



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ « Abbès LAGHROUR » DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE**



**Département de Génie Mécanique**

**Mémoire de fin d'études**

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

**Spécialité : Génie Mécanique**

**Option: Génie des Matériaux**

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE  
NOUVEAUX VERRES À BASE D'OXYDES  
D'ANTIMOINE DESTINÉS POUR DES  
APPLICATIONS PHOTONIQUE**

*Réalisé par :*

**-KERROUCHE Ridha**

**-BENATMANE Charaf Eddine**

*Membres de jury :*

**Dr. ABOUDI Abdelaziz M.C.A. Président**

**Mr. CHITOUR Mourad M.A.A. Examineur**

**Dr. ALLAOUI Abdelhalim M.C.B. Rapporteur**

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2021 -2022**

# Remerciement

*Nous remercions tout d'abord é remercie Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous à donner la force et la patience durant ces longues années d'étude.*

*Nous tenons à saisir cette occasion et adresser nos profonds remerciements et nos profondes reconnaissances à :*

♥ *Notre encadreur Dr : ABDELHALIM ALLAOUI qui a consacré son temps à nous aider et nous accompagner et donner de son meilleur pour la réussite de ce travail*

♥ *Dr : FAYCAL GOUMAIDANNE chef département science de la matière université d'Oum elbouaguie qui a consacré son temps à nous aider et nous accompagner et donner de son meilleur pour la réussite de ce travail*

♥ *Dr : BEDGHIOU DJOHRRA*

♥ *Doctorante BOUDCHICHA NAZIHA*

♥ *A tous les enseignants de laboratoire scientifique université d'Oum elbouaguie*

♥ *Toute l'équipe pédagogique de l'université Abbes laghrour, département génie mécanique exceptionnelle.*

♥ *Nos familles qui par leurs prières et leurs encouragements nous avons pu surmonter tous les obstacles.*

♥ *Nos collègues de promotion 2021/2022 avec qui nous avons partagé nos doutes, nos craintes et nos connaissances.*

♥ *Et enfin, à tous ceux qui ont participé de près ou loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicaces*

*A l'aide de dieu tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, j'ai pu réaliser ce travail que Je dédie :*

*A mes très chers parents,*

*Tout d'abord et spécialement à ma chère mère qui aurais été fière de ma réussite. Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte maman, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini*

*Amour. Que le Dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

*A mon très agréable père, qui s'est tant sacrifié pour moi et pour assurer mon bien être.*

*J'espère que je suis à la hauteur de ce qu'il attend de moi.*

*Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue Vie.*

*Mes frères et Mes sœurs*

*A ma femme*

*Tu as surpassé les exemples du sacrifice et de la patience. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour et reconnaissance. Que dieux te procure santé, bonheur et réussite.*

*A mes enfants DJINENE, LILIANE et RAHAF*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'affection et l'attachement qui nous Lient. Je vous souhaite succès bonheur et prospérité.*

*RIDHA*



## *Dédicaces*

*A l'aide de dieu tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, j'ai pu réaliser ce travail  
que Je dédie :*

*A mes très chers parents,*

*Tout d'abord et spécialement à mon cher père qui aurais été fier de ma réussite. Tous les mots  
du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte papa, ni la profonde  
gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais  
cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. Je vous rends hommage par ce  
modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini*

*Amour. Que le Dieu l'accueil dans son vaste paradis.*

*A ma très agréable mère, qui s'est tant sacrifié pour moi et pour assurer mon bien être.*

*J'espère que je suis à la hauteur de ce qu'elle attende de moi.*

*Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorde santé, bonheur et longue Vie.*

*Mes sœurs et mes collègues*

*CHARAF EDDINE*





*Résumé*



## *Résumé*

*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.*

*Mots clés : nouveaux matériaux ; verre ; techniques de caractérisations*

## *Abstract*

*Modern science and technology constantly require new materials with special properties to achieve innovations. This makes it possible to focus development on the improvement of technological devices and their operating procedures. This means making them faster, more economically profitable, and of better quality. At the same time, new materials are introduced in order to improve our quality of life in general, and more particularly in medicine and telecommunications.*

**Keywords:** *new materials; glass ; characterization techniques*



*Table des Matières*



---

**Table des Matières**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

**CHAPITRE I**

**GENERALITE SUR LES VERRES**

<b>I.1.Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.Le verre.....</b>	<b>4</b>
I.2.1.Historique.....	4
I.2.2.Définition.....	5
I.2.3.La transition vitreuse.....	5
I.2.4.Fabrication des verres.....	7
<b>I.3.Classification du verre.....</b>	<b>8</b>
I.3.1.Verre naturel.....	8
I.3.2.Verre artificiel.....	8
I.3.2.1.Verre d'oxyde.....	9
I.3.2.2.Verre d'oxydes lourds.....	9
I.3.2.3.Verre de Chalcogénures.....	12
I.3.2.4. Verre d'Halogénures.....	13
I.3.2.5. Verres de Fluorures.....	14
I.3.2.6. Verre Organiques.....	14
I.3.2.7. Verre métallique.....	15
<b>I.4.L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux.....</b>	<b>16</b>
I.4.1.Structure d'oxyde d'antimoine.....	16
I.4.2.La transition sénarmontite-valentini.....	17
I.4.3.L'oxydation.....	17
I.4.4. Les propriétés physiques de $Sb_2O_3$ .....	18

---

I.4.5 Propriétés chimiques.....	18
<b>I.5.Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine.....</b>	<b>19</b>
<b>I.6. L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine.....</b>	<b>20</b>
<b>I.7.Références bibliographiques.....</b>	<b>21</b>

## CHAPITRE II

### SYNTHESE DE VERRE ET TECHNIQUES

<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>22</b>
<b>II.2.Synthèse des verres.....</b>	<b>22</b>
II.2.1.Produits de départ.....	22
II.2.2.Choix du creuset.....	23
II.2.3.Synthèse de verre.....	25
II.2.4.La fusion de verre.....	25
II.2.5.Le coulage.....	26
II.2.6.Recuit du verre.....	27
II.2.7.Polissage des verres.....	28
<b>II.3.Les méthodes de caractérisation du verre.....</b>	<b>29</b>
II.3.1.Mesure par Effet Hall.....	29
II.3.2.Densité.....	31
II.3.2.1.La méthode de la poussée d'Archimède.....	31
<b>II.4.Références bibliographiques.....</b>	<b>32</b>

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>34</b>
<b>III.2. Mesure par effet Hall.....</b>	<b>34</b>
<b>III.3. Densité.....</b>	<b>36</b>
<b>III.4. Matériaux et méthodes.....</b>	<b>38</b>
III.4.1. Base théorique.....	38
<b>III.5. Discussion .....</b>	<b>40</b>
III.5.1. Système de verre $Sb_2O_3-K_2CO_3-NiO$ .....	40
III.5.1.1. Coefficient d'atténuation linéaire (LAC) .....	40
III.5.1.2. Coefficient d'atténuation massique (MAC) .....	41
III.5.1.3. HVL (half value layer) .....	42
III.5.1.4. Tenth value layer (TVL) .....	43
III.5.1.5. Libre parcours moyen (MFP) .....	44
III.5.1.6. Numéro atomique effectif ( $Z_{eff}$ ) .....	45
III.5.2. Système du verre $Sb_2O_3-K_2CO_3-CoCl_2$ .....	46
III.5.2.1. Coefficient d'atténuation linéaire (LAC) .....	46
III.5.2.2. HVL (half value layer) .....	51
III.5.2.3. Tenth value layer (TVL) .....	52
III.5.2.4. Libre parcours moyen (MFP) .....	53
III.5.2.5. Numéro atomique effectif ( $Z_{eff}$ ) .....	53
<b>III.6. Références bibliographiques.....</b>	<b>55</b>

# Liste des figures

## Chapitre I

Figure I.1	(a) un verre, (b) Fibres Optiques.	4
Figure I.2	Variation thermique du volume spécifique $V(H)$ en fonction la température $T$ ; définition des températures caractéristiques	6
Figure I.3	Les différentes étapes de la fabrication du verre d'emballage	7
Figure I.4	Verre naturel moonstone quartz poli labradorite minéral	8
Figure I.5	Verre artificiel de saphir	8
Figure I.6	Verre solide optique à base d'oxyde d'aluminium	9
Figure I.7	Verre en structure de silice	10
Figure I.8	Bocal en verre sodocalcique	10
Figure I.9	Verre en structure de borate	11
Figure I.10	Domaine de transmission des différentes familles des verres	13
Figure I.11	Une grande optique pour les verres fluorés	14
Figure I.12	Les lunettes écologiques	15
Figure I.13	(a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.	16
Figure I.14	Structure de (a) sénarmonite, (b) valentinite, (c) cervantine	17

# Chapitre II

<b>Figure II.1</b>	<b>Creuset en verre sodocalcique</b>	<b>23</b>
<b>Figure II.2</b>	<b>Creuset en silice</b>	<b>24</b>
<b>Figure II.3</b>	<b>Creuset en carbone vitreux</b>	<b>24</b>
<b>Figure II.4</b>	<b>Balance automatique</b>	<b>25</b>
<b>Figure II.5</b>	<b>Bec benzène de fusion</b>	<b>26</b>
<b>Figure II.6</b>	<b>le coulage de verre</b>	<b>26</b>
<b>Figure II.7</b>	<b>Four Nabertherm</b>	<b>27</b>
<b>Figure II.8</b>	<b>Polisseuse Metkon</b>	<b>28</b>
<b>Figure II.9</b>	<b>Schéma du principe de l'effet Hall</b>	<b>29</b>
<b>Figure II.10</b>	<b>Variation de <math>V_H</math> avec B</b>	<b>30</b>
<b>Figure II.11</b>	<b>Appareil pour les mesures de l'effet Hall de type HMS-3000</b>	<b>31</b>
<b>Figure II.12</b>	<b>Balance Mettler Toledo XS64</b>	<b>32</b>

---

# Chapitre III

Figure III.1	Variation de la mobilité électrique en fonction de la concentration en dopant	34
Figure III.2	Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en dopant	35
Figure III.3	Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration en dopant	35
Figure III.4	Variation de la densité en fonction du dopant NiO	35
Figure III.5	Variation de la densité en fonction du dopant CoCl <sub>2</sub>	36
Figure III.6	Le coefficient d'atténuation linéaire pour le système des verres	40
Figure III.7	Le coefficient d'atténuation de masse pour le système des verres	40
Figure III.8	la Variation de la HVL des verres avec l'énergie	41
Figure III.9	la Variation de la TVL des verres avec l'énergie	42
Figure III.10	la Variation de la MFP des verres avec l'énergie	43
Figure III.11	la Variation de la $Z_{\text{eff}}$ des verres avec l'énergie	44
Figure III.12	Le coefficient d'atténuation massique pour le système des verres	49
Figure III.13	la Variation de la HVL des verres avec l'énergie	50
Figure III.14	la Variation de la TVL des verres avec l'énergie	50
Figure III.15	la Variation de la MFP des verres avec l'énergie	51
Figure III.16	la Variation de la $Z_{\text{eff}}$ des verres avec l'énergie	52

## Liste des tableaux

# Chapitre II

Tableau II.1	Caractéristiques physicochimique des produits de départ	22
--------------	---------------------------------------------------------	----

# Chapitre III

Tableau III.1	Composition du système de verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CoCl}_2$ en % molaire et densité ( $\text{g/cm}^3$ ).	37
Tableau III.2	Coefficient d'atténuation linéaire ( $\text{cm}^{-1}$ ) des échantillons	45
Tableau III.3	Coefficient d'atténuation massique ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) des échantillons	47



*Introduction générale*



## **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 MetalOxide 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  $\text{TeO}_2$  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.

L'ensemble de cette étude a été mené à l'université d'Oum el bouaghi dans le laboratoire composants actifs et matériaux. Ce travail se porte sur le dopage des verres par l'oxyde de nickel et le chlorure de cobalt et voir leurs propriétés électriques par les baies de l'effet Hall.

Le manuscrit s'articule autour de trois 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 les techniques de caractérisations

**Chapitre III :**

Le dernier chapitre analyse les différents résultats et discussion sur ces derniers.



# *CHAPITRE I*



*Généralités sur les verres*

## I .1. Introduction

Les progrès technologiques vers la fin du XIXe siècle ont été accompagnés d'une meilleure physico- chimie du verre, c'est la même période où le verre optique et ses qualités spéciales furent mis en valeur [1].

Le verre est un solide amorphe caractérisé par une fenêtre de transparence au spectre Électromagnétique et une température de transition vitreuse. Sa structure est désordonnée, analogue à celle d'un liquide, ne présentant qu'un ordre à courte distance. C'est un matériau hors équilibre, possédant une énergie interne en excès. Il sera plus ou moins stable face à la dévitrification, processus de retour à l'équilibre au cours duquel ses atomes vont s'ordonner pour cristalliser. Ils ont de plus la particularité, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, de présenter une viscosité suffisante permettant une mise en forme aisée (tirage de fibres, moulage.), propriété que ne présentent pas les solides cristallins. Les trois grandes familles de verres généralement distinguées sont les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures auxquels peuvent être ajoutés les verres métalliques ainsi que les verres organiques [2].

Historiquement plus de 5000 ans, le verre produit aujourd'hui présente des énigmes (La Nature Obscure du Verre est mentionnée dans le numéro spécial Centenaire de la Physique du CNRS comme l'une des dix plus grandes énigmes de physique de ce siècle).

Les propriétés de transition des verres oxydés aux optiques dans le domaine de visible et du proche infrarouge en font un matériau indispensable pour les applications industrielles, par exemple pour la fabrication de vitrage et de verres. Depuis les années 1960, avec l'avènement des fibres optiques et des lasers, la science du verre dans l'optique et les technologies de traitement a considérablement progressé comme la montre [Figure I.1] récemment publiée et retrace l'évolution de la transparence du verre au cours des siècles avec les progrès scientifiques et technologique.



