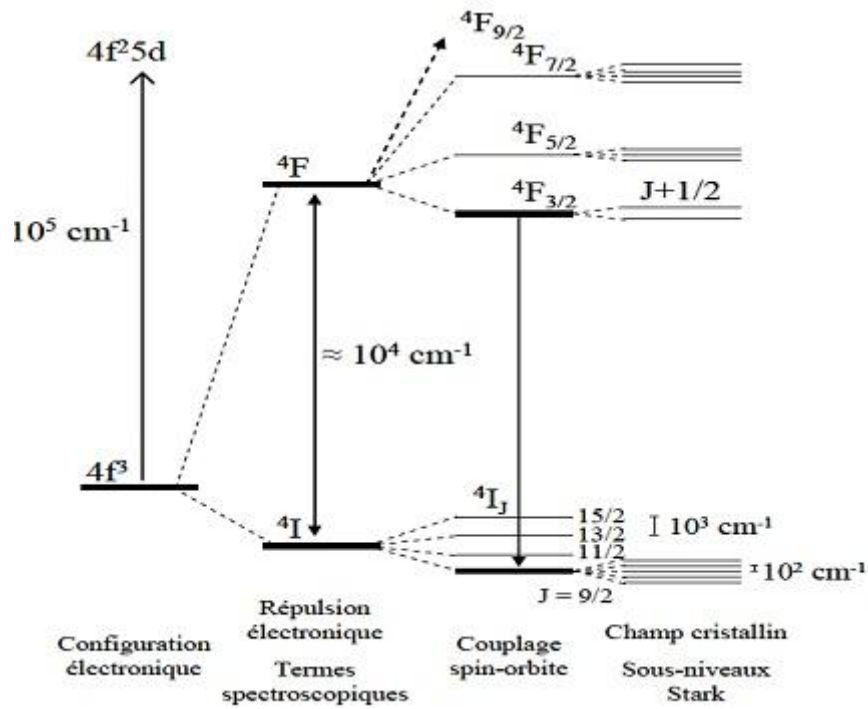


Figure 2. Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Nd^{3+} libre

V.3 Transitions électroniques.

V.3.1 Absorption.

Lorsqu'une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ pénètre dans un matériau contenant des ions TR, l'absorption des photons se traduit par le passage de l'ion TR de son niveau fondamental à un niveau excité. La différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux correspond à l'énergie des photons de l'onde électromagnétique.

A partir du niveau excité, il peut y avoir absorption d'un second photon vers un niveau d'énergie supérieur (ESA). Ce processus provoque une diminution du rendement quantique pour ce niveau excité [12] (Figure 3).

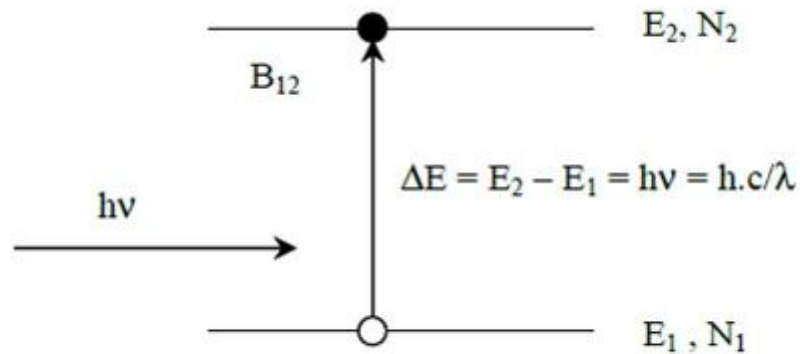


Figure 3. Principe de l'absorption.

V.3.2 Transitions radiatives [11, 13-15].

On distingue deux types de désexcitations radiatives : l'émission spontanée et l'émission stimulée.

a) Emission spontanée.

Non soumis à une action extérieure, un ion qui se trouve dans un état excité revient spontanément dans son état d'énergie minimum ou état fondamental. Il restitue alors l'énergie excédentaire au milieu ambiant sous la forme d'une émission de la lumière. Le rayonnement produit est isotrope et sa longueur d'onde vaut $\lambda = h.c / E$ c'est le phénomène d'émission spontanée (Figure 4a) .

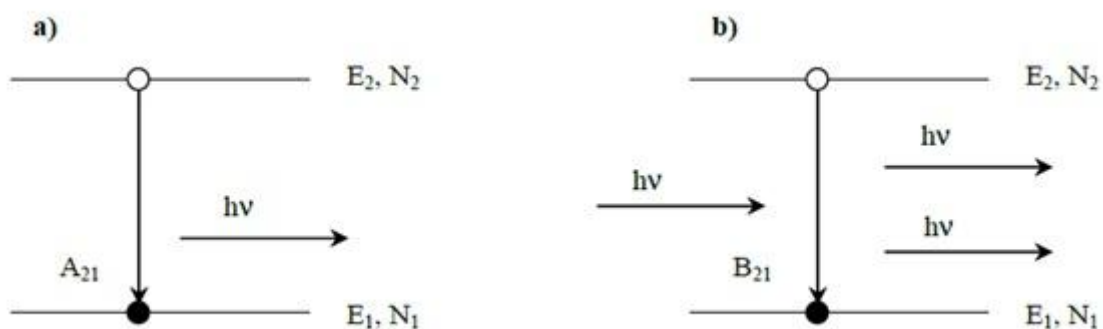


Figure 4. Principe des émissions spontanée (a), et stimulée (b).

La durée de vie de l'état excité est une grandeur statistique. Dans le cas d'un système simple à deux niveaux, et en considérant uniquement les transitions radiatives spontanée, elle est l'inverse du coefficient d'Einstein.

b) Emission stimulée

Lorsqu'un photon de longueur d'onde correspondant à l'écart d'énergie entre deux niveaux d'un ion excité atteint cet ion, il va se désexciter en émettant un photon en tous points identique au photon incident (longueur d'onde, direction, phase et polarisation). C'est le processus d'émission stimulée (Figure 4b).

V.3.3 Transitions non radiatives.

Quoique les durées de vie radiatives des terres rares soient théoriquement comprises entre quelques ms et quelques centaines de microsecondes, les durées de vie observées ont souvent des valeurs très inférieures et il existe même de nombreux niveaux qui n'émettent pas de fluorescence.

La raison en est que les transitions non radiatives sont bien plus sensibles à la matrice que les transitions radiatives qui ont des forces d'oscillateurs presque invariablement de 10^{-6} . En effet, les transitions non radiatives sont liées à la modulation de la position des niveaux d'énergie des ions terres rares par les vibrations de la matrice ; ce sont des effets au premier ordre de perturbation, alors que, comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent, les transitions radiatives ne sont permises qu'au deuxième ordre. On peut donc déjà prévoir que toute la science de l'ingénieur en matériaux dopés aux terres rares (le laser n'étant qu'un cas particulier) sera de minimiser les transitions non radiatives pour l'émission désirée et éventuellement de renforcer certaines autres utiles au peuplement rapide de certains niveaux.

Une approche simplifiée mais fructueuse pour la compréhension des transitions non radiatives est d'utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer pour la description des niveaux de terres rares couplés aux vibrations de la matrice. La figure 4 présente de tels niveaux dont la position en énergie dépend de la coordonnée de vibration Q dans un modèle simplifié à une dimension. On voit sur cette figure que l'énergie de l'état excité au lieu de passer «verticalement» sur le niveau fondamental en émettant un photon, peut transiter par effet tunnel au travers de la barrière qui sépare les deux niveaux lorsqu'ils s'approchent pour des valeurs de $Q \neq 0$, c'est-à-dire pour des amplitudes de vibration non nulles.

Mathématiquement le problème est traité de la façon suivante. On appelle hamiltonien non adiabatique H_{na} le terme qu'il faut négliger dans la théorie de Born-Oppenheimer pour établir des niveaux adiabatiques comme ceux représentés sur la Figure 5. Si l'on gardait ce terme on ne pourrait plus obtenir d'états distincts, cela signifierait que l'ion terre rare serait aussi bien dans son état excité que dans son état fondamental. On comprend alors que H_{na}

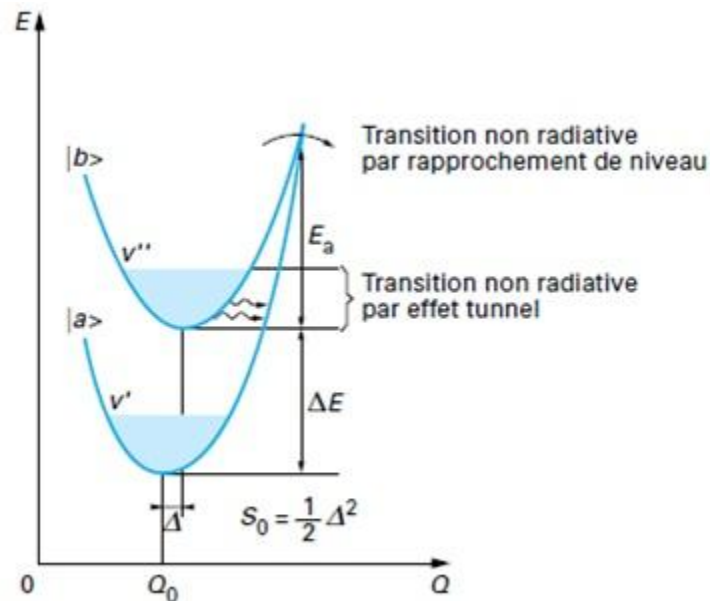


Figure 5. Diagramme de configuration montrant des états de Born-Oppenheimer et schématisation des processus multiphonon correspondants

causant ce mélange d'états, soit le terme qui provoque la transition non radiative induisant l'ion à passer de l'état excité au fondamental sans émettre de photon.

V.3.4 Transfert d'énergie

Lorsque la concentration en ions terres rares est importante dans une matrice, des interactions ion-ion se produisent sous forme de transfert d'énergie. En effet, la probabilité pour que les terres rares se rapprochent augmente, et par conséquent la distance moyenne Terre-rare/terre-rare diminue : la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie augmente.

Les mécanismes de transfert peuvent être résonnants ou non résonnants.

- On dit que le mécanisme est résonnant, lorsque l'ion donneur va relaxer vers un niveau inférieur, l'ion accepteur absorbe toute l'énergie libérée et passe du niveau fondamental à un niveau excité.
- On dit que le mécanisme est non résonnant, lorsque l'échange se fait avec l'émission ou l'absorption d'un phonon pour compenser la non-résonance.

V.3.4.1 Relaxation croisée

La relaxation est dite croisée lorsque les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires entre l'état excité d'origine et l'état fondamental, après transfert.