Figure I.1 : (a) un verre, (b) Fibres Optiques

## I.2. Le verre

### I.2.1. Historique

Le verre a toujours été un élément du développement des techniques. Les verres naturels (obsidienne) étaient jadis utilisés dans la confection des pointes de flèche. Au troisième millénaire avant J.-C, le verre apparaît sous forme d'émail recouvrant des poteries céramiques. Le verre massif, sous forme de pâte de verre, fait son apparition en Mésopotamie, puis en Égypte. Les compositions verrières ne sont d'ailleurs pas très éloignées des compositions actuelles. On y retrouve les composants majeurs du verre à vitre : la silice,  $\text{SiO}_2$ , l'oxyde de sodium,  $\text{Na}_2\text{O}$ , et l'oxyde de calcium,  $\text{CaO}$ . À cette époque, le verre est un matériau de décoration (collier en perles de verre) et, plus rarement, un objet ayant une fonction de récipient. Le verre creux est tout d'abord réalisé à l'aide d'un noyau de sable ou d'argile trempé dans le bain en fusion ou sur lequel était enroulé un cordon de ce liquide visqueux.

La réalisation d'objets creux par soufflage est découverte par les Phéniciens 300 ans environ avant J.-C. Pendant plusieurs siècles, les progrès du verre sont associés aux techniques d'élaboration et de mise en forme. Les premiers verres plats semblent avoir été fabriqués à l'époque romaine. Ils sont obtenus par soufflage d'une ampoule de verre qui, après ouverture, était étalée sous forme de disque. Les verres colorés, dont la composition comporte souvent une quantité non négligeable de  $\text{K}_2\text{O}$ , entrent dans la confection des vitraux.

En 1675, les verriers anglais commercialisent le verre au plomb. L'indice de réfraction élevé de ce verre le fait associer au cristal de roche. Il conserve, de nos jours, le qualificatif abusif de «cristal».

Une dizaine d'années après, le procédé de coulée sur table permet une production intensive bien que discontinue, de larges plaques de verre à vitre. Actuellement, le liquide est directement déversé en continu sur un bain d'étain liquide sur lequel il flotte.

La technologie verrière et la quantité pratiquement infinie des compositions et, par conséquent, des propriétés a permis à chaque avancée scientifique de formuler des verres répondant la fonction souhaitée. Les ampoules électriques et les fibres optiques sont, à des dates différentes, la démonstration de la flexibilité de ce matériau qui autorise des cadences de production élevée [3].

### I.2.2. Définition

Le verre n'est pas un matériau simple. Il est considéré comme :

- « solide », en fait c'est un liquide figé à notre échelle de temps ;
- « homogène », à la précision de notre oeil (et donc transparent en l'absence d'élément colorant : métaux de transition, pigments, ... ce qui est favorable à une analyse optique) ;
- et « amorphe », mais il existe des configurations plus ou moins bien ordonnées à courte échelle.

Zarzycki donne donc la définition suivante d'un verre : " le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux " [4].

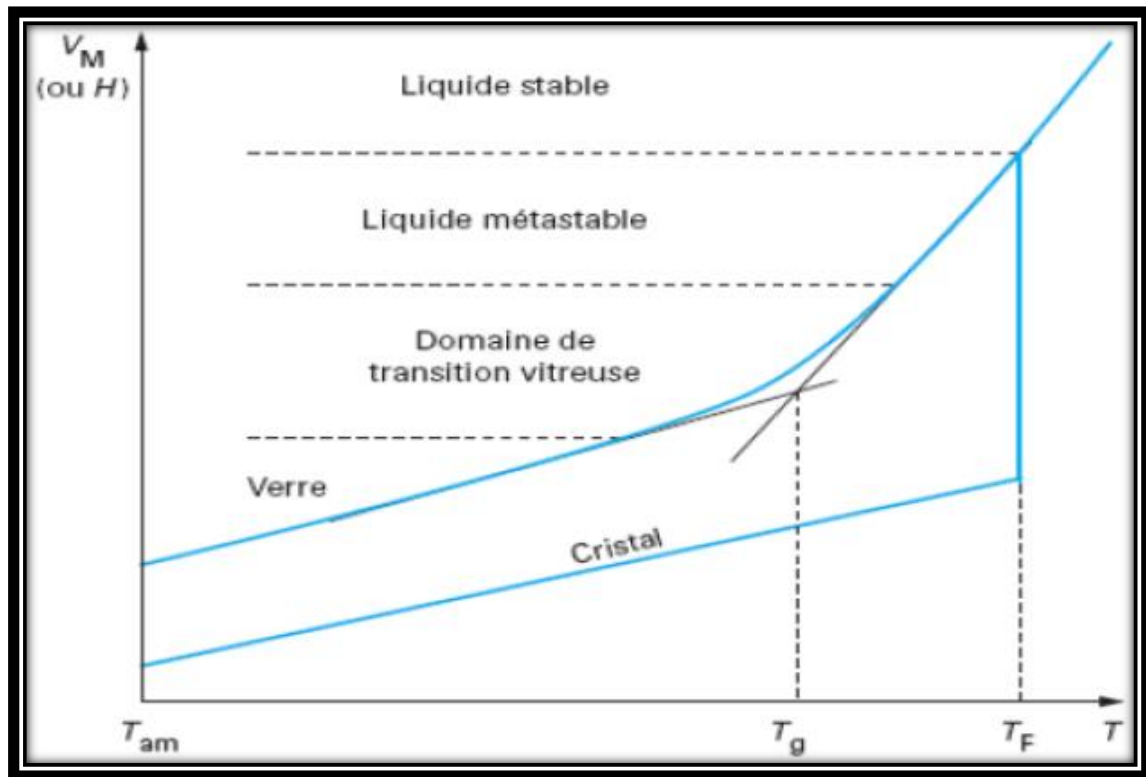
### I.2.3. La transition vitreuse

La transition vitreuse est le terme donné au phénomène physique qui apparaît dans un domaine de viscosité compris entre  $10^{12}$  et  $10^{14}$  pas. C'est l'une des caractéristiques des matériaux verrogènes.

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température.

La [Figure I.2] montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à  $T_F$  pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessous de  $T_F$  se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de  $T_F$ . Mais à la température  $T_g$  où la viscosité atteint environ  $10^{12}$  Pas, il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé.

En revanche à cette température  $T_g$  on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de  $T_g$ . La substance obtenue au dessous de  $T_g$ , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre.



**Figure I.2 :** Variation thermique du volume spécifique  $V(H)$  en fonction de la température  $T$  ; Définition des températures caractéristiques [5]

$T_g$  : température de transition vitreuse.

$T_F$  : température de fusion.

La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de diverses propriétés comme l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique : on constate systématiquement à  $T_g$  un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de  $T$ .

Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles :

- Un liquide est caractérisé par sa structure c'est-à-dire un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact que la température est basse.
- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, qu'on appelle « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard », est proportionnel à la viscosité.

- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température[6].

### I.2.4.Fabrication des verres

On peut obtenir le verre par trois voies différentes :

1) A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.

2) A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

3) A partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre ; elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qu'il suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation [7].

Le schéma général d'obtention des verres industriels est le suivant :

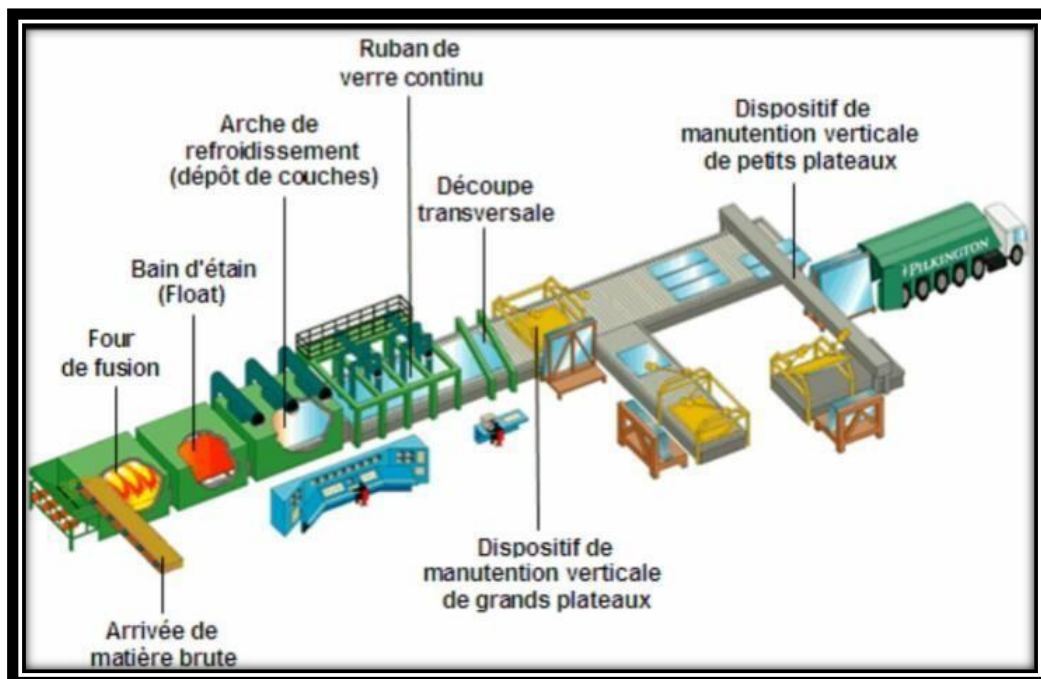


Figure I.3: Les différentes étapes de la fabrication du verre d'emballage

### I.3. Classification du verre

#### I.3.1. Verre naturel

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit une brusque refroidissement. Parmi ces verres on peut citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [8].

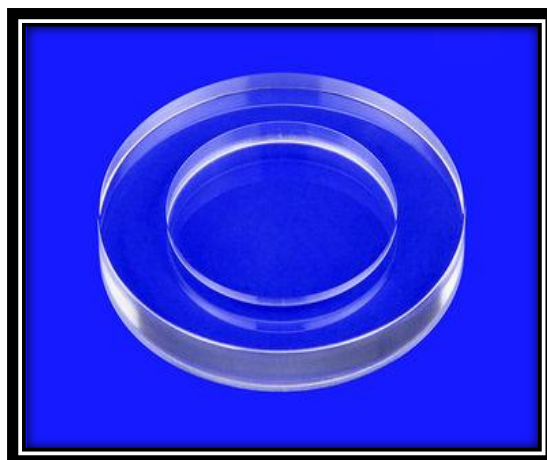


*Figure I.4 : Verre naturel monotone quartz poli labradorite minéral*

#### I.3.2. Verre artificiel

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique.

Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation.



*Figure I.5 : Verre artificiel de saphir*

### I.3.2.1 Verre d'oxyde

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$



*Figure I.6 : Verre solide optique à base d'oxyde d'aluminium*

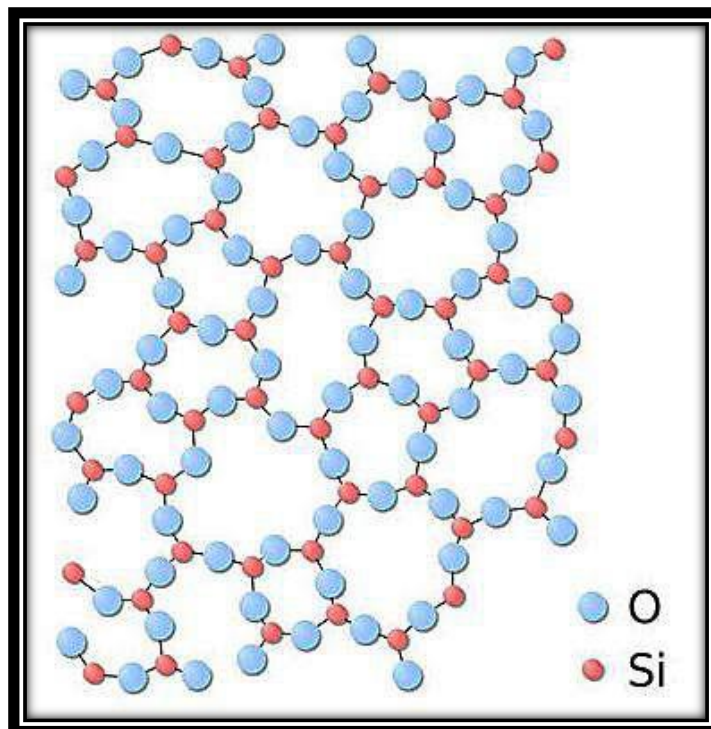
#### ➤ Verre de silice

La famille des silicates fait intervenir la silice  $\text{SiO}_2$  comme élément essentiel de la composition du réseau vitreux. La silice à l'état naturel est très abondante sous forme de cristaux de quartz (sable). Après  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ , on obtient un liquide qui refroidi rapidement, donnera naissance à un

verre de silice vitreuse. (Les différentes nuances des verres de silice sont infinies car un verre de silice peut aussi être obtenu par d'autres voies de synthèse (réaction de  $\text{SiCl}_4$  avec  $\text{O}_2$ , gels, irradiation de quartz, dépôt par pulvérisation...).

Comme toute propriété du verre peut être modifiée de manière continue par une modification

de composition. Des nombreux verres industriels (verre à bouteille, verre de lampe) sont des verres silico-sodo-calciques modifiés. Les modifications les plus courantes sont l'ajoute de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour augmenter la durabilité et modifier le coefficient de dilatation [9].



*Figure I.7: Verre en structure de silice*

### ➤ Verre sodocalcique

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70% mol de  $\text{SiO}_2$ , 20% mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de 10 (% mol) de  $\text{CaO}$ . Il possède une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme un verre plat et creux (des ampoules électriques et en bottellierie).



*Figure I.8: Bocal en verre sodocalcique*

### ➤ Verres de borates

Les verres de borates, contenant  $B_2O_3$  comme élément majeur, à cause de son hygroscopicité (le verre de  $B_2O_3$  est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuses verres industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Pour améliorer sa sensibilité à la corrosion, on ajoute de l' $Al_2O_3$  ou des terres rares. Les verres à haut indice de réfraction seront des borates de lanthanides[9]. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de  $3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) et leur bonne résistance chimique.

La structure du verre de  $B_2O_3$  est basée sur l'unité triangulaire  $BO_3$ [Figure I.9].

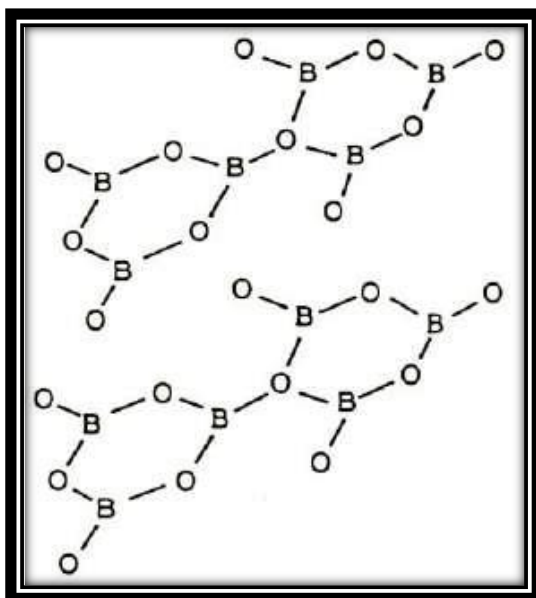


Figure I.9: Verre en structure de borate

### ➤ Verre de phosphate

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que l' $Er^{3+}$ . Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts). Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa

composition. Des séries de verre phosphaté ont été développées tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

### ➤ Verres de Germinâtes

L'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières.

Cependant son importance est surtout d'ordre fondamental lorsqu'on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optiques pour la télécommunication à longue distance.

### I.3.2.2 Verre d'oxydes lourds

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes :  $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ . Ils forment des verres avec des indices de réfractifs plus élevés et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à  $8\mu\text{m}$ . Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectives), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

### I.3.2.3 Verre de Chalcogénures

La découverte de ces verres, appelés "verres de chalcogénures", date du début des années 1950 [10, 13]. Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) ou VII (F, Cl, Br ou I).

Ces matériaux stables chimiquement, se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge : certaines compositions transmettent jusqu'à  $20\mu\text{m}$  [Figure I.10]. Leur faible transparence dans le visible est à l'origine de la couleur rouge des verres de sulfures et de la couleur noire des verres de séléniures et de tellurures. Les verres de chalcogénures possèdent des liaisons chimiques à caractère covalent [14].

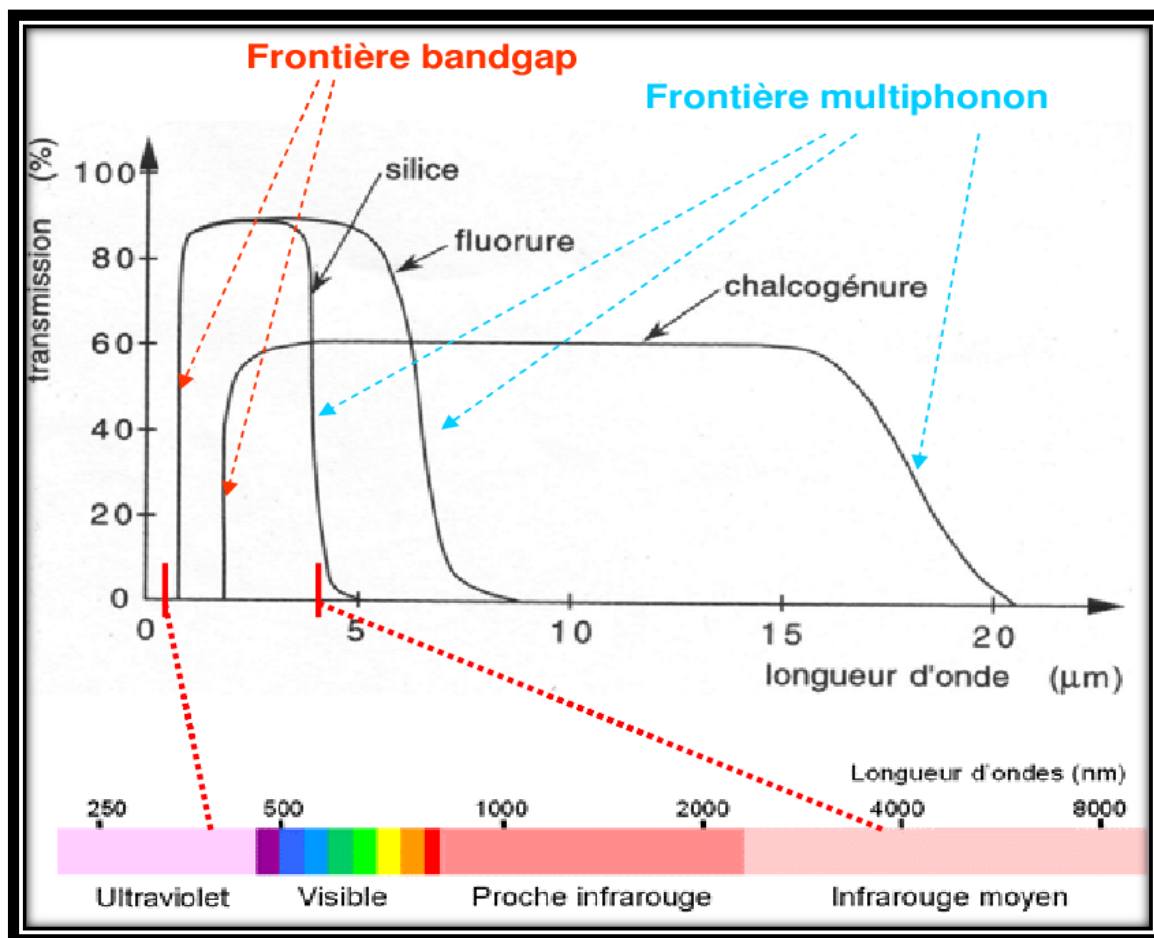


Figure I.10 : Domaine de transmission des différentes familles des verres [15]

### I.3.2.4 Verre d'Halogénures

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode, les énergies de vibration moléculaires des réseaux vitreux sont réduites et la transparence dans l'infrarouge est étendue [Figure I.10].

Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres aux fluorures ont des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes. Cependant, leurs applications sont limitées par leur hygroscopicité et leur tendance à éliminer la dévitrification. Les verres aux fluorures ont été décrits en utilisant le fluorure de zirconium  $ZrF_4$  comme formateur de réseau en 1975 par Paulin et al. [16].

### I.3.2.5 Verres de Fluorures

Les fluorures comme les oxydes peuvent former des verres en raison de leur rayon ionique de l'ion F<sup>-</sup> très voisin de l'ion O<sup>-2</sup> (RF<sup>-</sup> = 1,285; RO<sup>-2</sup> = 1,35). Les verres de BeF<sub>2</sub> et les fluorobéryllates forment des verres iso-structuraux de silicates. Par la suite les verres dits ABF (Aluminium Béryllium Fluor) issu du système BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-BeF<sub>2</sub> ont été proposés.

La révolution de verres fluorés fut enclenchée depuis 1975 par la découverte de nouvelles séries de verres fluorés par les frères Michel et Marcel Poulain. Parmi ces verres on obtient essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluoroindates ainsi que les verres dérivés de ThF<sub>4</sub>UF<sub>4</sub>MnF<sub>2</sub>ScF<sub>3</sub>. La plupart de ces verres possèdent une bonne transmission dans le visible jusqu'à 1 μm dans l'infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

Les verres fluorés typiques les plus connus sous le nom commerciaux : Le ZBLAN: 53ZrF<sub>4</sub> 20BaF<sub>2</sub> 4LaF<sub>3</sub> 3AlF<sub>3</sub> 20NaF ou le ZBLA: 57ZrF<sub>4</sub> 36BaF<sub>2</sub> 4LaF<sub>3</sub> 3AlF<sub>3</sub>. Ces verres se caractérisent par leur grande fenêtre optique (200-10000 nm).



*Figure I.11: Une grande optique pour les verres fluorés*

### I.3.2.6 Verre Organiques

Il existe des polymères vitreux comme les poly méthacrylates qui forment des verres sous l'appellation commerciale "Plexiglas" "Altuglas". Il y a des nombreux composants organiques qui conduisent à des verres tels que : le Salol et le Glycérol.

Les verres organiques ont l'avantage de présenter un bon facteur de mérite au-dessus de 2 μm. En revanche ils sont à exclure pour des applications dans le domaine de

télécommunications ( $1,5 \mu\text{m}$ ) du fait de leur absorption résiduelle et à leur basse température de transition vitreuse.



*Figure I.12: Les lunettes écologiques*

### I.3.2.7 Verre métallique

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales:

**a) Alliage métal-métalloïde, où le métal est métal de transition:** Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde: Si, Ge, P, B. On trouve par exemple  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  et  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  et le verre commercial  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ .

**b) Alliage métal-métal:** On a  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$ ,  $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$ ,  $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$ ,  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ ,  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ . On a également  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$ . Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une des propriétés les plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion; C'est pour qu'ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion.



*Figure I.13 : (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.*

## I.4.L'oxyde d'antimoine et les systèmes vitreux

### I.4.1. Structure d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  le tétra oxyde d'antimoine  $Sb_2O_4$  et le pentoxyde d'antimoine  $Sb_2O_5$ . L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que  $Sb_2O_4$  peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent orthorhombique (cervantine); le tétra oxyde d'antimoine est un mélange de composants d'entre-valence contenant les ions:  $Sb^{+3}$ ,  $Sb^{+5}$  dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [17].

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes  $Sb_4O_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi-chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine.

Ces deux structures sont schématisées sur la [Figure I.14].

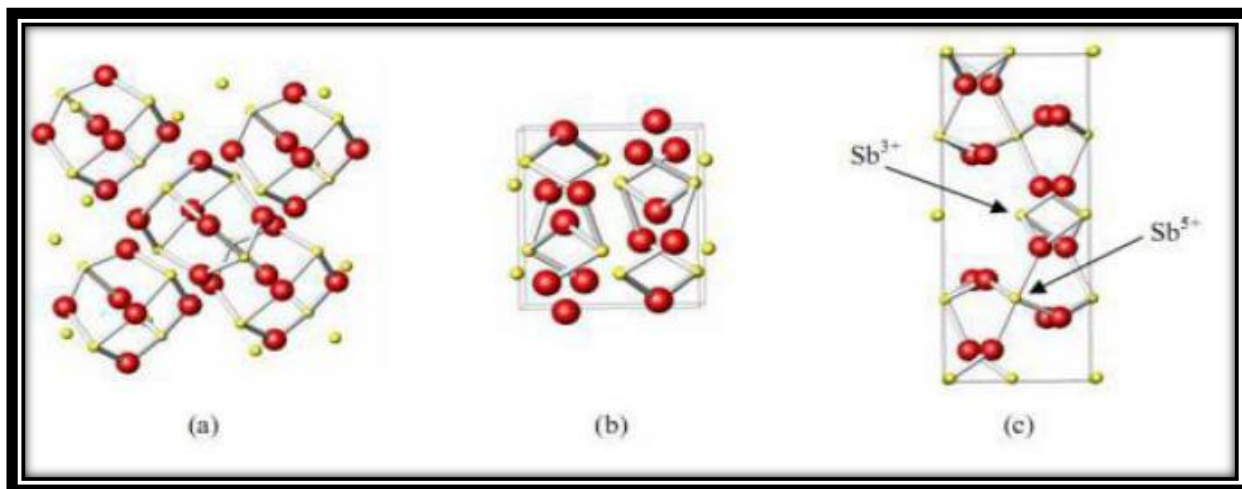


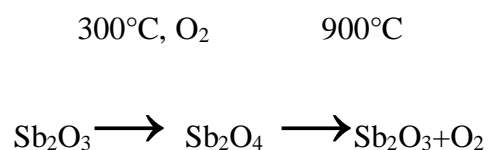
Figure I.14: Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine [17]

#### I.4.2. La transition sénarmontite-valentinite

Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse température a été le sujet de plusieurs recherches [18]. Jöns et al ont calculé une valeur de  $T=650^{\circ}\text{C}$  à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au-dessus de  $600^{\circ}\text{C}$  peut donner la sénarmontite.

#### I.4.3. L'oxydation

Par chauffage a l'air, l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est partiellement oxydé on donnant un oxyde mixte  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+5}$ .  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  se décompose au delà de  $900^{\circ}\text{C}$  en redonnant  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitation gazeuse permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.



#### I.4.4. Les propriétés physiques de $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Le trioxyde d'antimoine se présente sous forme d'une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe prend une couleur jaune mais redevient blanche en se refroidissement. L'oxyde d'antimoine est vénéneux surtout à l'état de vapeurs. Le produit commercial contient des traces d'arsenic comme des impuretés (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1% dans certaines poudres) [19].

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les alcalis caustiques [20].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivants :

##### 1. Point de fusion

Le point de fusion est situé après la transition de phase sénarmontite valentinite. Dans la littérature a été estimé de la valeur  $(655\pm 2)$  °C. Cependant Golemski et al ont rapporté une température de  $(643\pm 2)$  °C dans leur travail, tandis que d'autres auteurs ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640°C et 655°C en dépendance avec le taux de chauffage.

**2. Masse molaire :** 291.52g/mol

**3. Point d'ébullition :** 1425 °C (il se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).

**4. Densité :** 5,2(cubique); 5,67(orthorhombique).

**5. Tension de vapeur :** 133Pa à 574 °C.

**6. Densité de vapeur (air=1):** 19,8 à 1560°C.

#### I.4.5 Propriétés chimiques

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri -hydrure d'antimoine  $\text{SbH}_3$ , gaz trop toxique [20].

Les verres d'oxyde d'antimoine s'altèrent au contact d'une solution aqueuse. L'altération dépend de la composition des verres et de la solution alternante. Ce mécanisme est lent à température ambiante.

## I.5. Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine a été connu depuis longtemps comme un agent de finition et de coloration dans les verres de silice et borosilicates pour améliorer leurs transparences dans l'infrarouge [21], comme un retardateur de flamme et catalyseur dans les usines de polyptères et de matières plastiques et également comme un opacifiant dans la céramique et l'émail [20].

En 1928, Zachariassen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre. Kordes en 1939 fut le premier qui a obtenu des fragments des verres de  $Sb_2O_3$ , par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion. Depuis, plusieurs tentatives de vitrification d'oxyde d'antimoine pur effectuées par plusieurs auteurs avaient abouti sans l'ajout de formateur classique de verre principalement la silice. aucun verre de  $Sb_2O_3$  pure.