La Figure 6 schématise le processus de relaxation croisée. Ce processus est la cause principale de la limitation à la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans une matrice hôte, parce qu'il dépeuple le niveau émetteur par un mécanisme non radiatif en perdant la totalité de l'énergie d'excitation. On l'appelle aussi processus d'auto extinction. Ce phénomène dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur.

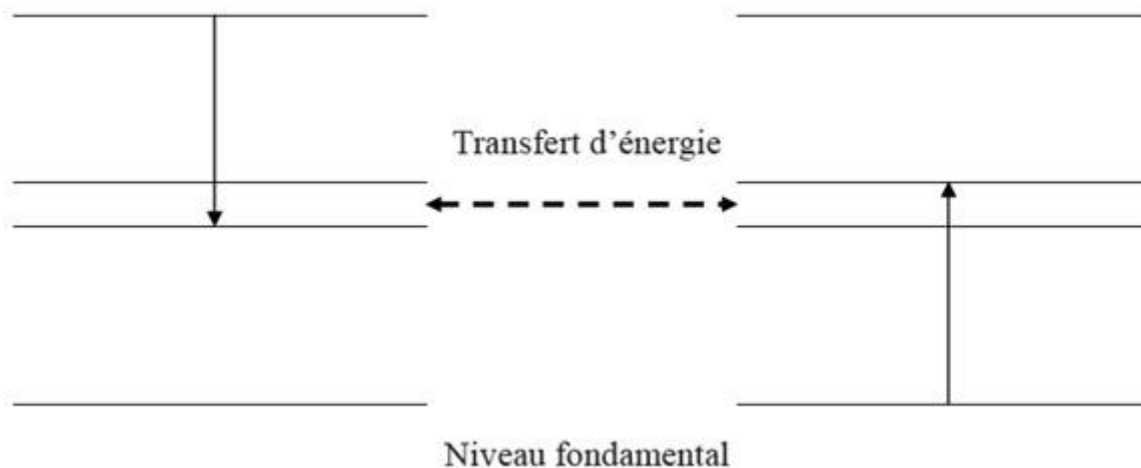


Figure 6. Processus de relaxation croisée

V.3.4.2 Transfert d'énergie assisté de phonons.

Considérons deux atomes de terres rares, un donneur (D) et un accepteur (A), dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Le transfert d'énergie ne fait donc pas intervenir les mêmes états excités. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait contribution des phonons de la matrice. Ce transfert est assisté par émission ou absorption de phonon selon que la différence d'énergie de transition du donneur ($D^* \rightarrow D$) est supérieure ou inférieure à celle de l'accepteur ($A \rightarrow A^*$) respectivement. Les Figure 7 et Figure 8 illustrent ce phénomène.

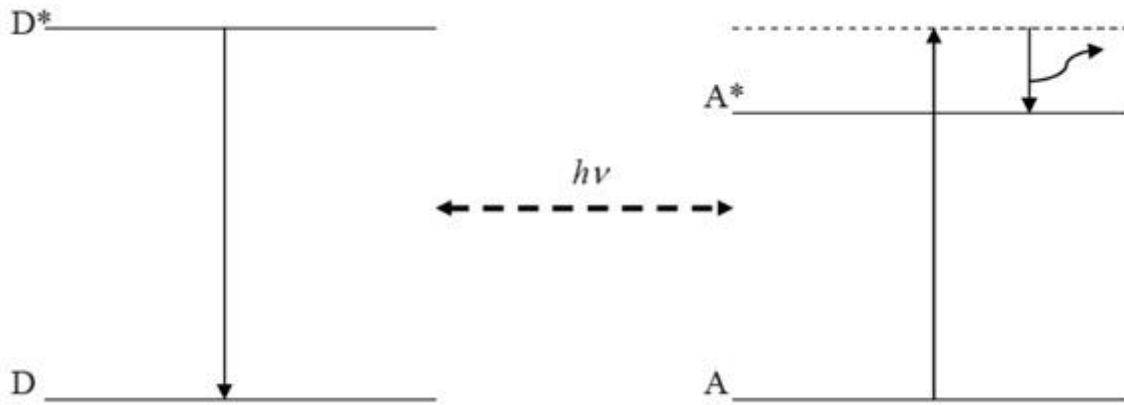


Figure 7. Transfert assisté par émission de phonons

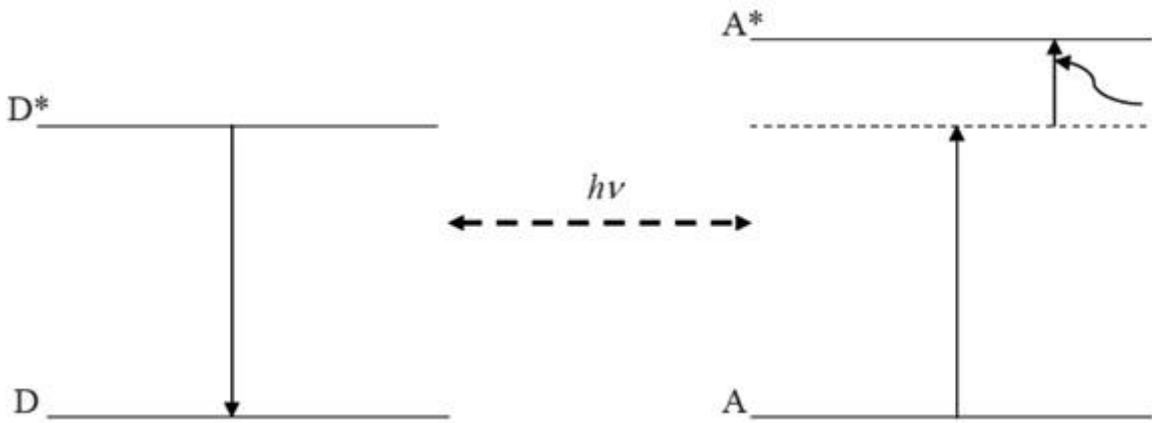


Figure 8. Transfert assisté par absorption de phonons

V. 4 Facteurs influençant le signal.

4. 1 Lumière parasite.

La présence d'une lumière parasite à une longueur d'onde extérieure à la bande ou au profil d'absorption et tombant sur le détecteur.

4. 2 Influence du bruit.

Toute mesure d'intensité du rayonnement est accompagnée d'un "bruit" qui a plusieurs origines: source de rayonnement, fluctuations dans le nombre d'espèces absorbantes, bruit du détecteur, de l'électronique... et à cause de la loi logarithmique, l'incertitude obtenue sur la concentration en exploitant la loi de Beer-Lambert va varier avec cette intensité. Dans le meilleur des cas le bruit va être apporté par le détecteur et il est différent en UV-VIS et en IR :

- en UV-VIS le bruit est proportionnel à \sqrt{I} , I étant l'intensité mesurée par le détecteur
- en IR, le bruit peut être considéré comme constant

On note qu'il vaut mieux éviter de travailler vers les absorbances très fortes ou très faibles pour obtenir une incertitude relative tolérable.

4. 3 Autres perturbations.

Il existe d'autres phénomènes pouvant perturber la mesure des intensités: notamment la présence de particules (diffusion, turbidité), la présence d'autres constituants ayant une absorption à la longueur d'onde de travail (interférences), la dérive d'intensité I_0 de la source... Un certain nombre de techniques et de traitements des données permettent de s'affranchir ou de limiter ces phénomènes, notamment en spectrophotométrie d'absorption atomique pour la correction de la diffusion ou absorption due au fond, en spectrophotométrie moléculaire (UV-VIS et IR) pour la correction des interférences ou mieux l'analyse multicomposants.

4. 4 L'effet STARK.

Sous l'action d'un champ électrique, les niveaux d'énergie d'un atome sont perturbés, et par conséquent, les raies émises par cet atome seront modifiées. Elles sont composées en plusieurs raies dont la "raie moyenne" peut être déplacée par rapport à la raie initiale. Cet effet, qui est analogue à l'effet *ZEEMAN*, est cependant beaucoup plus complexe à observer, car une source lumineuse est le plus souvent composée d'un gaz partiellement ionisé dans lequel le champ électrique qu'on peut appliquer est limité par la conductivité.

4.5 Largeur des transitions optiques.

Dans cette partie nous allons présenter les différents mécanismes qui sont à l'origine de l'élargissement des niveaux d'énergie.

L'une des principales causes de ce phénomène est le fait que les ions terre rare occupent dans la matrice hôte, verre ou cristal, des sites cristallographiques différents. Compte tenu de l'influence que la symétrie locale a sur les propriétés spectroscopiques de la terre rare, cela implique un comportement spécifique pour chaque ion de la matrice, par rapport à ses congénères.

Ce type d'élargissement est connu sous le nom d'élargissement inhomogène (Figure 9b), dans les verres, l'élargissement inhomogène est dû au désordre intrinsèque de la matrice vitreuse. Dans une telle matrice chaque ion se trouve dans un environnement unique, ce qui

explique le fait que les terres rares placées dans une matrice vitreuse présentent des largeurs inhomogènes très supérieures à celles dans un environnement cristallin [16].

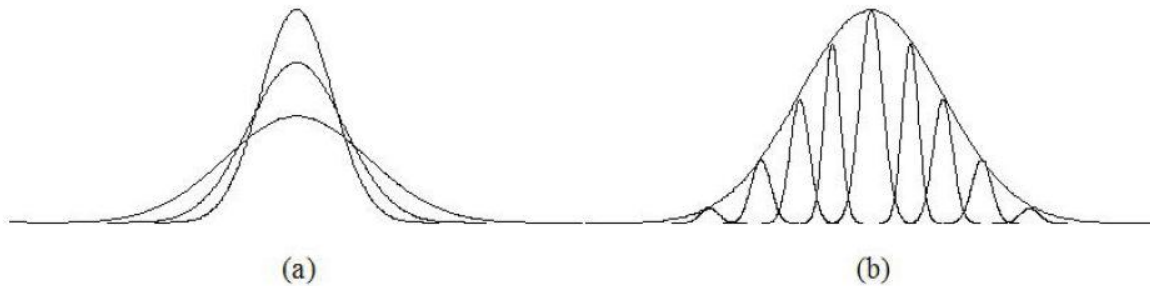


Figure 9. a) élargissement homogène et b) élargissement inhomogène

L'élargissement homogène (figure 9a) est dû à l'interaction entre l'atome et le champ de phonon l'environnant. Toutes les transitions ont le même pic en fréquence et la même largeur, l'élargissement homogène dépend de la température [17].

V.5 Etude Spectroscopique de fluorescence des systèmes vitreux.

Le dopage des verres est effectuée par des lanthanides. Les ions de terres rares sont incorporés sous forme de fluorures (LnF_3 où $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tb}$) par substitution d'oxyde d'antimoine. Les quantités incorporées sont de 0,2 % en mole pour les verres à base d'antimoine et de 0.8% en mole pour le verre à base d'oxyde de tellure.

V.5.1 Mesure expérimentale des spectres d'émission.

Le fluorimètre utilisé est un Fluorolog-3TM fluorimeter (FL3-22, Horiba Jobin Yvon, Japon), piloté par le logiciel FluorescenceTM (Figure 10). La source est une lampe Xénon de 450W, en solution l'intensité est collectée à 90% par rapport à la source (mode Right Angle). Typiquement les fentes (slit) sont réglées de manière symétrique en excitation et en émission (valeurs variant de 1 à 5 nm en fonction de la concentration et du rendement quantique du fluorophore) [18].



Figure 10. Fluorimètre (FL3-22, Horiba Jobin Yvon, Japon).

V.5.2 Verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$.

Le choix de la composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ est dû à la grande stabilité de celui-ci ainsi que sa qualité vitreuse.

1) Spectroscopie de fluorescence du Dy^{3+} .

La Figure 11 représente le spectre d'absorption du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé à 0.2% d'ion Dy^{3+} . Toutes les transitions dans le spectre d'absorption de Dy^{3+} se font de l'état fondamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ aux différents états excités. Les bandes d'absorption observées centrées à 1089 nm, 1210 nm, 1356 nm, 1450 nm, 1521 nm, sont affectés à ${}^6\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2}$.

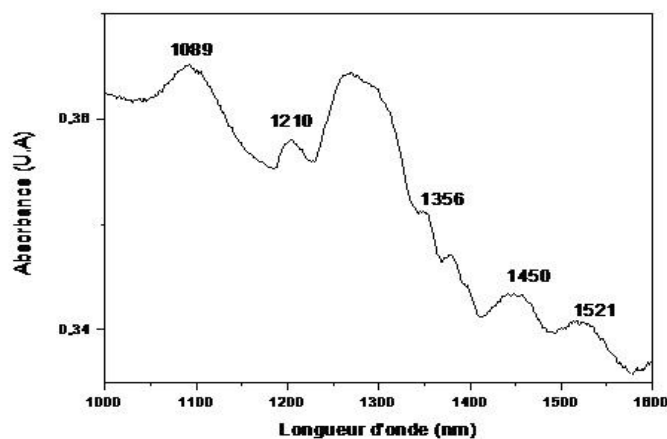


Figure 11. Spectre d'absorption de l'échantillon $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Dy^{3+}

On doit signaler que les pics trouvés dans le spectre d'absorption n'ont pas les mêmes valeurs que la littérature et d'autres pics ne sont pas apparus. Ceci est dû à l'effet Stark.

La Figure 12 présente le spectre d'émission du verre dopé 0.2 mol% Dy^{3+} avec une longueur d'onde égale à 395 nm. Lorsque le niveau $^4I_{13/2} + ^4F_{7/2}$ de Dy^{3+} est excité à une longueur d'onde de 388 nm et si ce niveau est à l'intérieur de l'énergie d'excitation thermique à température ambiante, nous n'obtenons pas de fluorescence à partir de ce niveau. L'état le plus proche du Dy^{3+} est $^4F_{9/2}$ dont l'énergie est de 21100 cm^{-1} par rapport à l'état fondamental. Cet état est séparé du niveau énergétique inférieur ($^6F_{1/2}$) par environ 7000 cm^{-1} , ce qui rend la relaxation multiphonon négligeable en dépit des grandes valeurs d'énergies de phonons sous forme de chaleur (900 cm^{-1}). A partir de ce spectre d'émission, nous avons observé trois transitions d'émission pour ce verre dopé 0.2% Dy^{3+} , qui sont affectées à $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (483 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (574 nm), et $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (663 nm) respectivement (Figure 13). Parmi ces transitions, on notera la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ qui a montré une intensité lumineuse d'émission jaune, soit une majeure partie de l'intensité d'émission.

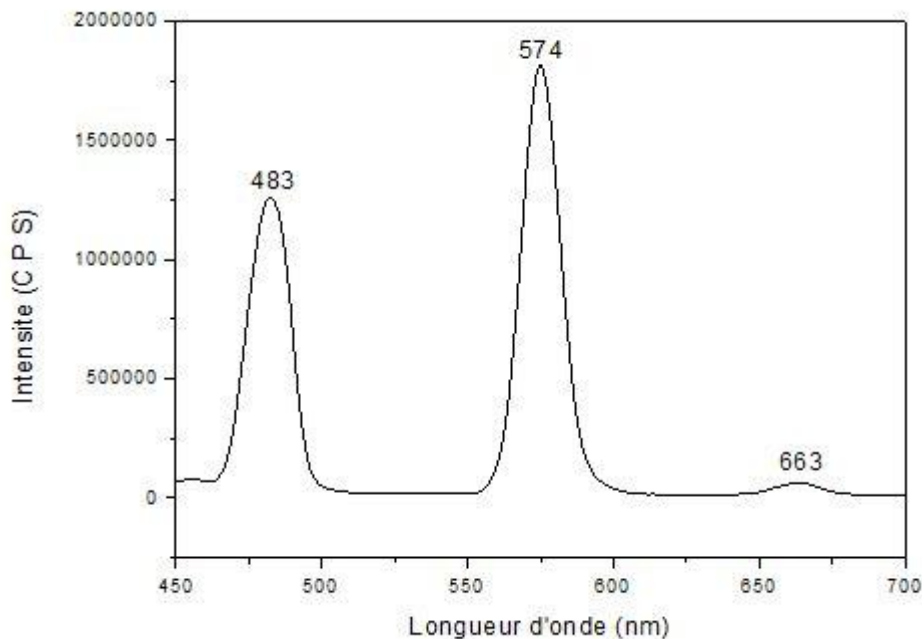


Figure 12. Spectre d'émission obtenu entre 450 et 700 nm par excitation à 395 nm dans le verre $80Sb_2O_3-20PbCl_2$ dopé 0.2% Dy^{3+} .

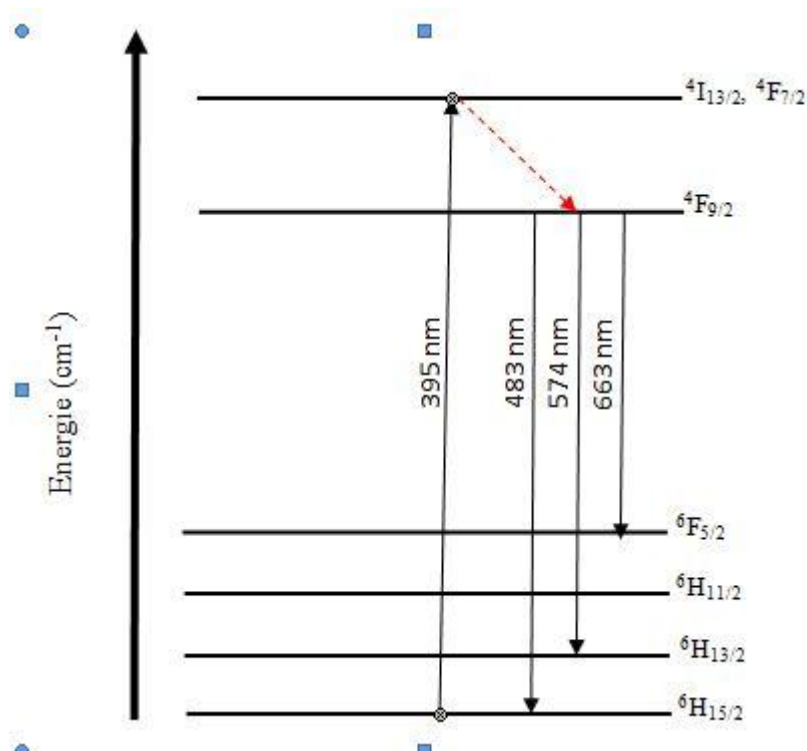


Figure 13. Mécanisme d'émission de l'ion Dy^{3+} dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$

2) Spectroscopie de fluorescence du Sm^{3+} .

Le spectre d'absorption du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé aux ions Sm^{3+} (0,2%) est réalisé dans l'intervalle 400-2200nm. On a trouvé les bandes d'absorption suivantes (Figure 14):

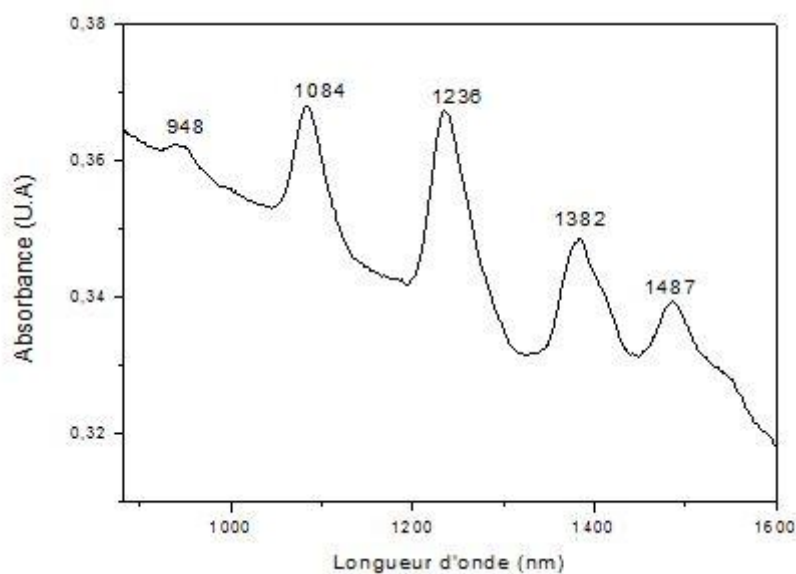


Figure 14. Spectre d'absorption de l'échantillon $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Sm^{3+} .

La Figure 15 représente le spectre d'émission du verre dopé à 0.2 Sm³⁺. Lorsque le niveau ⁴F_{7/2} (415nm) de Sm³⁺ est excité, la population initiale finit par atteindre le niveau ⁴G_{5/2}. Entre le niveau ⁴F_{7/2} et ⁴G_{5/2}, il y a plusieurs niveaux avec des différences d'énergies plus petites, qui, par leur efficacité de relaxation non radiative, favorisent la population du niveau ⁴G_{5/2}. Cet état est séparé du suivant ⁶F_{11/2} d'environ 7000 cm⁻¹, ce qui rend la relaxation multiphonon négligeable. Ainsi, il pourrait être précisé que les transitions radiatives et de relaxation par le transfert d'énergie non radiatives sont les deux principaux processus qui pourraient finalement dépeupler l'état ⁴G_{5/2}.