Brogen et Kigh. Moe en 1956 on pu former un verre  $Sb_2O_3$  pure, mais aucune explication sur la méthode de préparation ; sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti à reproduire la procédure. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau. Hedden et Kind ont obtenu des systèmes ternaires  $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$  avec ( $R=Na, K$ ).

D'autre système ternaire virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que  $Sb_2O_3-B_2O_3-R_2O$  ( $R=Na, K, Li$ ). Des binaires tels que  $Sb_2O_3-Tl_2O_3$ ,  $Sb_2O_3-Cs_2O_3$  ont démontré leur qualité dans l'optique infrarouge.

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en œuvre des systèmes binaires  $Sb_2O_3-R_mX_n$  (avec  $R$ : cation monovalent ou divalent,  $X:F, Cl, Br$  ou  $I$ ); dont le verre  $Sb_2O_3-PbCl_2$  possède des qualités meilleures. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres  $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$ . Quant à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part a mis en évidence  $Sb_2O_3-CuI, PbCl_2$  (ou  $PbBr_2$ , ou  $PbI_2$ ), ou d'autres combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant  $PbCl_2$  et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine.

Des recherches ont été aussi menées sur la combinaison  $TeO_2-Sb_2O_3$  qui ont mis en évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique [22].

Récemment M.T Soltani a présenté et étudié de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine avec l'addition d'oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux et un troisième oxyde comme ( $ZnO, CdO, WO_3, MoO_3$ , ou  $PbO$ ). [22] D'autres systèmes alkali-antimoniate comme  $Sb_2O_3-V_2O_5-K_2O$  a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité thermique. A raison de leur bonne solubilité aux terres rares, des investigations sur le dopage des

verres d'antimoine ont été mené pour la possibilité d'utiliser ces verres dans les amplificateurs optique.

### **I.6.L'intérêts de verre d'oxyde d'antimoine**

Les verres d'oxyde d'antimoine se caractérisent généralement par:

- Large transparence dans l'infrarouge jusqu'à 8  $\mu\text{m}$ .
- Présentent des indices de réfraction supérieure à 2.
- Une bonne stabilité thermique.
- La température de synthèse de verre est au alentour de 800°C suffisamment basse comparativement au verre de silice (1700°C).

## I.7. Références bibliographiques

- [1] A. Ayadi, «Technologie du Verre», OPU, (2004) 7.
- [2] H. Rawson, "Inorganic glass-forming systems", Academic Press (New York) (1976).
- [3] J. Phalippou, Verres Aspects théoriques, Centre français d'exploitation
- [4] J. Zarzycki, Les verre et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [5] J. Phalippou, Verres Aspects théoriques, Centre français d'exploitation
- [6] J. Barton, C. Guillemet, Le verre science et technologie, EDP Sciences, France, (2005).
- [7] Bouslit Sonia, Mémoire « Synthèse et étude de la recristallisation des verres ternaires  $Sb_2O_3$ - $Li_2O$  - $MoO_3$ » Université de Biskra, (2012-2013).
- [8] O'keefe J. et Weiss-Kirchner W. *Glastechn. Bes.* 43, 199, (1970).
- [9] J. Phalippou, „„Verres, aspects théoriques““, Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier, AF 3 600 (2001).
- [10] A. R. Hilton, *Applied Optics*, 5 (12)(1966)1877.
- [11] R. Frerichs, *J. Opt. Soc. Am.*, 43 (12)(1953)1153.
- [12] A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau, *Infrared Physics*, 4(4)(1964)213.
- [13] J. A. Savage, S. Nielsen, *Infrared Physics*, 5 (4)(1965)195.
- [14] A.L. Pelé, A. Braud, J.L. Doualan, R. Chahal, V. Nazabal, C. Boussard-Pléde, B. Bureau, R. Moncorgé, P. Camy, *Optics Express* 23 (2015) 4163.
- [15] Guillemet, James Barton et Claude, technologie, Le verre science et et 2005.
- [16] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, *Mate.Res. Bull* 10 (1975) 243.
- [17] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, *Thermochim. Acta* **51** (1981), 153-168.
- [18] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* **114** (1987), 61-66.
- [19] KIRK-OTHEMER- Encyclopedia of chemical technology, 3e éd. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [20] P. PACAL, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1958, pp.592- 597.
- [21] L. Koudelka, J. Subcik, P. Mosner, L. Montagne, L. Delevoeye, *J. Non-Cryst-Solids*, 353 (2007) 1828-1833
- [22] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, *J. Optoele Advanced*



# *CHAPITRE II*

*Synthèse de verre et techniques  
expérimentaux*

## II.1. Introduction

Il existe différentes techniques d'élaboration d'un verre. Dans notre cas, la technique qui nous intéresse est celle de la trempe classique à partir d'un bain liquide. Cette technique nécessite de suivre rigoureusement un certain nombre de séquences qui vont être décisives pour la qualité du produit final. En effet, la méthode de synthèse doit assurer une homogénéité physique et chimique au verre obtenu. Plusieurs paramètres rentrent en jeu, notamment, le choix des produits de départ, le creuset choisi, les réactions chimiques et les échanges se produisant pendant la synthèse avec l'atmosphère, et deux paramètres cruciaux savoir la température et le temps de fusion. Le choix du creuset (platine, or, silice ou carbone vitreux) dépend de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même et de la température de fusion requise. Typiquement, le profil thermique nécessaire à l'obtention d'un verre se décompose en quatre étapes : fusion, affinage, coulée ou trempe et le recuit [1-2].

## II.2. Synthèse des verres

### II.2.1. Produits de départ

Les matériaux utilisés dans la fabrication des échantillons de verre sont sous forme des poudres et se caractérisent par une très grande pureté.

- Oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ .
- Carbonate de potassium  $K_2CO_3$
- Oxyde de nickel  $NiO$
- Chlorure de cobalt  $CoCl_2$

Les caractéristiques physicochimiques des oxydes utilisés sont :

*Tableau II.1: Caractéristiques physicochimique des produits de départ*

<i>Produits</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Densité(g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>
<i><math>Sb_2O_3</math></i>	<i>291,52</i>	<i>5,2</i>	<i>656</i>
<i><math>K_2CO_3</math></i>	<i>138,205</i>	<i>2,43</i>	<i>891</i>
<i><math>CoCl_2</math></i>	<i>129,839</i>	<i>3,36</i>	<i>735</i>
<i><math>NiO</math></i>	<i>74,6928</i>	<i>6.67</i>	<i>1 984</i>

### II.2.2. Choix du creuset

Le choix du creuset dépend de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion, ainsi que des réactions qui se produisent entre le creuset et les matériaux utilisés. La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans ce type de creuset :

- **Creuset en sodo-calcique**

La température de ramollissement de ce creuset est voisine de 800°C.



*Figure II.1 : Creuset en verre sodo-calcique*

- **Creuset en silice** : Si la fusion du mélange n'est pas atteinte, on fera recourir aux creusets de silice, qui peuvent résister à une température de fusion supérieure à 1200°C.



*Figure II.2 : Creuset en silice*

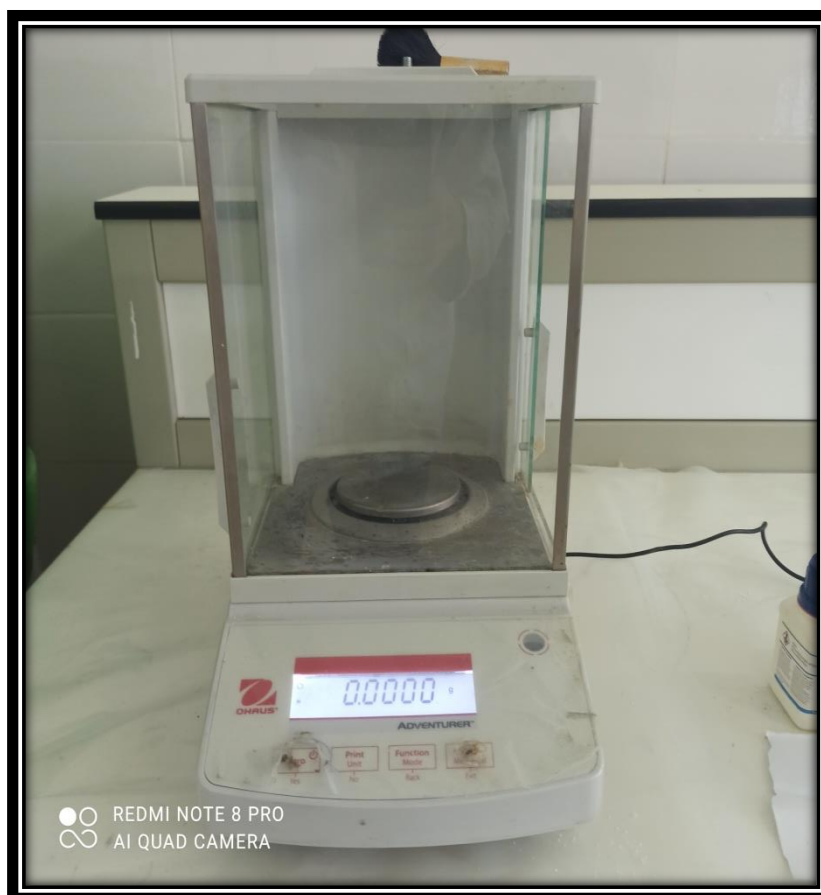
- **Creuset en carbone vitreux** : Ce type de creusets est utilisé pour les mesures optiques.



*Figure II.3 : Creuset en carbone vitreux*

### II.2.3. Synthèse de verre

Le verre est préparé à partir d'un mélange de 5g (selon la taille de l'échantillon à préparer). L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN [Figure II.4] de précision  $10^{-4}$ g. Le mélange est ensuite mis dans des creusets de silice pour ensuite verre.

*Figure II.4: Balance automatique de type KERN*

### II.2.4. La fusion de verre

La synthèse se fait sur un bec benzen [Figure II.5] qui peut monter à environ de 950 °C, pendant 5 jusqu'à 10 minutes en air, le dégagement de  $\text{CO}_2$  est visible à travers les parois du tube de verre sous forme de barbotage. L'agitation du creuset permet l'homogénéisation du fond et le dégagement des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre présente sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton.



*Figure II.5 : Bec benzène de fusion*

### II.2.5. Le coulage

Le liquide fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), suivie instantanément d'un recuit dans une étuve; La durée de chauffe est environ quatre heures à une température égale à  $T_g - 20^\circ\text{C}$ .



Figure II.6 : le coulage de verre

### II.2.6. Recuit du verre

Les verres obtenus sont recuits à une température proche de la température  $T_g$  pendant 4 heures de maintien dans un four de type Nabertherm, pour relaxer les contraintes thermiques infligées aux matériaux lors de la trempe, suivis d'un refroidissement très lent jusqu'à l'ambiante pendant des heures. La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la composition de base du mélange de départ.



Figure II.7: Four Nabertherm

### II.2.7. Polissage des verres

Le polissage est une technique nécessaire pour donner la forme et l'épaisseur convenable pour les mesures optiques à l'aide d'une polisseuse de type Metkon [Figure II.8] en utilisant des papiers abrasifs dans la gamme (400, 800, 1200).



*Figure II.8: polisseuse Metkon*

## II.3. Les méthodes de caractérisation du verre

### II.3.1. Mesure par Effet Hall

Cette méthode permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge ( $N_H$ ) et leur mobilité.

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet hall est la force de Lorentz ; quand un électron se déplace sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique appliqué  $\vec{B}$ , il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et  $\vec{B}$  pour un semi-conducteur de type n, les porteurs de charge sont des électrons qui ayant une densité  $N_H$ .

Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré sur [Figure II.10], un courant  $I_x$  circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique orienté selon la direction z, les électrons subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant suivant la direction y. Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de celui-ci. Cette chute de potentiel est appelée tension de Hall ( $V_H$ ), et son amplitude est donnée par l'équation suivante [3].

$$V_H = \frac{I_x \cdot B_z}{e N_H d}$$

Où : e est la charge de l'électron et d l'épaisseur de l'échantillon.

La constante de Hall s'écrit alors :

$$R_H = \frac{1}{q \cdot N_H}$$

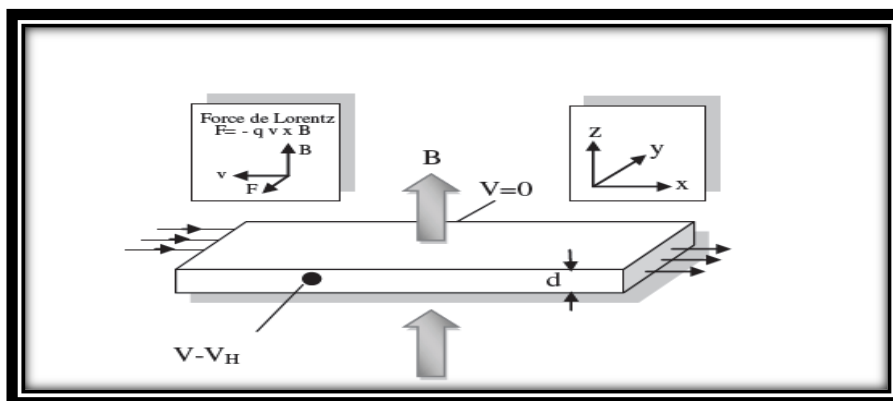


Figure II.9: Schéma du principe de l'effet Hall

En mesurant  $V_H$  et en connaissant les valeurs de  $I_X$  et  $B_Z$ , on peut ainsi déterminer  $N_H$ . Ensuite, connaissant  $\rho$  (résistivité du matériau), on peut déduire  $\mu_H$  qui représente la mobilité des porteurs, à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho = \frac{1}{\mu_H N_H}$$

Par l'application d'un champ magnétique perpendiculairement à l'échantillon, on peut mesurer la variation de  $V_H$  en fonction de  $B$  ( $\Delta V_H = f(B)$ ) donné par [Figure II.11], la pente de cette courbe permet d'obtenir la densité des porteurs de charges  $N_H$  :

$$\Delta V_H = \frac{1}{N_H \cdot q \cdot d} \cdot B$$

$$R_H = \frac{1}{N_H \cdot q}$$

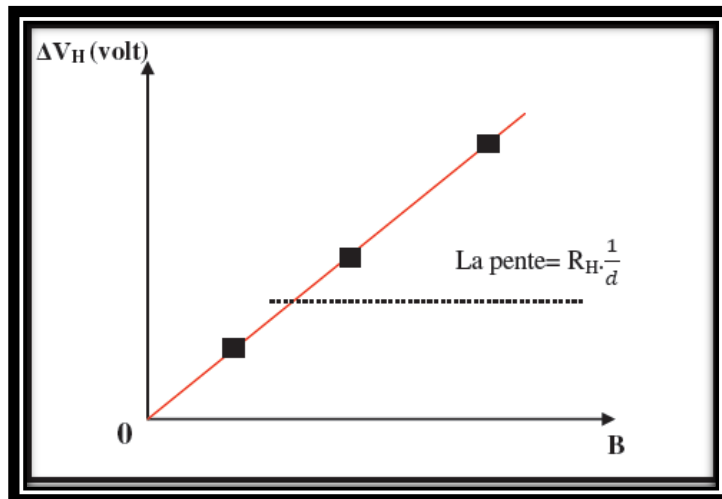


Figure II.10: Variation de  $V_H$  avec  $B$

Donc la densité des porteurs de charges sera :

$$N_H = \frac{1}{R_H \cdot q}$$

On peut aussi, connaître le type de semi-conducteur (n ou p) par le signe du produit  $B \cdot R_H$ ,

- ✓ Si  $(B \cdot R_H) < 0$  le semi conducteur est de type n
- ✓ Si  $(B \cdot R_H) > 0$  le semi conducteur est de type p

L'appareil permettant les mesures de l'effet Hall représenté sur l'image suivante :



*Figure II.11: Appareil pour les mesures de l'effet Hall de type HMS-3000[3]*

### II.3.2. Densité

La densité est le rapport de la masse d'un corps à son volume. La densité ne se mesure pas directement, elle est obtenue indirectement par une mesure de masse volumique. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la densité, les plus utilisées sont : La méthode de la poussée hydrostatique, et le pycnomètre.

#### II.3.2.1. La méthode de la poussée d'Archimède

La masse volumique  $\rho$  des verres a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant, ici, de l'eau distillée. Cette méthode consiste à peser l'échantillon dans l'air ( $m_{\text{air}}$ ) puis dans le solvant ( $m_{\text{eau}}$ ) de masse volumique connue ( $\rho_{\text{eau}}$ ). La masse volumique du matériau est alors calculée comme suit :

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

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

La masse volumique d'un matériau quelconque est définie par sa masse par unité de volume. La dimension de cette grandeur est exprimée en  $\text{g/cm}^3$  [4].

$$\rho = \frac{m}{V} \text{(8)}$$

$m$ : la masse exprimée en g

$V$ : le volume exprimé en  $\text{cm}^3$

$\rho$ : la densité ou masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

Le volume molaire qui contient juste une mole d'ions du verre, a la dimension d'un volume et s'obtient par la relation suivante :

$$V_M = \frac{\bar{M}}{\rho} \text{(9)}$$

$M$ : masse molaire du verre

$\rho$ : Densité du verre



*Figure II.12: Balance Mettler Toledo XS64*

## II.4. Références bibliographiques

- [1] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, 1982.
- [2] M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Hirata, M. Takahashi, T. Minami, Structure and properties of lithium ion conducting oxysulfide glasses prepared by rapid quenching, Solid State Ionics, 86 (1996) 487-490.
- [3] A. Boumazoid, Mémoire de doctorat de l'université de Oum bouaghi, (2021).
- [4] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley Sons, 1999.
- .



# ***CHAPITRE III***

***Résultats et discussions***

### III.1. Introduction

Les propriétés physiques des verres dépendent directement de leur structure et de leur composition. Il nous a paru donc essentiel, dans ce chapitre de suivre l'évolution de ces propriétés suivant la composition du verre. Pour en extraire les règles générales, à partir des quelles il est possible d'attribuer à un verre une propriété souhaitée par un simple ajustement de sa composition.

### III.2. Mesure par effet Hall

Cette méthode permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge et leur mobilité. Les mesures électriques nous ont permis d'identifier la nature des porteurs de charge majoritaires dans les échantillons étudiés.

Les [Figures (III.1), (III.2) et (III.3)], montrent les résultats des mesures de l'effet Hall. À partir de la [Figure III.1], nous avons remarqué une diminution de la mobilité des porteurs de charge en fonction de la concentration en NiO et CoCl<sub>2</sub>, ce qui est logique car la mobilité est plus ou moins freinée, par la présence d'atomes étrangers. On note aussi une forte augmentation pour l'échantillon à 0.05% de dopant (NiO et CoCl<sub>2</sub>). C'est le même cas qu'on peut dire sur la conductivité et la résistivité [Figures (III.2), (III.3)], probablement des changements de structure sont constatés au niveau des échantillons. Nous préconisant primordiales des analyses de raman.

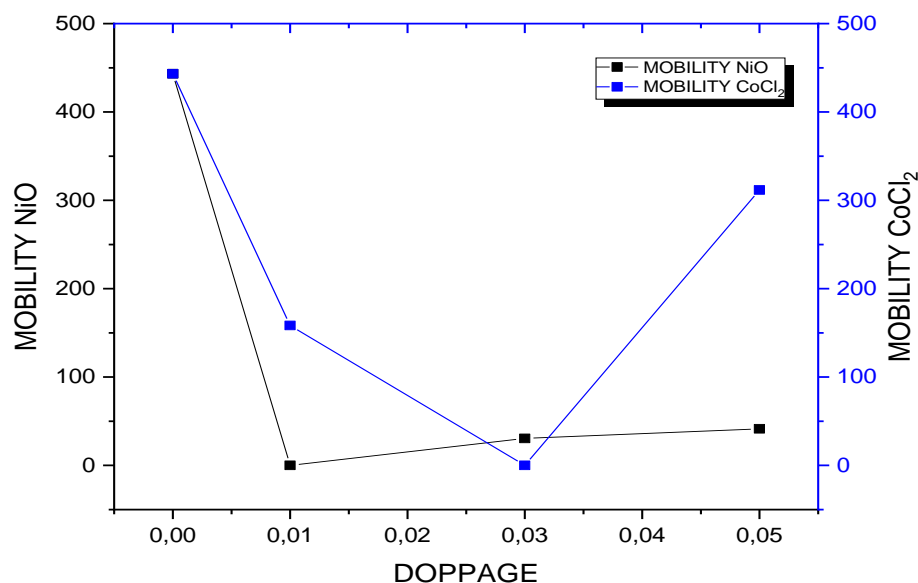


Figure III.1: Variation de la mobilité électrique en fonction de la concentration en dopant

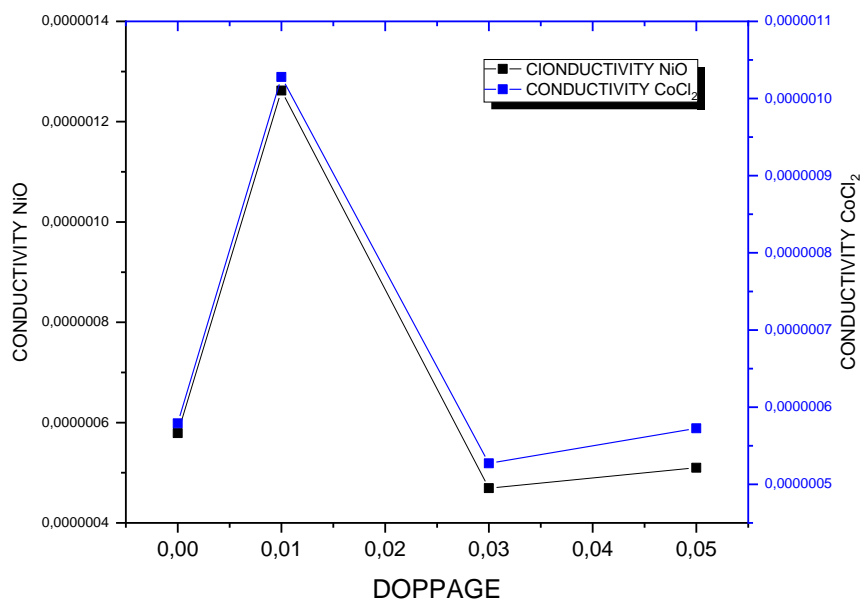


Figure III.2: Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en dopant

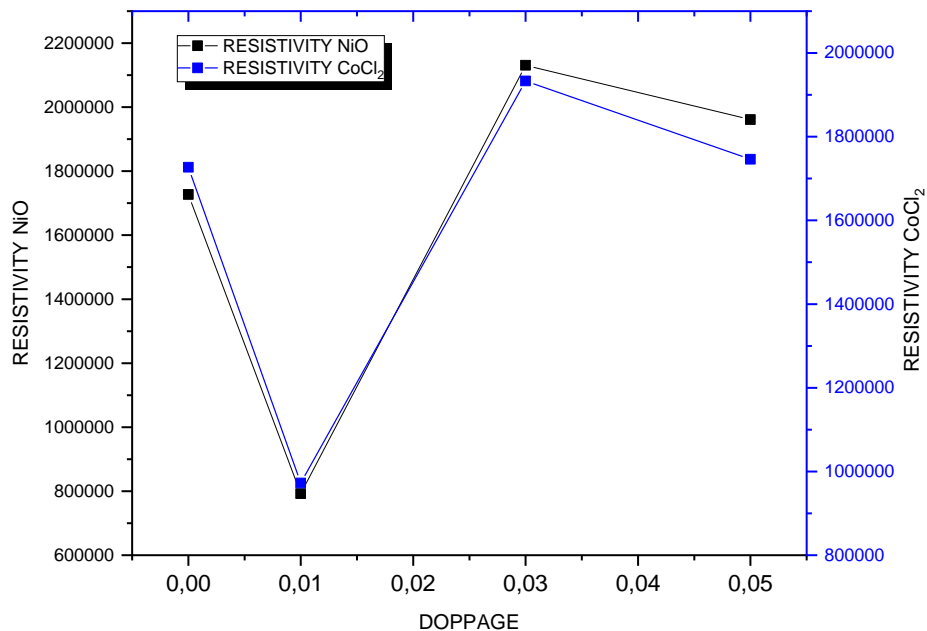


Figure III.3: Variation de la résistivité électrique en fonction de la concentration en dopant

### III.3. Densité

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 du dopage. Comme on pouvait s'y attendre, la densité augmente avec la concentration en oxyde de nickel ou bien en chlorure de cobalt. Ceci apparaît clairement dans les [Figures (III.4),( III.5)].

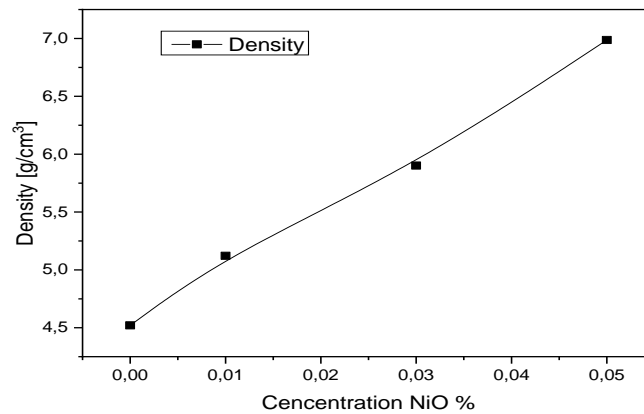


Figure III.4: Variation de la densité en fonction du dopant NiO

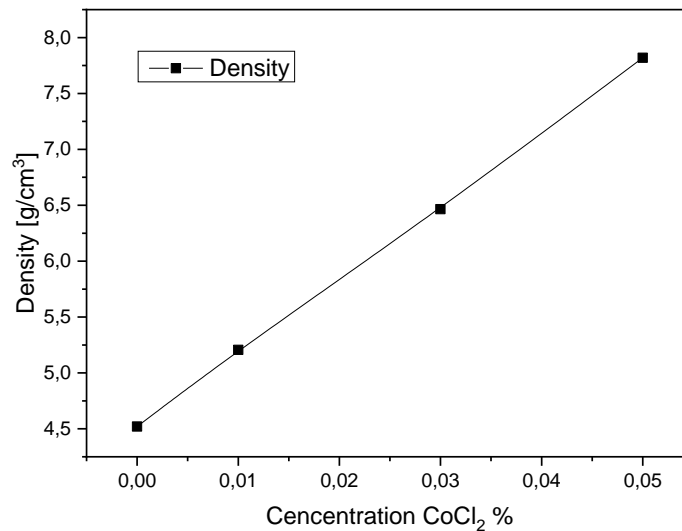


Figure III.5: Variation de la densité en fonction du dopant CoCl<sub>2</sub>

Cette augmentation presque monotone est dû à la grande densité des deux dopants. Il faut noter que les valeurs  $6,7\text{g/cm}^3$  et  $3,36\text{g/cm}^3$  représentent la densité de l'oxyde de nickel ainsi que du chlorure de cobalt respectivement.

### III.4. Matériaux et méthodes

La composition des verres préparés avec la densité calculée est représentée dans le [Tableau III.1]. Pour étudier la capacité de protection contre les photons de ces verres, on utilise le logiciel Phy-X/PSD qui a déjà été utilisé par de nombreux chercheurs et qui a donné des résultats précis.