Les spectres d'émission ont mis en évidence quatre transitions d'émission, qui sont assignées à ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} (563nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} (599 nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} (645 nm), ⁴G_{5/2} → ⁶H_{11/2} (706 nm)(figure 14). Parmi ces quatre bandes d'émission, la transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} (599 nm) se traduit par une forte émission orange. Le Sm³⁺ a montré aussi des émissions de couleur orange vif-rougeâtre par exposition à une source UV. La transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} avec ΔJ = ± 1 est un dipôle magnétique (MD) mais il est également dominé par un dipôle électrique (ED), l'autre transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} est purement dipolaire électrique [19].

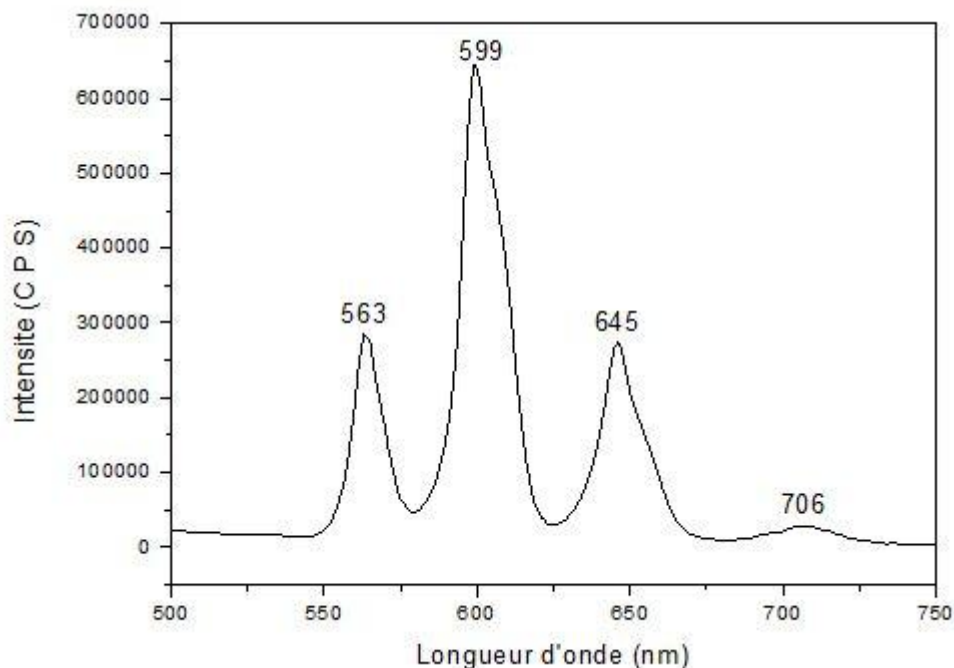


Figure 15. Spectre d'émission obtenu entre 500 et 750 nm par excitation à 415 nm dans le verre 80Sb₂O₃-20PbCl₂ dopé 0.2% Sm³⁺.

En règle générale, le rapport de l'intensité de la transition ED à MD a été utilisé pour mesurer la symétrie de l'environnement local des ions trivalent 4f. Plus l'intensité de la transition ED est grande, plus le site est de nature asymétrique [24]. Dans notre cas, la transition ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ de l'ion Sm^{3+} est plus intense que ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (MD), ce qui indique la nature asymétrique de la matrice du verre.

Le schéma des niveaux d'énergie pour l'excitation observée et les transitions d'émission des ions Sm^{3+} sont présentés dans la Figure 16.

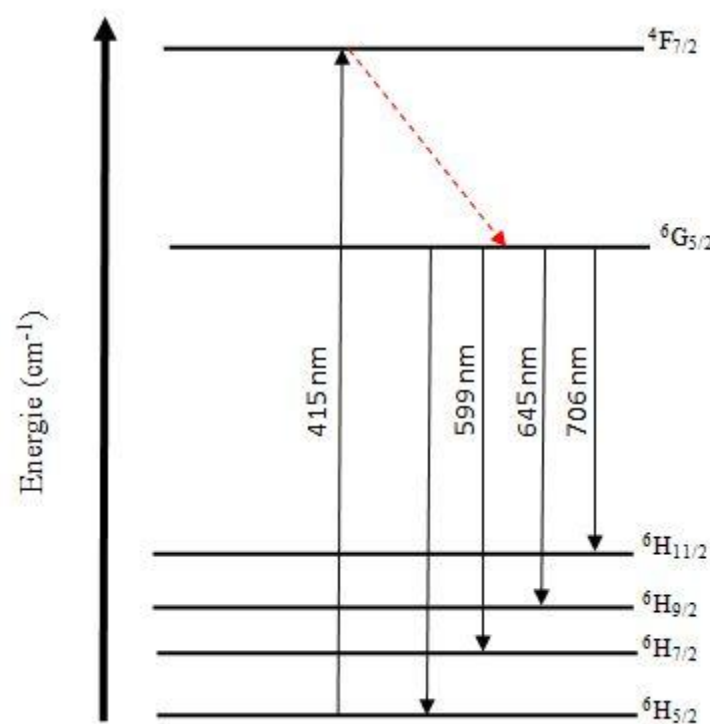


Figure 16. Mécanisme d'émission de l'ion Sm^{3+} dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$

3) Spectroscopie de fluorescence du Tb^{3+} .

Les spectres d'absorption et la fluorescence de Tb^{3+} dans différents réseaux ont été étudiés par plusieurs chercheurs [2, 20-23]. L'état fondamental de Tb^{3+} est 7F_6 avec ses autres composants formant les états excités de basse amplitude. Certains de ses états excités bas de Tb^{3+} sont ${}^5D_{4,3,2,1}$, ${}^5L_{10}$, 5G_6 , 5L_9 , etc. Il a été constaté que les échantillons dopés Tb^{3+}

présentent des spectres d'absorption d'intensité très faible. Toutefois, ils donnent une fluorescence intense dans la région verte [24-27].

La Figure 17 montre le spectre d'émission du verre dopé à 0,2% de Tb^{3+} . Dans ce spectre d'émission on a identifié trois transitions : $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm, vert fort, FWHM = 11 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 nm, orange moyen, FWHM = 15 nm) et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 nm, moyen rouge foncé, FWHM = 11 nm) qui sont schématisées dans la figure 16.

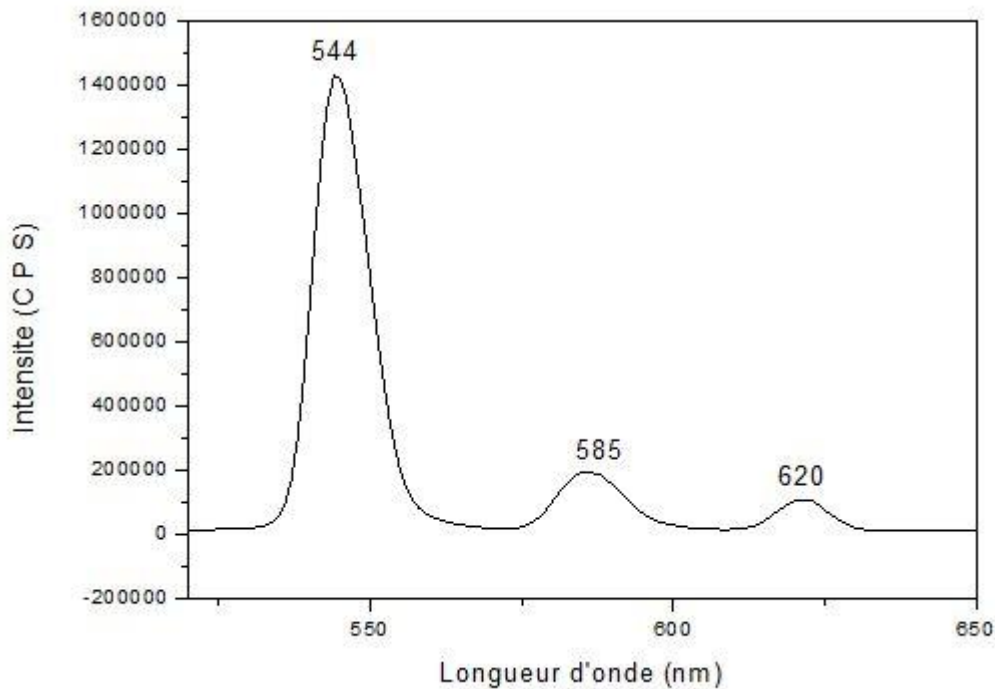


Figure 17. Spectre d'émission obtenu entre 480 et 650 nm par excitation à 488 nm dans le verre $80Sb_2O_3-20PbCl_2$ dopé 0.2% Tb^{3+}

Lorsqu'il est excité à longueur d'onde d'excitation de 488 nm, les niveaux 5D_4 de Tb^{3+} sont peuplés. En raison de la grande différence entre ce niveau et le niveau supérieur 7F_0 ($\Delta E = 14800 \text{ cm}^{-1}$) combiné avec la faible énergie phonons du verre, la relaxation multiphonon du niveau 4D_4 au niveau 7F_0 n'a pas eu lieu, puisque 25 photons sont nécessaires pour combler l'écart par la relaxation multiphonon. Par conséquent, la population du niveau 5D_4 devrait augmenter considérablement sous l'effet de la faible énergie de phonon du verre, ce qui conduit à une intense émission verte (Figure 18).

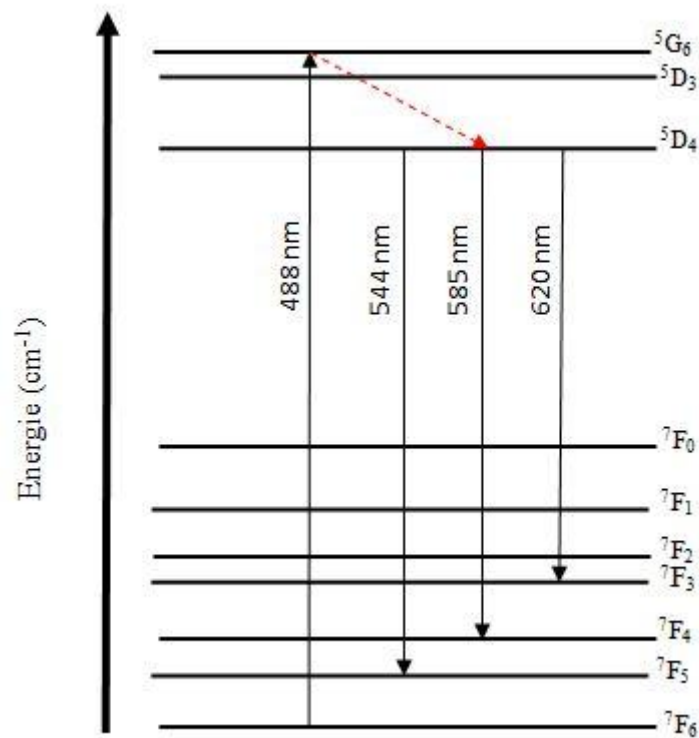


Figure 18. Mécanisme d'émission de l'ion Tb^{3+} dans le verre $80Sb_2O_3-20PbCl_2$.