*Tableau III.1: Composition du système de verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CoCl}_2$  en % molaire et densité ( $\text{g/cm}^3$ ).*

<i>Code d'échantillons</i>	<i><math>\text{Sb}_2\text{O}_3</math> (%)</i>	<i><math>\text{K}_2\text{CO}_3</math> (%)</i>	<i><math>\text{NiO}</math> (%)</i>	<i><math>\text{CoCl}_2</math> (%)</i>	<i>Densité (<math>\text{g/cm}^3</math>)</i>
<i>SbK</i>	<i>80</i>	<i>20</i>	<i>-</i>	<i>-</i>	<i>4.5206</i>
<i>SbK1</i>	<i>79.99</i>	<i>20</i>	<i>0.01</i>	<i>-</i>	<i>5.1221</i>
<i>SbK2</i>	<i>79.97</i>	<i>20</i>	<i>0.03</i>	<i>-</i>	<i>5.9017</i>
<i>SbK3</i>	<i>79.95</i>	<i>20</i>	<i>0.05</i>	<i>-</i>	<i>6.9865</i>
<i>SbK4</i>	<i>79.99</i>	<i>20</i>	<i>-</i>	<i>0.01</i>	<i>5.2066</i>
<i>SbK5</i>	<i>79.97</i>	<i>20</i>	<i>-</i>	<i>0.03</i>	<i>6.4653</i>
<i>SbK6</i>	<i>79.95</i>	<i>20</i>	<i>-</i>	<i>0.05</i>	<i>7.8193</i>

### III.4.1. Base théorique

La MAC est une quantité qui décrit la probabilité d'interaction entre les photons gamma et la masse par unité de surface pour un certain milieu et peut être calculée par la loi de Beer Lambert, comme suit[1] :

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

$$\mu_m = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \frac{\ln(I_0/I)}{\rho t}$$

Où :

$I_0$  et  $I$  sont les intensités photoniques non atténuées et atténuées,  $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\mu_m$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) correspondent aux coefficients d'atténuation linéaire et massique,  $t$  (cm) et  $\rho$  l'épaisseur et la densité du matériau.

La couche de demi-valeur (HVL) et la couche de dixième valeur (TVL) sont les épaisseurs nécessaires pour réduire les intensités de rayonnement de la moitié et du dixième respectivement.

Ces paramètres peuvent être obtenus à partir du coefficient d'atténuation linéaire ( $\mu$ ) comme suit[1] :

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu}$$

$$TVL = \frac{\ln 10}{\mu}$$

Le concept de libre parcours moyen (MFP) définit la différence entre deux interactions de photons et peut être calculé à partir de  $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en appliquant la formule suivante[1] :

$$MFP = \frac{1}{\mu}$$

Pour les matériaux composés de différents éléments tels que les verres, il est nécessaire de traiter une autre grandeur appelée numéro atomique effectif ( $Z_{\text{eff}}$ ). Il a été calculé à partir de l'équation suivante [1]:

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\sum_i f_i A_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i}{\sum_i f_i \frac{A_i}{Z_i} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i}$$

Où

$Z_i$ ,  $f_i$ ,  $(\mu/\rho)_i$  et  $A_i$  sont respectivement le numéro atomique, la fraction molaire, le coefficient d'atténuation de masse et le poids atomique du éléments constituant, respectivement.

### III.5. Discussion

#### III.5.1. Système de verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$

##### III.5.1.1. Coefficient d'atténuation linéaire (LAC)

le coefficient d'atténuation linéaire ( $\mu$ ) des verres testés et nous avons résumé les résultats (pour les énergies comprises entre 0.015 et 15 MeV) dans la [Figure III.6] Pour les verres déjà cités SbK-SbK3, la variation de  $\mu$  en fonction de l'énergie s'est montrée semblable à celle présentée dans la courbe ci-dessus.

Les verres étudiés ont montré une tendance à la diminution en  $\mu$  et ceci est clairement pour energie < 1 MeV (sauf à 0.015 et 0,1 MeV).Par contre, pour les faibles énergies, la vitesse à laquelle  $\mu$  diminue est plus élevé que pour les énergies modérées. Le  $\mu$  à 0.015 MeV est plus élevé que celui aux autres énergies.

L'augmentation de l'énergie conduit à la diminution des valeurs  $\mu$  comme le montre la figure 1, et cela suggère que les verres SbK-SbK3 peuvent absorber les photons qui portent de faibles énergies, alors que plus de photons peuvent pénétrer l'échantillon lorsque leurs énergies augmentent. L'augmentation de  $\mu$  ce qui suggère une amélioration dans le comportement d'atténuation des échantillons présents avec l'augmentation de la densité.

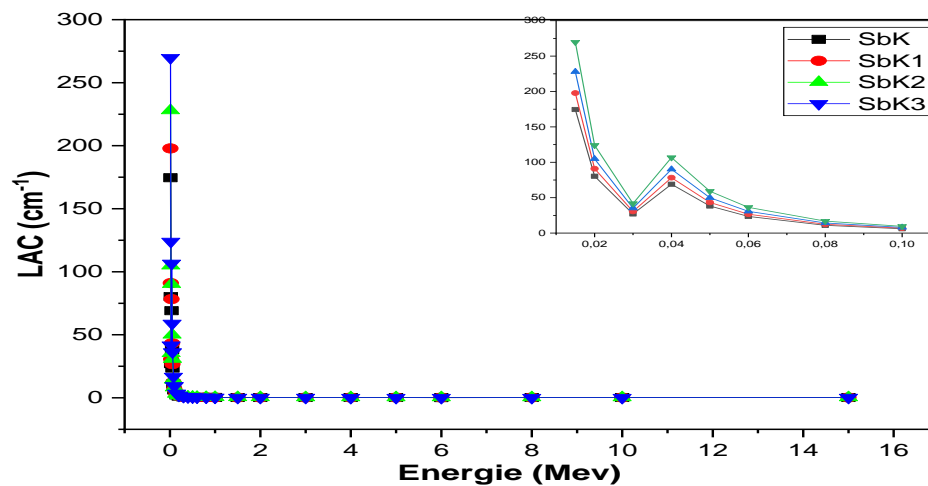


Figure III.6: Le coefficient d'atténuation linéaire pour le système des verres

### III.5.1.2. Coefficient d'atténuation massique (MAC)

Les résultats de l'étude du comportement de MAC sont présentés dans la [Figure III.9] en fonction de l'énergie des photons. Il semble que les valeurs de MAC sont élevées à basse énergie et diminuent fortement jusqu'à 0.150 MeV. Au-dessus de 0.150 MeV, de faibles diminutions se produisant dans MAC et il reste presque constant. Aux côtés des faibles énergies, les numéros atomiques ( $Z$ ) des matériaux influence fortement le mécanisme d'interaction et l'effet photoélectrique prévu dans cette région [2]. Au-dessus de 0.150 MeV, la production de paires est le phénomène d'interaction clé. Le phénomène d'interaction et ce processus dépend doucement de la composition, donc du  $Z$  des matériaux.

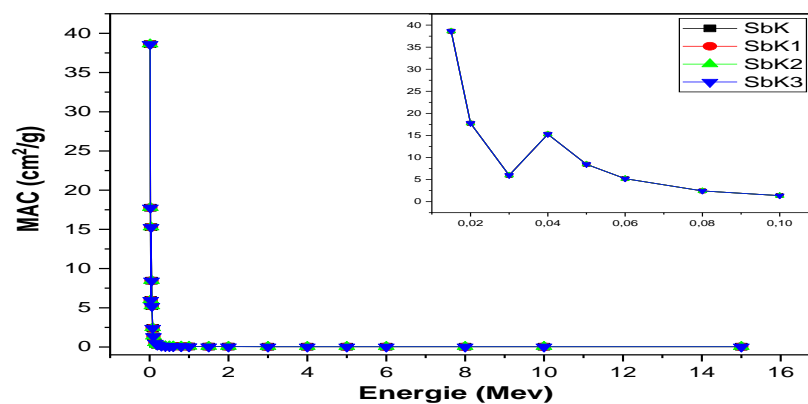


Figure III.7: Le coefficient d'atténuation de masse pour le système des verres

### III.5.1.3.HVL (half value layer)

Le HVL est également capable de fournir des informations cohérentes sur la capacité de protection des verres, car il détermine l'épaisseur nécessaire pour réduire la quantité de photons à la moitié de sa valeur initiale. La [Figure III.8] représente le HVL pour les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$  étudiés. Il est clair sur le graphique qu'en augmentant les niveaux de NiO, la couche de demi-valeur diminue. Dans l'échantillon SbK3, la teneur en oxyde de nickel est la plus élevée, la couche de demi-atténuation est donc la plus faible et la densité la plus élevée, ce qui révèle qu'il présente la meilleure atténuation parmi tous les échantillons testés. Par conséquent, nous constatons que lorsque la concentration de NiO augmente, il en résulte une augmentation de la densité et une diminution correspondante de la HVL des verres. Par ailleurs, l'échantillon avec une concentration élevée d'oxyde de nickel a des perspectives supérieures d'interaction avec les rayons gamma.

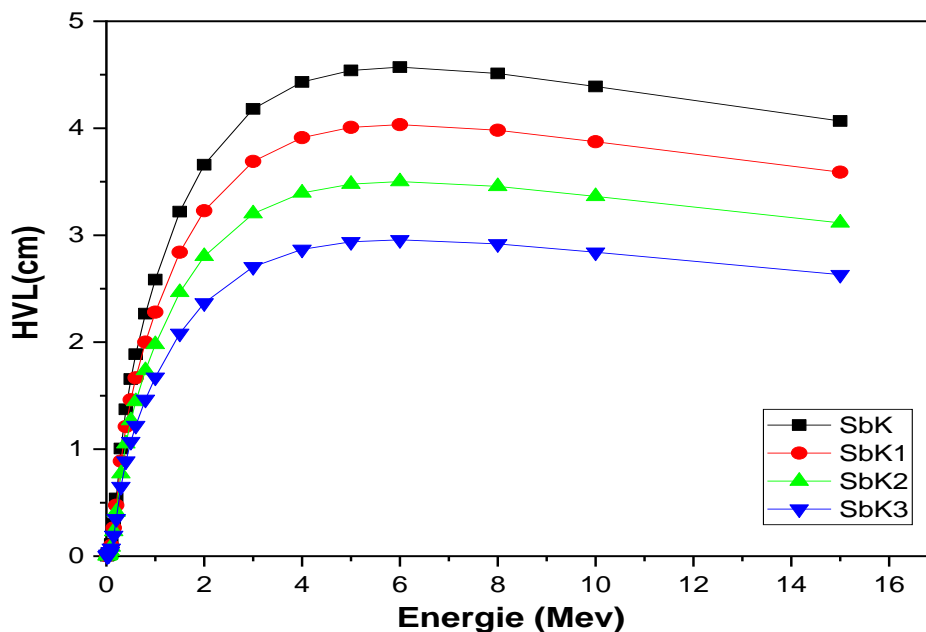


Figure III.8: la Variation de la HVL des verres avec l'énergie

### III.5.1.4. Tenth value layer (TVL)

La capacité d'atténuation des lunettes peut aussi être évaluée à partir de leur valeur Vili est évident que le matériau qui a une valeur de TVL plus faible nécessite une épaisseur réduite pour empêcher les photons du rayonnement gamma [3]. La TVL pour les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$

est illustrée dans la [Figure III.9]. Il apparaît clairement sur la figure que la TVL de l'échantillon SbK3 (pourcentage molaire de nickel le plus élevé) a une valeur plus faible par rapport aux autres échantillons. La valeur de TVL augmente avec l'énergie du photon et reste presque inchangée après 5 MeV d'énergie photonique. Par suite, le verre qui contient la plus grande quantité de NiO, a la couche de valeur dixième la plus basse et inversement. La TVL est proportionnelle à la densité des verres, c'est-à-dire que lorsque la densité augmente, plus la TVL diminue.

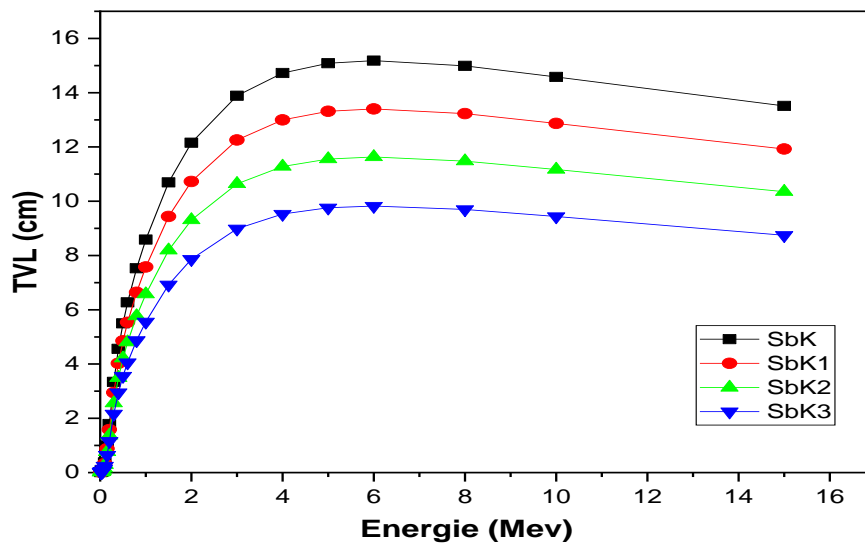


Figure III.9: la Variation de la TVL des verres avec l'énergie.

### III.5.1.5. Libre parcours moyen (MFP)

Le MFP est le libre parcours moyen effectué par les photons entre deux interactions successives[3]. Il est le paramètre le plus important qui traduit directement la capacité d'une barrière à atténuer les radiations gamma[4]. Il a été rapporté dans le passé que les matériaux présentant une faible valeur de MFP ont une bonne efficacité de blindage[5]. Les résultats obtenus confirment que la PMF des verres préparés augmente avec l'énergie photonique du rayonnement. Voir la [Figure III.10], ce qui explique qu'à une valeur d'énergie plus élevée, un grand nombre de photons peut pénétrer à travers le verre. Mais il est également évident à partir de la Fig. 5 que la valeur de MFP diminue significativement avec l'augmentation de la teneur en NiO. La densité des verres influence également la valeur du MFP : plus la densité est élevée, plus le

MFP est faible. C'est-à-dire que les verres de densité élevée sont de bons absorbants de rayonnement[6].