4) Spectroscopie de fluorescence du Ho^{3+} .

Les minéraux du holmium activés manifestent une luminescence verte correspondant à la transition d'un état 5S_2 à l'état fondamental 5I_8 . Parce que Ho^{3+} a des raies lumineuses liées à des transitions électroniques partant du même niveau excité, les spectres ne changent pas avec l'énergie d'excitation. La forte intensité de la luminescence verte indique que la désactivation des hauts niveaux 5S_2 accompagnée de l'émission IR à partir du niveau 5I_7 n'est pas complète, mais il en résulte un temps de décroissance relativement court de l'émission verte du Ho^{3+} [28].

La Figure 19 présente le spectre d'émission du verre dopé Ho^{3+} avec une longueur d'onde d'excitation de 470 nm. Trois bandes d'émission à 543 nm (couleur verte-jaune), 651 nm (couleur rouge) et 754 nm sont observées à partir de ce spectre, ce qui pourrait être attribué aux transitions $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ et $^5S_2 \rightarrow ^5I_7$ respectivement.

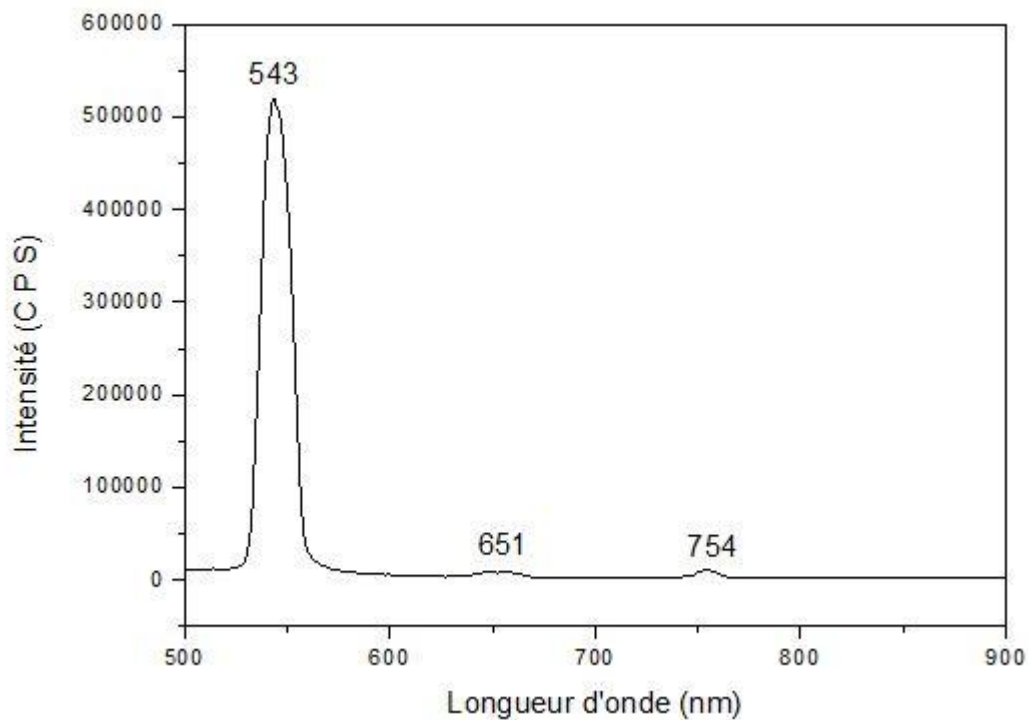


Figure 19. Spectre d'émission obtenu entre 500 et 900 nm par excitation à 470 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Ho^{3+}

5) Spectroscopie de fluorescence de Er^{3+} .

La principale caractéristique est l'émission verte correspondant aux transitions d'un état $^4\text{S}_{3/2}$ à l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. En même temps, une luminescence intense peut être détectée à $1,5 \mu\text{m}$, qui correspond aux transitions de résonance $^4\text{I}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$. La présence de la luminescence verte indique que la désactivation du haut niveau accompagné d'émission IR n'est pas complète, mais il en résulte un temps de décroissance relativement court d'émission verte de l' Er^{3+} [28].

La (Figure 20) figure 3 montre les spectres d'absorption du verre dopé Er^{3+} . A partir de ce spectre, des bandes d'absorption à 522 nm, 542 nm, 652 nm qui pourraient être assignées aux transitions vers $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ à partir de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ respectivement.

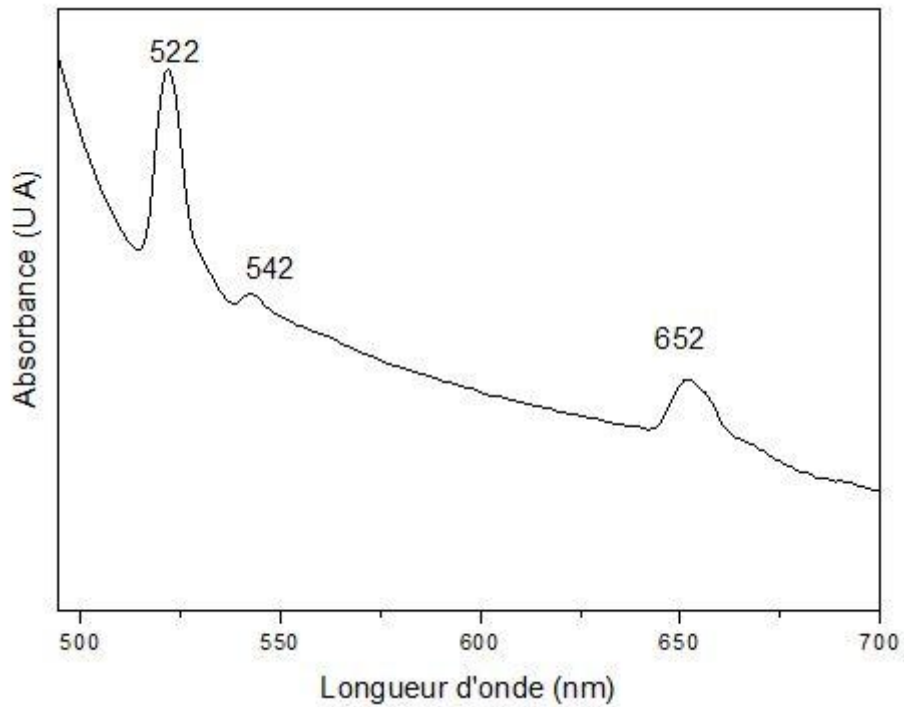


Figure 20. Spectre d'absorption de l'échantillon 80Sb₂O₃-20PbCl₂ dopé 0.2% Er³⁺.

La Figure 21 montre le spectre d'émission du verre dopé 0.2% Er³⁺ avec une longueur d'onde d'excitation de 465 nm, à partir de laquelle une forte bande d'émission dans le vert à 545 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et une autre bande d'émission faible à 524 nm ($^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) sont observées. On note qu'une autre bande à 619 nm ($^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) n'est pas détectée probablement en raison de l'effet Stark.

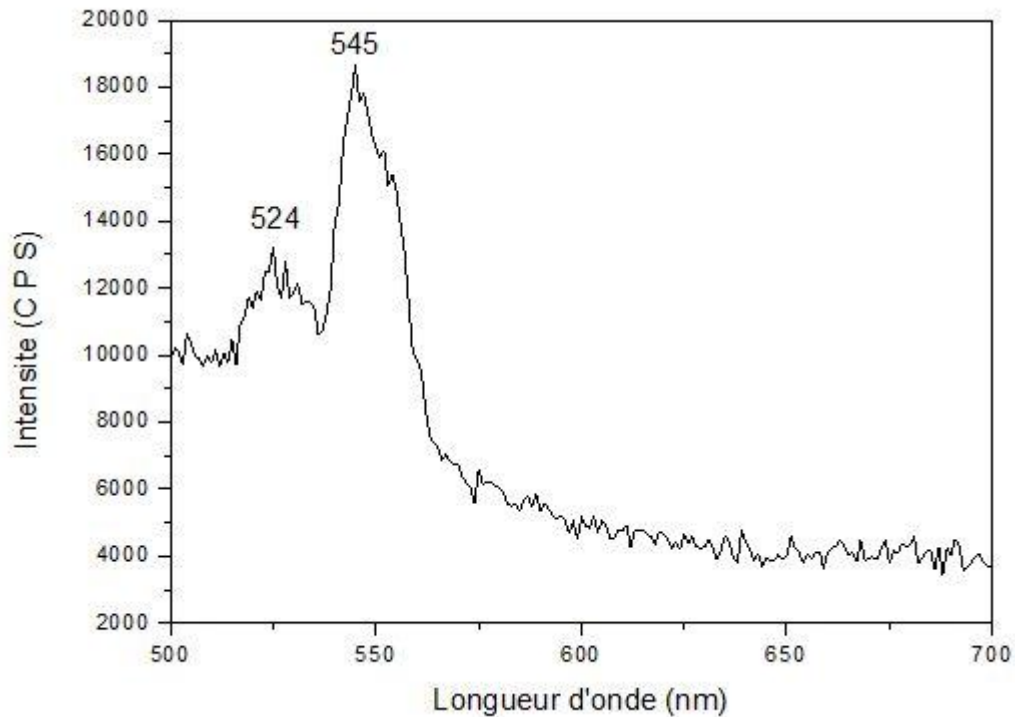


Figure 21. Spectre d'émission obtenu entre 500 et 700 nm par excitation à 465 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Er^{3+}

V.5.3 Verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$.

Pour le verre ternaire, nous avons choisie la composition $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$ pour sa qualité vitreuse et voir une éventuelle différence entre le binaire choisie ($80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$) et notre verre ternaire.

1) fluorescence du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$ dopés aux ions $0.2\%\text{Sm}^{3+}$.

Le spectre de fluorescence de Sm^{3+} obtenu lors de l'excitation à 415 nm est rapporté dans la Figure 22. Un spectre similaire est obtenu avec une excitation à 476,5 nm, 488 nm et 496,5 nm mais le rendement de fluorescence est faible [29]. Le spectre montre quatre pics larges près de 563, 599, 645 et 704 nm, où le dernier est très faible. Les pics de fluorescence sont attribués aux transitions ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ (563nm), ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (599 nm), ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (645 nm), ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (704 nm). Le pic de fluorescence du à la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, près de 599 nm apparaît très intense et semble avoir deux composantes. Ces composantes sont très probablement dues à la division Stark des niveaux ioniques, bien que la possibilité de transition des niveaux ${}^4\text{F}_{3/2}$ et ${}^4\text{G}_{7/2}$ vers certains niveaux les plus bas pour donner des pics voisins ne puisse pas être exclue.