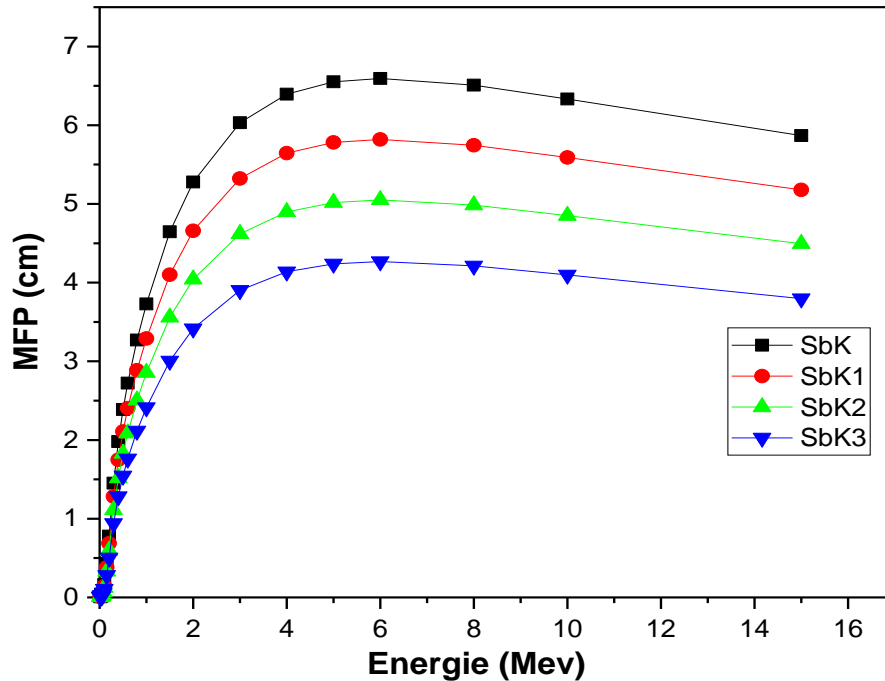


Figure III.10: la Variation de la MFP des verres avec l'énergie.

### III.5.1.6. Numéro atomique effectif ( $Z_{\text{eff}}$ )

Autre paramètre important qui permet également de déterminer la capacité d'atténuation des verres est le numéro atomique effectif ( $Z_{\text{eff}}$ ) [7]. Les oxydes de métaux lourds sont très intéressants pour la fabrication de matériaux en verre car leur addition dans les verres permet d'augmenter le numéro atomique effectif des verres. Il a été confirmé dans de nombreuses études que les matériaux ayant une valeur de  $Z_{\text{eff}}$  plus élevée ont un potentiel d'atténuation des radiations supérieur [7]. La [Figure III.11] illustre que la valeur  $Z_{\text{eff}}$  des verres, Il a une valeur plus élevée à la plus faible énergie photonique plus faible. La courbe montre que  $Z_{\text{eff}}$  diminue rapidement dans la valeur de l'énergie de départ (entre 0,3 et 0,5). valeur d'énergie de départ (entre 0.3 et 1.5 MeV) à cause de la domination de l'effet photoélectrique dans cette zone. Après 1,5 MeV, la courbe montre une inclinaison de la valeur de  $Z_{\text{eff}}$ , ce qui indique l'augmentation du blindage contre le rayonnement.  $Z_{\text{eff}}$  croît avec l'augmentation du % molaire de NiO dans la composition du verre. Dans les verres préparés, l'échantillon SbK3 a valeur plus

élevée de  $Z_{\text{eff}}$  ce qui implique que l'augmentation des concentrations de NiO permet d'améliorer la capacité d'atténuation des verres.

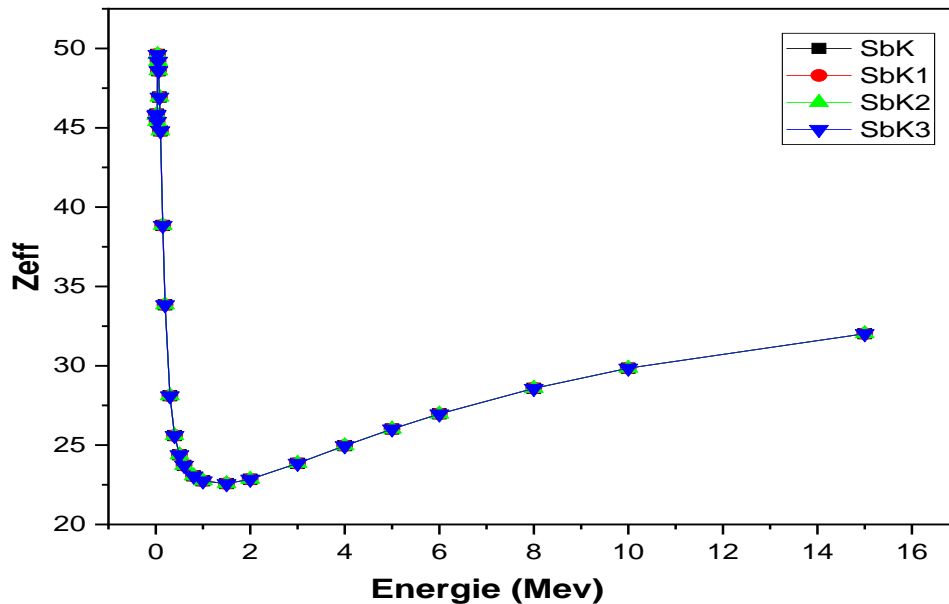


Figure III.11: la Variation de la  $Z_{\text{eff}}$  des verres avec l'énergie.

### III.5.2. Système du verre $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CoCl}_2$

Les paramètres d'interaction avec les rayonnements et leur variation avec la composition chimique et l'énergie sont discutés dans les points ci-dessous :

#### III.5.2.1. Coefficient d'atténuation linéaire (LAC)

Le [Tableau III.1] présente les valeurs des coefficients d'atténuation linéaire ( $\mu$ ) pour la gamme d'énergie de 0.015-150 Mev. La [Figure III.12] montre la variation des valeurs  $\mu$  pour ces verres en fonction des énergies incidents dans la gamme d'énergie de 0.015-150 Mev.

La région des graphiques correspondant à la gamme d'énergie 0.015-150 Mev est particulièrement mise en évidence. Les valeurs maximales de  $\mu$  pour les verres bioactifs SbK-SbK6 sont 174.569  $\text{cm}^{-1}$  (SbK), 201.057  $\text{cm}^{-1}$  (SbK4), 249.659  $\text{cm}^{-1}$  (SbK5), 301.938  $\text{cm}^{-1}$  (SbK6), respectivement. Ce maximum se trouve à 0.015 MeV. Les gammes des valeurs de  $\mu$  pour échantillons SbK-SbK6 sont 174.569-0.170  $\text{cm}^{-1}$  (SbK), 201.057-0.196  $\text{cm}^{-1}$  (SbK4) , 249.659-0.244  $\text{cm}^{-1}$  (SbK5), 301.938-0.295  $\text{cm}^{-1}$  (SbK6) dans la gamme d'énergie de 0.015-150 MeV. Mais on observe un comportement particulier de  $\mu$  à 0.03MeV et 0.04 MeV pour les

échantillons SbK ,SbK4,SbK5 et SbK6. Ces échantillons possèdent des pics à cette énergie. La décroissance du  $\mu$  dans cette gamme d'énergie sélectionnée est due à la dominance de l'effet photoélectrique (PE), qui a la dépendance Z et a l'énergie. Ceci peut être s'expliquer en fonction de la composition de ces verres [8].

**Tableau III.2:** Coefficient d'atténuation linéaire ( $\text{cm}^{-1}$ ) des échantillons

<i>Energie (Mev)</i>	<i>Coefficient d'atténuation linéaire (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>			
	<i>SbK</i>	<i>SbK4</i>	<i>SbK5</i>	<i>SbK6</i>
<i>1,50E-02</i>	<i>174,569</i>	<i>201,057</i>	<i>249,659</i>	<i>301,938</i>
<i>2,00E-02</i>	<i>80,265</i>	<i>92,445</i>	<i>114,791</i>	<i>138,828</i>
<i>3,00E-02</i>	<i>27,006</i>	<i>31,103</i>	<i>38,621</i>	<i>46,709</i>
<i>4,00E-02</i>	<i>69,057</i>	<i>79,532</i>	<i>98,749</i>	<i>119,416</i>
<i>5,00E-02</i>	<i>38,236</i>	<i>44,036</i>	<i>54,676</i>	<i>66,119</i>
<i>6,00E-02</i>	<i>23,531</i>	<i>27,100</i>	<i>33,648</i>	<i>40,691</i>
<i>8,00E-02</i>	<i>10,956</i>	<i>12,618</i>	<i>15,667</i>	<i>18,946</i>
<i>1,00E-01</i>	<i>6,133</i>	<i>7,063</i>	<i>8,770</i>	<i>10,605</i>
<i>1,50E-01</i>	<i>2,309</i>	<i>2,660</i>	<i>3,302</i>	<i>3,994</i>
<i>2,00E-01</i>	<i>1,285</i>	<i>1,480</i>	<i>1,838</i>	<i>2,222</i>
<i>3,00E-01</i>	<i>0,689</i>	<i>0,793</i>	<i>0,985</i>	<i>1,191</i>
<i>4,00E-01</i>	<i>0,505</i>	<i>0,582</i>	<i>0,722</i>	<i>0,873</i>
<i>5,00E-01</i>	<i>0,419</i>	<i>0,482</i>	<i>0,599</i>	<i>0,724</i>

<i>6,00E-01</i>	<i>0,367</i>	<i>0,423</i>	<i>0,525</i>	<i>0,635</i>
<i>8,00E-01</i>	<i>0,306</i>	<i>0,352</i>	<i>0,437</i>	<i>0,529</i>
<i>1,00E+00</i>	<i>0,268</i>	<i>0,309</i>	<i>0,384</i>	<i>0,464</i>
<i>1,50E+00</i>	<i>0,215</i>	<i>0,248</i>	<i>0,308</i>	<i>0,372</i>
<i>2,00E+00</i>	<i>0,189</i>	<i>0,218</i>	<i>0,271</i>	<i>0,328</i>
<i>3,00E+00</i>	<i>0,166</i>	<i>0,191</i>	<i>0,237</i>	<i>0,287</i>
<i>4,00E+00</i>	<i>0,156</i>	<i>0,180</i>	<i>0,224</i>	<i>0,270</i>
<i>5,00E+00</i>	<i>0,153</i>	<i>0,176</i>	<i>0,218</i>	<i>0,264</i>
<i>6,00E+00</i>	<i>0,152</i>	<i>0,175</i>	<i>0,217</i>	<i>0,262</i>
<i>8,00E+00</i>	<i>0,154</i>	<i>0,177</i>	<i>0,220</i>	<i>0,266</i>
<i>1,00E+01</i>	<i>0,158</i>	<i>0,182</i>	<i>0,226</i>	<i>0,273</i>
<i>1,50E+01</i>	<i>0,170</i>	<i>0,196</i>	<i>0,244</i>	<i>0,295</i>

*Tableau III.3: Coefficient d'atténuation massique ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) des échantillons*

<i>Energie (MeV)</i>	<i>Coefficient d'atténuation massique (cm<sup>2</sup>/g)</i>			
	<i>SbK</i>	<i>SbK4</i>	<i>SbK5</i>	<i>SbK6</i>
<i>1,50E-02</i>	<i>38,616</i>	<i>38,616</i>	<i>38,615</i>	<i>38,614</i>
<i>2,00E-02</i>	<i>17,755</i>	<i>17,755</i>	<i>17,755</i>	<i>17,755</i>
<i>3,00E-02</i>	<i>5,974</i>	<i>5,974</i>	<i>5,974</i>	<i>5,973</i>
<i>4,00E-02</i>	<i>15,276</i>	<i>15,275</i>	<i>15,274</i>	<i>15,272</i>
<i>5,00E-02</i>	<i>8,458</i>	<i>8,458</i>	<i>8,457</i>	<i>8,456</i>
<i>6,00E-02</i>	<i>5,205</i>	<i>5,205</i>	<i>5,204</i>	<i>5,204</i>
<i>8,00E-02</i>	<i>2,424</i>	<i>2,424</i>	<i>2,423</i>	<i>2,423</i>
<i>1,00E-01</i>	<i>1,357</i>	<i>1,357</i>	<i>1,356</i>	<i>1,356</i>
<i>1,50E-01</i>	<i>0,511</i>	<i>0,511</i>	<i>0,511</i>	<i>0,511</i>
<i>2,00E-01</i>	<i>0,284</i>	<i>0,284</i>	<i>0,284</i>	<i>0,284</i>
<i>3,00E-01</i>	<i>0,152</i>	<i>0,152</i>	<i>0,152</i>	<i>0,152</i>
<i>4,00E-01</i>	<i>0,112</i>	<i>0,112</i>	<i>0,112</i>	<i>0,112</i>
<i>5,00E-01</i>	<i>0,093</i>	<i>0,093</i>	<i>0,093</i>	<i>0,093</i>
<i>6,00E-01</i>	<i>0,081</i>	<i>0,081</i>	<i>0,081</i>	<i>0,081</i>
<i>8,00E-01</i>	<i>0,068</i>	<i>0,068</i>	<i>0,068</i>	<i>0,068</i>
<i>1,00E+00</i>	<i>0,059</i>	<i>0,059</i>	<i>0,059</i>	<i>0,059</i>
<i>1,50E+00</i>	<i>0,048</i>	<i>0,048</i>	<i>0,048</i>	<i>0,048</i>
<i>2,00E+00</i>	<i>0,042</i>	<i>0,042</i>	<i>0,042</i>	<i>0,042</i>

<i>3,00E+00</i>	<i>0,037</i>	<i>0,037</i>	<i>0,037</i>	<i>0,037</i>
<i>4,00E+00</i>	<i>0,035</i>	<i>0,035</i>	<i>0,035</i>	<i>0,035</i>
<i>5,00E+00</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>
<i>6,00E+00</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>
<i>8,00E+00</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>	<i>0,034</i>
<i>1,00E+01</i>	<i>0,035</i>	<i>0,035</i>	<i>0,035</i>	<i>0,035</i>
<i>1,50E+01</i>	<i>0,038</i>	<i>0,038</i>	<i>0,038</i>	<i>0,038</i>