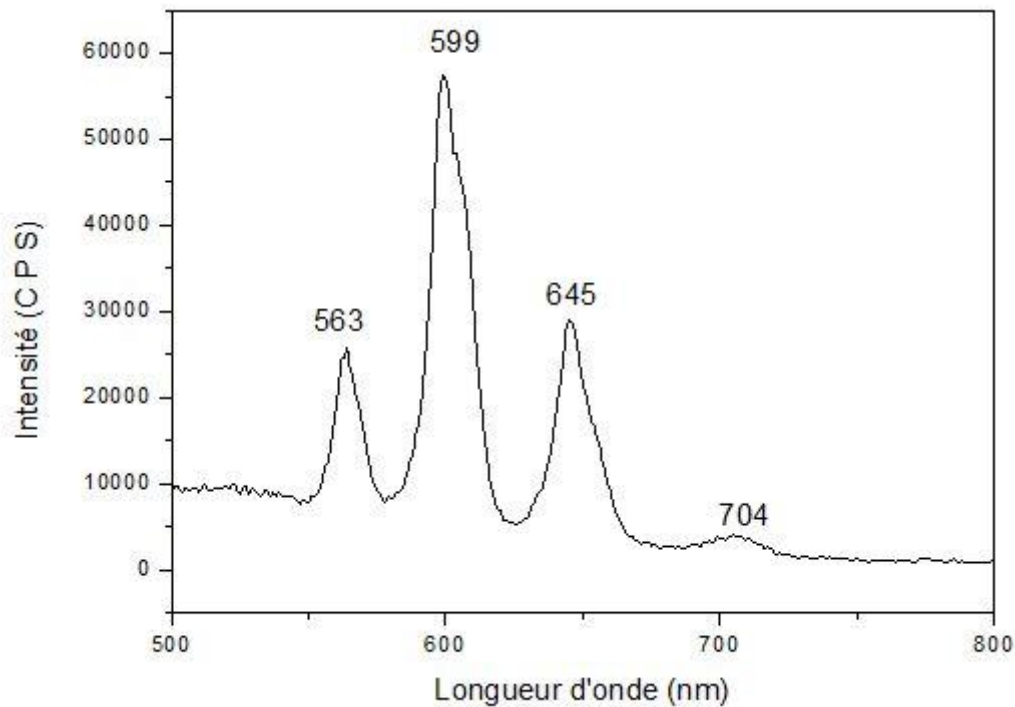


Figure 22. Spectre d'émission obtenu entre 500 et 800 nm par excitation à 415 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2\text{-MoO}_3$ dopé 0.2% Sm^{3+}

V.5.4 Verre $\text{TeO}_2\text{-LaOBr}$.

Le choix de la composition vitreuse de notre verre est basé sur sa grande stabilité, l'absence de pic de cristallisation favorise notre choix (tableau 5, chapitre 4).

1) fluorescence du verre $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{LaOBr}$ dopés aux ions 0.8% Tb^{3+} .

La Figure 23 représente le spectre d'émission du verre $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{LaOBr}$ dopé à 0.8% Tb^{3+} . A partir de ce spectre, quatre bandes d'émission centrées à 546 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 587 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) et 622 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) [30, 31] ont été observées. Parmi elles, on notera l'émission verte brillante à 546 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). Les transitions d'émission ont montré des bandes d'émission nettes dues à une transition intérieure f-f, à partir du niveau excité vers un niveau inférieur, comme $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{J(=0-6)}$ pour Tb^{3+} . Lorsque les ions Tb^{3+} sont excités par des rayons UV, les transitions électroniques, soit $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (émission bleu) ou successives $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ et $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (émission verte) ont lieu, où $J = 0, 1, \dots, 6$ [32]. Des bandes d'émission de petites et grandes largeurs sont remarquées de 480 nm à 630 nm. L'émission est verte à 546 nm, découle de la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ [33].

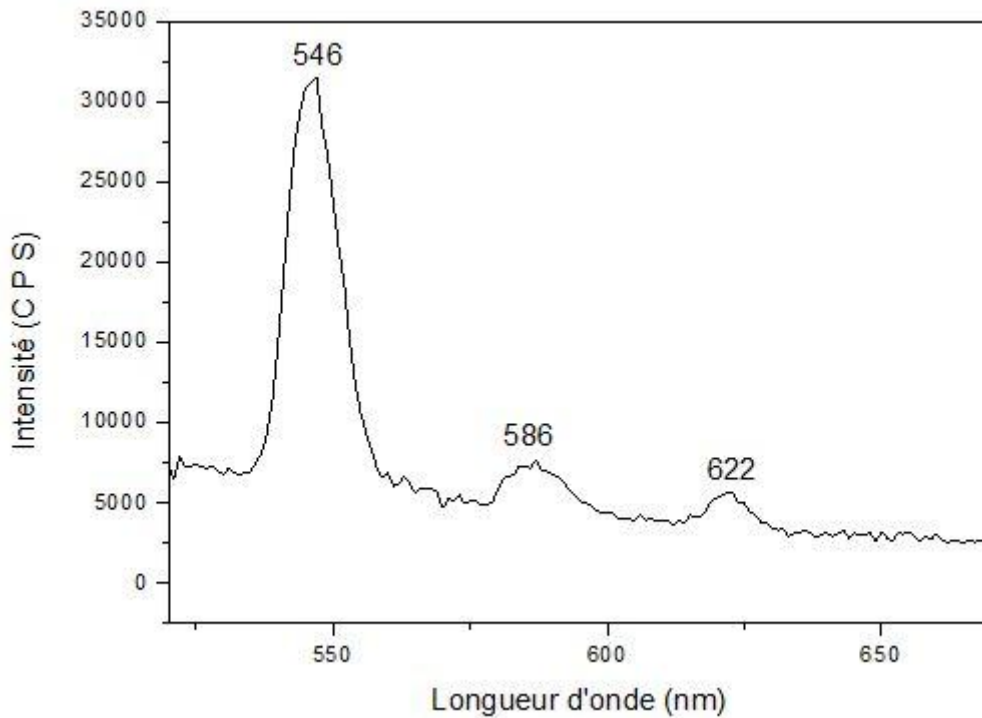


Figure 23. Spectre d'émission obtenu entre 480 et 700 nm par excitation à 488 nm dans le verre 80TeO₂-20LaOBr dopé 0.2% Tb³⁺

V.6 Conclusion.

Certaines propriétés spectroscopiques des terres rares (Dy³⁺, Sm³⁺, Ho³⁺, Tb³⁺, Er³⁺) dans des matrices vitreuses ont été étudiées et sont présentées dans ce travail. La limite maximale du dopage a été identifiée à 0.2% pour les verres Sb₂O₃-PbCl₂, Sb₂O₃-PbCl₂-MoO₃ et 0.8% pour le binaire 80TeO₂-20LaOBr. Au delà de ces teneurs, les terres rares ne sont pas solubles dans la matrice vitreuse et il y a formation d'agrégats avec des tailles plus ou moins grandes selon le taux de dopage. Cette agrégation provoque à son tour une saturation de l'émission induite par la désexcitation par transfert d'énergie entre les ions formant l'agrégat.

On envisage des mesures des durées de vie expérimentale et théorique des niveaux des ions terres rares dans nos verres à partir des probabilités d'émission radiative dipolaire électrique, calculées à partir des paramètres de Judd-Ofelt.

V.7 Bibliographies.

1. Auzel, F., Hand-book on the Physics and Chemistry of Rare-Earths. Vol. 22. 1996: Elsevier Science.
2. (B.C.), B.G.e.G., Luminescent Materials (Les matériaux luminescents)1994: Spinger.
3. PEYROT, D.A., 2006, thèse de l'universite de Laval, Québec.
4. Bethe, H., Ann. Phys.(Leipzig), 1929. 3: p. 133.
5. Racah., G., Theory of Complex Spectra. I. Physical Review, 1942. 61: p. 186.
6. Racah, G., Theory of Complex Spectra. II. Physical Review, 1942. 62: p. 438.
7. Racah., G., Theory of Complex Spectra. III. Physical Review, 1943. 63: p. 367.
8. Racah., G., Theory of Complex Spectra. IV. Physical Review, 1949. 76: p. 1352.
9. BONFILS, J.d., 2007, thèse de l'universite de Claude Bernard-Lyon1.
10. ZOHRA, B.-C., 2007, thèse Doctorat de l'universite d'Annaba.
11. Guokui Liu, B.J., Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials2005: Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
12. Mougel, F., 1999, thèse de Doctorat de l'universite de Pierre et Marie Curie Paris VI.
13. BRUNET, F., 2000, université de LAVAL.
14. HAQUIN, H., 2003, thèse de Doctorat de l'université de Rennes1.
15. PERSON, J.L., 2004, thèse de Doctorat de l'universite de Rennes1.
16. VASILIEF, I., 2003, thèse de doctorat de l'universite Claude Bernard-LyonI.
17. ALOMBERT-GOGET, G., 2007, thèse de doctorat de l'Université d'Angers.
18. Farhaoui A., 2010, Mémoire de Master-Université de Rennes1-.
19. May P.S., D.H.M., F.S. Richardson, R.C. Carter, C.E. Miller, R.A. Palmer, J.Lumin., 1992. 51: p. 249.
20. RABBINER, N., J. Opt. Soc. Am., 1965. 55: p. 436.
21. JOUBERT M. F ., B.J., R. MONCORGE and G. BOULON, J. Phys. (Paris), 1982. 43: p. 893.
22. BRANDSTADTER I. J ., R.R.a.S.L., Solid State Commun., 1972. 11: p. 1235.
23. HOSHINA, S.K.a.T., J. Phys. Soc. Jpn., 1972. 32: p. 1059.
24. G. Lakshminarayana, J.Q., M.G. Brik, I.V. Kityk, J. Phys. Condens. Matter, 2008.
25. H. Lin, E.Y.-B.P., X. Wang, X. Liu, J. Alloys Compd., 2005. 390: p. 197-201.
26. K. Pátek, i.J.G.E.E. Glass Lasers1970: Butterworth,England.
27. Drexhage M.G., J.M. Parker, M.W. Moore, S.F. Carter, J.V. Wright (Eds.),. Fluoride Glass Optical Fibers1990: Blackie, Glasgow.

28. Michael Gaft, R.R., Gérard Panczer, *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials* 2005: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
29. Mahato K.K., D.K.R.a.S.B.R., OPTICAL STUDIES OF Sm³⁺ DOPED OXYFLUOROBORATE GLASS. *Solid State Communications*, 1998. 108: p. P 671–676.
30. X. Zhang, J.Z., L. Liang, Q. Su, *Mater. Res. Bull.*, 2005. 40: p. 281.
31. G. Lakshminarayana, J.Q., Photoluminescence of Eu³⁺, Tb³⁺ and Tm³⁺-doped transparent SiO₂–Al₂O₃–LiF–GdF₃ glass ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 476: p. 720-727.
32. T. Hayakawa, N.K., K. Yamada, *J. Lumin.*, 1996. 68: p. 179.
33. Z. Xu, Y.L., Z. Liu, D.Wang, *J. Alloys Compd.*, 2005. 391: p. 202.

Conclusion générale.

L'objectif premier de ce travail était d'élaborer des verres homogènes et exempts de cristaux, présentant des propriétés physiques particulières avec un accent particulier sur la transmission dans l'infrarouge en vue d'applications optiques tirant partie de leur faible énergie de phonon ou de leurs caractéristiques non linéaires.

La première étape consiste en l'exploration de systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine, dans des systèmes ternaires impliquant des oxydes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-MO}_n$ ($\text{MO}_n = \text{MnO}, \text{LiBO}_2$), un bromure $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbBr}_2$ et un chlorure $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$. Cette opération nous a permis de déterminer les zones vitreuses de ces systèmes ainsi que leurs caractéristiques thermiques.

La détermination systématique des températures caractéristiques par calorimétrie différentielle témoigne à la fois de l'état vitreux des échantillons et de leur stabilité thermique : la majorité des compositions présentent un grand facteur de stabilité.

Par la suite, nous avons choisi d'étudier le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbCl}_2$ qui conduit à des verres stables et de bonne qualité. Le choix c'est porté sur deux séries d'échantillons de verre dans lesquels on a substitué Sb_2O_3 par PbCl_2 ou MoO_3 . Il est observé qu'à l'inverse du volume molaire la densité ne varie pas linéairement avec la concentration PbCl_2 . L'évolution de la dilatation thermique et de la micro-dureté par rapport à la teneur en molybdène suggère que la structure de verre contient des tétraèdres MoO_4 isolés à faible concentration de MoO_3 tandis que se forment des octaèdres MoO_6 quand cette concentration augmente au-delà de 15% en mole.

Dans une seconde étape, Nous avons étendu notre étude à des verres à base d'oxyde de tellure sous forme de binaires : $\text{TeO}_2\text{-MX}$ ($\text{MX} = \text{LaOBr}, \text{NbCl}_5, \text{BiOCl}$) et ternaires $\text{TeO}_2\text{-SrO-MX}'$ ($\text{MX}' = \text{PbCl}_2, \text{AlCl}_3$), $\text{TeO}_2\text{-NbCl}_5\text{-SrCl}_2$. Compte tenu de leur stabilité et de leur large domaine de transparence, ces verres de composition originale constituent une matrice d'accueil prometteuse pour des lanthanides afin de réaliser des composants optiques actifs.

Finalement, l'intérêt remarquable des terres rares dans le domaine optique nous a amené à doper nos verres ($80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$, $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{MoO}_3\text{-}10\text{PbCl}_2$, $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{LaOBr}$) avec des terres rares (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+}). La limite de solubilité des lanthanides est de 0.2% pour le verre à base d'oxyde d'antimoine et 0.8% pour le verre d'oxyde de tellure. Au delà de ces valeurs la qualité du verre et la luminescence se dégradent.

Perspectives.

Ce travail appelle plusieurs développements. Sur le plan fondamental, des études structurales restent à effectuer pour déterminer les coordinences des cations et la topologie du réseau vitreux, ainsi que l'évolution structurale en fonction de la composition chimique. Sur un plan pratique, l'optimisation de la qualité optique et le contrôle de la nucléation constituent des points clés pour la réalisation de guides d'ondes et de composants optiques.

L'étude des verres dopés aux terres rares devra être complétée par la détermination des paramètres d'intensité de Judd-Ofelt. On pourra en déduire les propriétés radiatives théoriques telles les probabilités de transition, les taux de branchements et les durées de vie des états excités. Les valeurs calculées seront ensuite comparées avec les valeurs mesurées. Un dernier domaine de recherches concerne l'étude des propriétés optiques non linéaires.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Généralités.	
I.1. Définition d'un verre.....	4
I.2. Formation des verres.....	4
I.2. 1. Approche chimique.....	4
I.2.2 Approche cinétique.....	6
I.3. Température de transition vitreuse.....	7
I.4. Aspect structural de formation des verres.....	9
I. 5. Familles de verre.....	10
I.5. 1. Verres d'oxydes.....	11
I.5. 2. Verres chalcogènes.....	12
I.5. 3. Verres métalliques.....	12
I.5. 4. Verres halogénés.....	13
I.5. 5. Verres de chlorures.....	13
I.5. 6. Verres de fluorures.....	13
I.6 Rappels sur les propriétés mécaniques.....	16
I.6. 2. Ténacité.....	18
I.6. 2. 1. Ténacité à partir d'essai d'indentation.....	18
I.7. Modules élastiques.....	23
I. 8. Evaluation des propriétés physico-chimiques.....	26
I. 8. 1. Températures caractéristiques – DSC- (differential scanning calorimetry).....	26
I.8. 2. Coefficient d'expansion thermique (CTE).....	28
I.9. Bibliographie.....	29
Chapitre II. Synthèse des verres à base d'oxyde d'antimoine.	
II.1 Introduction.....	33
II.2 L'oxyde d'antimoine - Sb_2O_3 -.....	34
II.3 La Transition De Sénarmontite-Valentinite.....	35
II.4 Point de fusion du Sb_2O_3	36
II.5 Synthèse des verres.....	36
II.5.1 Produits de départ.....	36
II.5.2 Les températures de fusion des produits de départ.....	37

II.5.3 Choix du creuset.....	37
II.5.4 Synthèse.....	38
a) L'affinage.....	38
b) Le conditionnement.....	38
c) Recuit thermique.....	39
II.6 Résultats.....	39
II.6.1 Systèmes Binaires.....	39
1) Le système Sb_2O_3 - MoO_3	39
2) Système Binaire Sb_2O_3 - $LiBO_2$	40
3) Système Binaire Sb_2O_3 - MnO	41
II.6.2 Systèmes ternaires.....	42
1) Système Sb_2O_3 - MoO_3 - MnO	42
2) Système Sb_2O_3 - MoO_3 - $LiBO_2$	43
3) Système Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbBr_2$	44
4) Système Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbCl_2$	45
II. 7 Conclusion.....	49
II. 8 Bibliographies.....	50
 Chapitre III. Caractérisation du système Sb_2O_3-$PbCl_2$-MoO_3	
III.1 Introduction.....	52
III.2 Le molybdène dans les verres de molybdate.....	52
III.3 Système Sb_2O_3 - $PbCl_2$ - MoO_3	53
III.4 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.....	55
III.5 Analyse thermique.....	57
III.6 Densité.....	60
III.7 Coefficient de dilatation thermique.....	62
III.8 Micro-dureté.....	63
III.9 Module élastique.....	64

III.10	Domaine de transparence.....	65
III.10.1	Transmission UV- visible.....	67
III.10.2	Transmission Infrarouge.....	69
III.11	Indice de réfraction.....	72
III.12	Discussion.....	73
III.13	Conclusion.....	77
III.14	Bibliographie.....	77

Chapitre IV. Synthèse des verres à base d'oxyde de tellure.

IV.1	Introduction.....	80
IV.2	Rappel sur les différentes variétés de TeO ₂	81
IV.2.1	La variété TeO ₂ -α.	81
IV.2.2	La phase tellurite TeO ₂ -β.....	82
IV.2.3	La phase tellurite TeO ₂ -γ.	83
IV.2.4	La phase TeO ₂ -δ.	83
IV.3	Rappel sur les différentes coordinations du TeIV	84
IV.3.1	TeIV en coordinence 3+1	85
IV.3.2	TeIV en coordinence 3.	89
IV. 4	Synthèse des verres.....	90
IV.4.1	Produits de départ.	90
IV. 4. 2	Préparation de l'oxybromure de lanthane- LaOBr-.	91
	A) Principe.....	91
	B) Appareil.....	91
	C) Mode opératoire.....	91
IV. 4. 3	Choix du creuset.....	92
IV. 5	Résultats.....	93
IV. 5. 1	Systèmes binaire.....	93
	1) Verre TeO ₂ -LaOBr.....	93
	2) Verre TeO ₂ -NbCl ₅	94
	3) Binaire TeO ₂ -BiOCl.....	95
IV. 5. 2	Systèmes ternaire.....	97

IV.6 Conclusion.....	99
IV.7 Bibliographie.....	99
Chapitre V. Spectroscopie de fluorescence des verres dopés.	
V.1 Introduction.....	102
V.2 Généralités sur les lanthanides.....	103
V.2.1 Configuration électronique 4f.....	103
V.2.2 Description de l'hamiltonien.....	104
V.3 Transitions électroniques.....	106
V.3.1 Absorption.....	106
V.3.2 Transitions radiatives.....	107
a) Emission spontanée.....	107
b) Emission stimulée.....	108
V.3.3 Transitions non radiatives.....	108
V.3.4 Transfert d'énergie.....	109
V.3.4.1 Relaxation croisée.....	110
V.3.4.2 Transfert d'énergie assisté de phonons.....	110
V. 4 Facteurs influençant le signal.....	111
4. 1 Lumière parasite.....	111
4. 2 Influence du bruit.....	111
4. 3 Autres perturbations.....	112
4. 4 L'effet STARK.....	112
4.5 Largeur des transitions optiques.....	112
V.5 Etude Spectroscopique des systèmes vitreux.....	113
V.5.1 Mesure expérimentale des spectres d'émission.....	113
V.5.2 Verre Sb_2O_3 - $PbCl_2$	114
1) Spectroscopie de fluorescence du Dy^{3+}	114
2) Spectroscopie de fluorescence du Sm^{3+}	116
3) Spectroscopie de fluorescence du Tb^{3+}	118
4) Spectroscopie de fluorescence du Ho^{3+}	120
5) Spectroscopie de fluorescence de Er^{3+}	121
V.5.3 Verre Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbCl_2$	123
1) fluorescence du verre $80Sb_2O_3$ - $10MoO_3$ - $10PbCl_2$ dopés aux ions $0.2\%Sm^{3+}$	123

V.5.4 Verre TeO ₂ -LaOBr.....	124
1) fluorescence du verre 80TeO ₂ -20LaOBr dopés aux ions 0.8% Tb ³⁺	124
V.6 Conclusion.	125
V.7 Bibliographies.....	126
Conclusion générale.....	127
Perspective.....	128

LISTE DES SYMBOLES

F : la force appliquée en Newton
H_v : dureté Vickers
P : masse appliquée en kg
D : longueur de la diagonale en mm
K_c : tenacité
 ξ : la profondeur maximale des fissures
 ν : le coefficient de Poisson
H : Hamiltonien
C : demi-longueur entre les deux fronts des fissures opposées
T_g : température de transition vitreuse
T_x : température de début de cristallisation
T_x : température de cristallisation maximale
T_f : température de fusion
H : dureté
TR : terres rares
E : Energie
e : Charge de l'électron
m : Masse de l'électron
L : Moment cinétique orbital total
S : Spin total
J : Moment cinétique total
h : Constante de Planck
 λ : Longueur d'onde
 ρ : Masse volumique
c : Chaleur spécifique
 λ : Conductivité thermique
Q : Source de chaleur interne
n : Indice de réfraction réel
K : constante de Boltzmann
 μ : Coefficient d'absorption

LISTE DES FIGURES

Chapitre I.