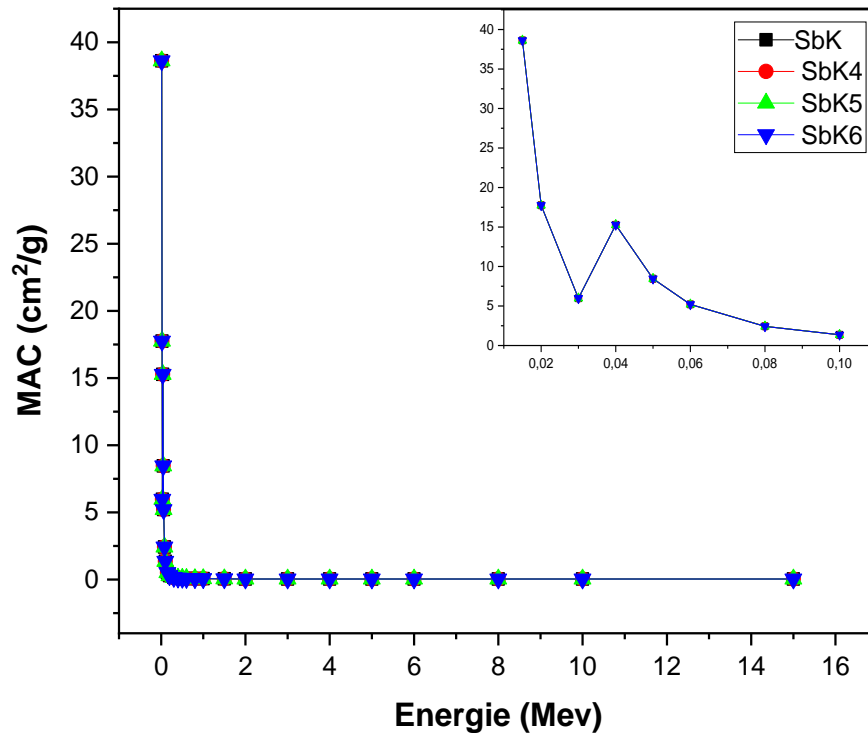


Figure III.12: Le coefficient d'atténuation massique pour le système des verres

### III.5.2.2. HVL (half value layer)

Un troisième facteur qui décrit les effets de l'interaction entre le rayonnement et les verres est la couche de demi-atténuation (HVL). Elle permet d'évaluer la performance du blindage des échantillons SbK-SbK6 contre le rayonnement entrant. Les HVLs des verres étudiés ont été représentées graphiquement dans la [Figure III.13].

les valeurs de HVL de tous les échantillons sont proportionnelles à l'énergie. Pour  $E < 0.06$  MeV la HVL est très faible pour les quatre échantillons étudiés, se situe dans la région de 0.004-0,063 cm à 0.015-0.06 MeV. Pour  $E > 2$  MeV, la HVL de tous les échantillons est supérieure à 3 cm. A partir des résultats illustrés dans [Figure III.13], les HVLs diminuent avec l'augmentation de la concentration de  $\text{CoCl}_2$  (on peut dire que la densité augmente). Par rapport aux autres échantillons, l'échantillon SbK6 a été déterminé comme ayant la plus petite HVL. Cela montre clairement l'effet de la teneur en  $\text{CoCl}_2$  sur la performance de blindage des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-CoCl}_2$  contre les rayons gamma.

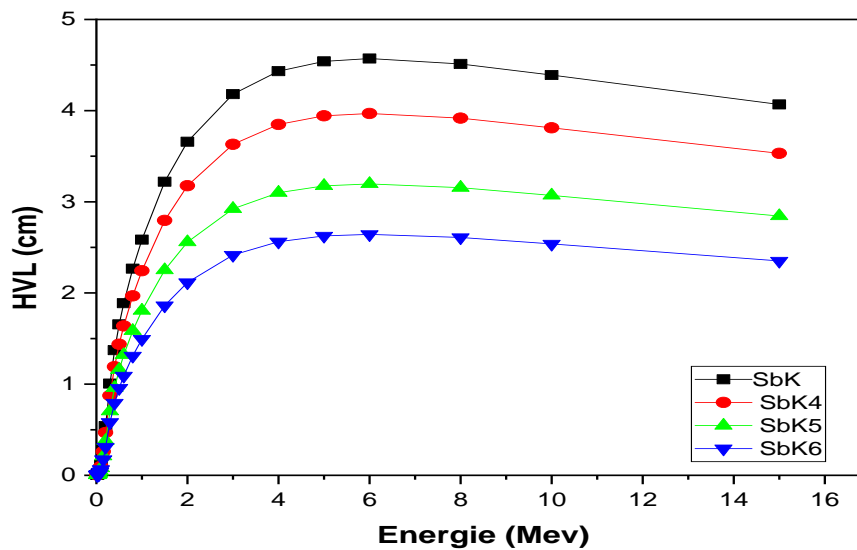


Figure III.13: la Variation de la HVL des verres avec l'énergie

### III.5.2.3. TVL (tenth value layer)

Cette valeur de paramètre est augmentée lorsque l'énergie augmente. Cette observation indique que l'augmentation de l'énergie permet de transmettre de manière ciblée l'échantillon. Avec l'augmentation de la teneur en  $\text{CoCl}_2$ . La valeur de TVL est restée presque inchangée après 5 MeV d'énergie photonique. La TVL est proportionnelle à la densité des verres, c'est-à-dire que lorsque la densité augmente, plus la TVL diminue.

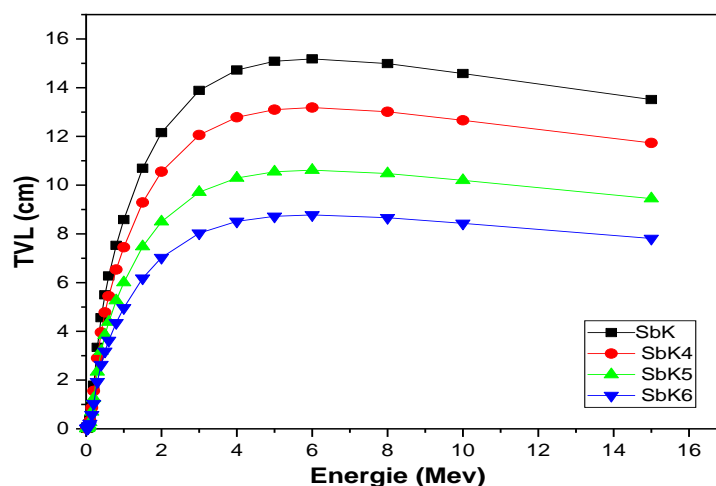


Figure III.14: la Variation de la TVL des verres avec l'énergie

### III.5.2.4. Libre parcours moyen (MFP)

Pour les verres W1-W5 choisis, nous avons indiqué le libre parcours moyen dans la [Figure III.10] A travers ce critère, nous pouvons également juger que les verres étudiés est le plus convenable pour les applications de blindage. Nous voyons clairement voir sur la [Figure III.10] que le MFP augmente généralement avec l'énergie, ce qui signifie que l'augmentation l'énergie du photon augmente la possibilité d'une pénétration profonde à l'intérieur de l'échantillon. De plus, il a été observé à partir de la [Figure III.15] que les valeurs de MFP sont dans ordre ascendant de SbK>SbK4>SbK5>SbK6. Comme le site le verre SbK6 (contient la plus forte concentration de  $\text{CoCl}_2$ ) et possède le moins de MFP, il a la meilleure efficacité de protection contre les rayonnements parmi les autres échantillons de l'étude.

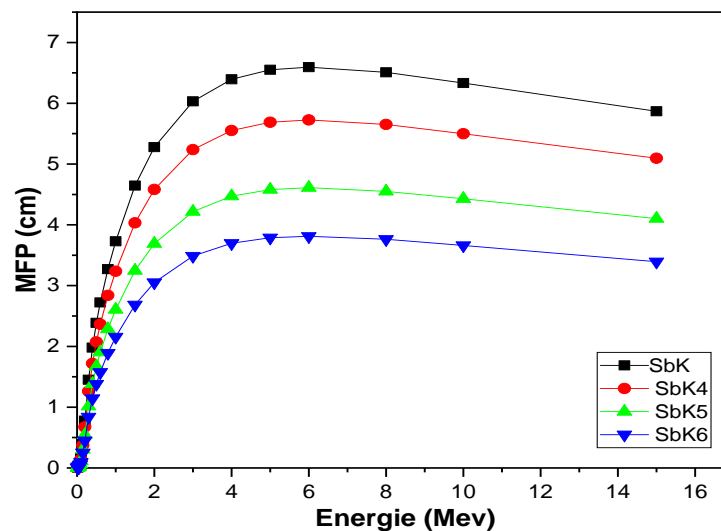


Figure III.15 : la Variation de la MFP des verres avec l'énergie

### III.5.2.5. Numéro atomique effectif ( $Z_{\text{eff}}$ )

Le numéro atomique effectif ( $Z_{\text{eff}}$ ) a également été calculé à l'aide du programme informatique Phy-X/PSD pour des systèmes du verre dans la gamme d'énergie de 0.015-150 MeV. La [Figure III.16] montre la variation des valeurs du numéro atomique effectif pour les verres SbK-SbK6 avec les énergies dans la gamme d'énergie de 0.015-150 MeV. Partir du graphe, il a été observé que le ( $Z_{\text{eff}}$ ) diminue entre 0.015 et 0.8 MeV où l'effet photoélectrique est le plus important d'interaction photon-verre. A 1,1,5,2 MeV, le ( $Z_{\text{eff}}$ ) est presque constant (par ex, pour SbK5 les valeurs de  $Z_{\text{eff}}$  à ces trois énergies sont 22.75, 22.57 et 22.85 MeV), et ( $Z_{\text{eff}}$ )

montre une augmentation entre 3 et 150MeV. En raison de la domination de la production de paires.

Par ailleurs, à partir de la [Figure III.16], nous pouvons remarquer que ( $Z_{\text{eff}}$ ) diminue dans l'ordre suivant dans l'ordre SbK, SbK4, SbK6 et SbK5. Le maximum ( $Z_{\text{eff}}$ ) rapporté à 0.015 MeV pour les quatre verres sont 45.79, 45.78, 45.78, et 45.77 pour les verres SbK, SbK4, SbK5 et SbK6 respectivement. En contraste le minimum ( $Z_{\text{eff}}$ ) a été trouvé à 1.5MeV, et égal à 22.57 pour les échantillons mentionnés ci-dessus.

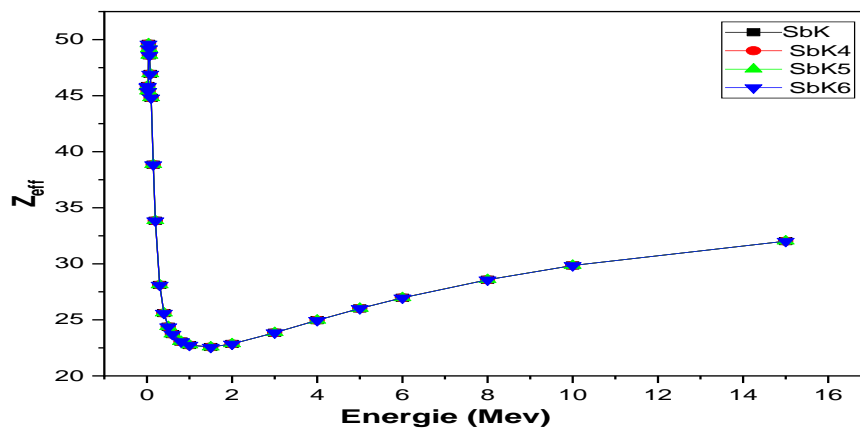


Figure III.16 la Variation de la  $Z_{\text{eff}}$  des verres avec l'énergie.

### III.6. Références bibliographiques

- [1] E. Şakar, Ö.F. Özpolat, B. Alım, M. Sayyed, M. Kurudirek, Phy-X/PSD: development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry, *Radiation Physics and Chemistry*, 166 (2020) 108496.
- [2] M. Kurudirek, Heavy metal borate glasses: potential use for radiation shielding, *Journal of Alloys and Compounds*, 727 (2017) 1227-1236.
- [3] M. Sayyed, B. Elbashir, H. Tekin, E. Altunsoy, D. Gaikwad, Radiation shielding properties of pentateryary borate glasses using MCNPX code, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 121 (2018) 17-21.
- [4] Y. Al-Hadeethi, M. Sayyed, A comprehensive study on the effect of TeO<sub>2</sub> on the radiation shielding properties of TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiF-SrCl<sub>2</sub> glass system using Phy-X/PSD software, *Ceramics International*, 46 (2020) 6136-6140.
- [5] S.A. Issa, M. Ahmad, H. Tekin, Y.B. Saddeek, M. Sayyed, Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on mechanical and nuclear radiation shielding properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system, *Results in Physics*, 13 (2019) 102165.
- [6] I. Kebaili, I. Boukhris, M. Sayyed, Gamma-ray shielding properties of lead borovanadate glasses, *Ceramics International*, 46 (2020) 19624-19628.
- [7] Y. Al-Hadeethi, M. Sayyed, Analysis of borosilicate glasses doped with heavy metal oxides for gamma radiation shielding application using Geant4 simulation code, *Ceramics International*, 45 (2019) 24858-24864.
- [8] S. Alfadhli, A. Kumar, M. Sayyed, A. Jain, F. Laariedh, K. Mahmoud, R. Bousbih, Gamma ray interaction studies of the PbCl<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioactive glass system for applications in nuclear medicine, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57 (2021) 635-642.



*Conclusion générale*



### **III.7. 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 les propriétés électrique. Nous avons obtenu des échantillons dopés à l'oxyde de nickel et chlorure de cobalt. D'après les résultats, il y a des échantillons conducteurs quoi que certainement des changements structuraux nous pousse à utiliser d'autres analyse tel que le raman.

Pour la deuxième partie, nous avons étudié la capacité de protection contre les photons gamma des verres d'antimoine dopés a oxyde de nickel et chlorure de cobalt de formule  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{CO}_3-x \text{NiO/CoCl}_2$  : $x=0,0.01,0.03,0.05$ . Les résultats montrent que :

1. La densité des verres produits a varié de 4.5206 à 7.8193 g/cm<sup>3</sup>.
2. Les valeurs MAC étaient les plus élevées à la plus faible énergie.
3. Les valeurs maximales de LAC ont été obtenues à la moindre énergie.
4. Les valeurs HVL, TVL et MFP des verres SbK-SbK6 sont de l'ordre de :  
SbK>SbK1>SbK2>SbK3 pour le premier système et aussi de l'ordre  
SbK>SbK4>SbK5>SbK6 pour le deuxième système.
5. La variation de la MFP en proportion de l'énergie des photons gamma entrants est comparable à la tendance de l'HVL.
6. Le Zeff de l'échantillon SbK2 et SbK5 diminue très légèrement par rapport aux autres échantillons de verre,