N° Figure	Titre	pages
Figure1	Vitesse de nucléation et vitesse de croissance en fonction de la température	5
Figure2	Mise en évidence du phénomène de transition vitreuse. On représente l'évolution du volume spécifique V en fonction de la température T lors de la solidification d'un liquide (corps pur ou mélange eutectique) vitrifiable.	7
Figure 2	Influence de la vitesse de refroidissement	7
Figure 4	Représentation bidimensionnelle a) d'un composant A_2O_3 b) la structure amorphe de la même substance.	9
Figure5	Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénure.	13
Figure6	Procédure d'un essai de dureté Vickers	16
Figure7	Schématisation des différentes familles de fissures.	18
Figure8	Schématisation des différents modes de fissuration en fonction de la charge	19
Figure9	Schématisation des fissures médian et Palmqvist	20
Figure10	Définition des contraintes	23
Figure11	Technique ultrasonore par réflexion – Modules élastiques	24
Figure12	Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre	26
Figure13	Allure générale de l'élongation d'un verre de phosphate en fonction de la température	28

Chapitre II.

N° Figure	Titre	pages
Figure1	La structure de (a) senarmontite, (b) valentinite et, (c) cervantite	34
Figure2	Photos des verres ternaires.	37
Figure 3	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 .	38
Figure 4	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - $LiBO_2$	39
Figure5	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MnO .	40
Figure6	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 - MnO	41
Figure7	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 - $LiBO_2$	42
Figure8	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbBr_2$	43
Figure9	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 - $PbCl_2$	45
Figure10	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 + Na_2O - $PbCl_2$	46
Figure11	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 + Li_2O - $PbCl_2$.	46
Figure12	Domaine vitreux du système Sb_2O_3 - MoO_3 + K_2O - $PbCl_2$	47

Chapitre III.

N° Figure	Titre	pages
Figure1	Zone vitreuse du système Sb_2O_3 - $PbCl_2$ - MoO_3	53
Figure2	Concentrations cationiques nominales et analysées.	55
Figure 4	Concentrations anioniques nominales et analysées	55
Figure 4	Courbes d'analyse thermique de la serie1, $(90-x)Sb_2O_3-xPbCl_2-10MoO_3$ ($10 \leq x \leq 50$).	58
Figure5	Courbes d'analyse thermique de la serie2, $(90-x)Sb_2O_3-xMoO_3-10PbCl_2$ ($10 \leq x \leq 35$)	58
Figure6	Variation de la densité et du volume molaire des verres de la serie1	60
Figure7	Variation de la densité et du volume molaire des verres de la série 2	60
Figure8	Evolution du coefficient de dilatation de la serie1 et 2	61
Figure9	Evolution de la micro-dureté de la serie1 et 2	62
Figure10	Evolution des modules élastique en fonction de la composition de la série 1	64
Figure11	Evolution des modules élastiques en fonction de la composition de la série 2	64
Figure12	Spectre de transmission UV-visible des verres de la série 1	67
Figure13	Spectre de transmission UV-visible des verres de la série 2	67
Figure14	Spectre de transmission IR de la série 1	70
Figure15	Spectre de transmission IR de la série 2	70
Figure16	Principe de mesure de l'indice de réfraction	71
Figure17	Indice de réfraction de la série 1	72

Chapitre IV.

N° Figure	Titre	pages
Figure1	Projection de la structure de la paratellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ selon le plan xOy	80
Figure2	Représentation du disphénoïde TeO_4 dans la structure de la paratellurite. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre	81
Figure 5	Représentation tridimensionnelle de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\square$	82
Figure 4	Le tellure, au sein d'un motif TeO_4E , est en coordinence 4	84
Figure5	Représentation schématique du disphénoïde déformé TeO_{3+1}E	85
Figure6	Environnement de l'atome de tellure dans $\text{TeO}_2\ \gamma$ (la flèche indique la direction de la paire libre E)	86
Figure7	Représentation du polyèdre déformé de TeO_{3+1}E (la flèche indique la direction de la paire libre E)	87
Figure8	Représentation tridimensionnelle de l'enchaînement TeO_{3+1}E dans $\text{TeO}_2\ \gamma$	87
Figure9	Représentation des deux chaînes correspondant aux parties grisées de la figure 8 dans $\text{TeO}_2\ \gamma$	88
Figure10	Représentation schématique de la pyramide trigonale TeO_3E	89
Figure11	Cycle d'élaboration de LaOBr	90
Figure12	Spectres de la composition chimique de l'échantillon $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{LaOBr}$ (creuset en alumine)	91
Figure13	Spectres de la composition chimique de l'échantillon $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{LaOBr}$ (creuset en silice)	92
Figure14	Domaine vitreux du système $(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{LaOBr}$	92
Figure15	Courbe d'analyse thermique du verre $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{LaOBr}$	93
Figure16	Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-NbCl}_5$	94
Figure17	Courbe d'analyse thermique du verre $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{NbCl}_5$.	94
Figure18	Domaine vitreux du système $(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{BiOCl}$.	95
Figure19	Courbe d'analyse thermique des verres $(100\text{-}x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{BiOCl}$	95

Figure20	Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-SrCl}_2\text{-PbCl}_2$	96
Figure21	Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-SrO- AlCl}_3$	97
Figure22	Domaine vitreux du système $\text{TeO}_2\text{-SrCl}_2\text{- NbCl}_5$	97

Chapitre V.

N° Figure	Titre	pages
Figure1	Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre	103
Figure2	Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Nd^{3+} libre	104
Figure 6	Principe de l'absorption	105
Figure 4	Principe des émissions spontanée (a), et stimulée (b).	105
Figure5	Diagramme de configuration montrant des états de Born-Oppenheimer et schématisation des processus multiphonon correspondants	107
Figure6	Processus de relaxation croisée	108
Figure7	Transfert assisté par émission de phonons	109
Figure8	Transfert assisté par absorption de phonons	109
Figure9	a) élargissement homogène et b) élargissement inhomogène	111
Figure10	Fluorimètre (FL3-22, Horiba Jobin Yvon, Japon)	111
Figure11	Spectre d'absorption de l'échantillon $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Dy^{3+}	112
Figure12	Spectre d'émission obtenu entre 450 et 700 nm par excitation à 395 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Dy^{3+}	113
Figure13	Mécanisme d'émission de l'ion Dy^{3+} dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$	114
Figure14	Spectre d'absorption de l'échantillon $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Sm^{3+}	114
Figure15	Spectre d'émission obtenu entre 500 et 750 nm par excitation à 415 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Sm^{3+}	115

Figure16	Mécanisme d'émission de l'ion Sm^{3+} dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2$	116
Figure17	Spectre d'émission obtenu entre 480 et 650 nm par excitation à 488 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Tb^{3+}	117
Figure18	Mécanisme d'émission de l'ion Tb^{3+} dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2$	118
Figure19	Spectre d'émission obtenu entre 500 et 900 nm par excitation à 470 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Ho^{3+}	119
Figure20	Spectre d'absorption de l'échantillon $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Er^{3+}	120
Figure21	Spectre d'émission obtenu entre 500 et 700 nm par excitation à 465 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2$ dopé 0.2% Er^{3+}	121
Figure22	Spectre d'émission obtenu entre 500 et 800 nm par excitation à 415 nm dans le verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{PbCl}_2-\text{MoO}_3$ dopé 0.2% Sm^{3+}	122
Figure23	Spectre d'émission obtenu entre 480 et 700 nm par excitation à 488 nm dans le verre $80\text{TeO}_2-20\text{LaOBr}$ dopé 0.2% Tb^{3+}	123

LISTE DE TABLEAUX

Chapitre I.

N° Tableau	Titre	Page
Tableau1	La transition de Sénarmonite-Valentinite selon différentes références	34
Tableau2	Produit de départ	35
Tableau3	Les températures de fusion des produits de départ.	36
Tableau4	Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$	39
Tableau5	Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2$	40
Tableau6	Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnO}$	40
Tableau7	Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-MnO}$	42
Tableau8	Températures caractéristiques, critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-LiBO}_2$	43
Tableau9	Températures caractéristiques, critère de stabilité et densité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-PbBr}_2$	44
Tableau10	Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Pb}$	45
Tableau11	Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{+K}_2\text{O-PbCl}_2$	47

Chapitre III.

N° Tableau	Titre	Page
Tableau1	Compositions des échantillons étudiés	54
Tableau2	Composition des échantillons nominaux et analysés de la série 1 $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbCl}_2-10\text{MoO}_3$ ($10 \leq x \leq 50$)	56
Tableau3	Températures Caractéristiques de la série 1, $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbCl}_2-10\text{MoO}_3$ ($10 \leq x \leq 50$).	57
Tableau4	Températures caractéristiques des verres de la série 2 : $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{MoO}_3-10\text{PbCl}_2$ ($10 \leq x \leq 35$).	57
Tableau5	Valeurs des modules élastiques dans la série 1	65
Tableau6	Valeurs des modules élastiques dans la série 2	65
Tableau7	Les constantes physiques des précurseurs de verre à l'état cristallin. Les force de liaison est calculé comme le rapport entre la dissociation de l'énergie E_d et le numéro de la coordination dans le l'état solide	75

Chapitre IV.

N° Tableau	Titre	Page
Tableau1	Données cristallographiques relatives aux diverses variétés polymorphiques de TeO_2	83
Tableau2	Produits de départ	89
Tableau3	Analyse chimique de l'échantillon $90\text{TeO}_2-10\text{LaOBr}$ (creuset en alumine).	91
Tableau4	Analyse chimique de l'échantillon $90\text{TeO}_2-10\text{LaOBr}$ (creuset en silice).	92
Tableau5	Caractéristiques thermiques des verres $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{LaOBr}$	93
Tableau6	Caractéristiques thermiques des verres $(100-x)\text{TeO}_2-10\text{NbCl}_5$	94
Tableau7	Caractéristiques thermiques du système $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{BiOCl}$	96
Tableau8	Caractéristiques thermiques des systèmes ternaires	96

Chapitre V.

N° Tableau	Titre	Page
Tableau 1	Nombre d'électrons sur chacune des configurations électroniques	102