



# Nouveaux matériaux vitreux thiohalogènes transparents dans l'infrarouge

Brigitte Tsobgny

## ► To cite this version:

Brigitte Tsobgny. Nouveaux matériaux vitreux thiohalogènes transparents dans l'infrarouge. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1989. Français. NNT : 1989BOR10525 . tel-00620745

**HAL Id: tel-00620745**

**<https://theses.hal.science/tel-00620745>**

Submitted on 8 Sep 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Brigitte TSOBGNY

NOUVEAUX MATERIAUX VITREUX THIOHALOGENES  
TRANSPARENTS DANS L'INFRAROUGE

*Soutenue le 20 avril 1989, devant la Commission d'Examen :*

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| MM. P. HAGENMULLER ..... | Président.    |
| J. ÉTOURNEAU .....       | } Examineurs. |
| J. PORTIER .....         |               |
| M. POULAIN.....          |               |
| B. TANGUY .....          |               |
| J.J. VIDEAU .....        |               |



"Etre un homme, c'est précisément être responsable.  
C'est connaître la honte en face d'une misère qui ne  
semblait pas dépendre de soi.  
C'est être fier d'une victoire que les camarades ont  
remportée.  
C'est sentir, en posant sa pierre, que l'on contribue  
à bâtir le monde .....  
Seul l'Esprit, s'il souffle sur la glaise, peut créer  
l'Homme".

**Antoine de SAINT-EXUPERY**

A mon père,

tu continues à vivre dans mon coeur.

A la mémoire de François.

A ma mère,

je ne trouve pas de mots.....

A toute la famille TSOBGNY JOHNNY BALENG

A toute la famille de BAZOU

A Chantal, Muriel, Bruno et Peter

A mes amis

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. à l'Université de Bordeaux I.

Je remercie Monsieur J. ETOURNEAU, son Directeur, de m'y avoir accueillie et d'avoir accepté d'être membre du Jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur P. HAGENMULLER d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Monsieur M. POULAIN a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse. Je le prie d'accepter mes plus sincères remerciements.

Je désire remercier particulièrement Monsieur B. TANGUY, Professeur à l'Université de Bordeaux I, Monsieur J. PORTIER, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et Monsieur J.J. VIDEAU, Chargé de Recherche au C.N.R.S. qui m'ont guidée et aidée tout au long de cette thèse.

Je suis reconnaissante à l'ensemble des membres du Laboratoire pour leur aide efficace, en particulier, Mme CHARLASSIER, Melle BRETHES, Messieurs LAHAYE, VILLOT, RABARDEL, CAZORLA, TRUT, DESBAT et ALBINGRE.

Je ne saurais oublier de saluer tous les étudiants du L.C.S., pour leur sympathie et leur esprit de collaboration.

# S O M M A I R E

-----

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE 1 : INTRODUCTION                                           | 1  |
| CHAPITRE 2 : MATERIAUX POUR L'OPTIQUE INFRAROUGE                    | 4  |
| 2.1. Les matériaux cristallins                                      | 4  |
| 2.2. Les matériaux vitreux                                          | 7  |
| 2.2.1. Les contraintes physiques                                    | 7  |
| 2.2.1.1. L'absorption électronique                                  | 8  |
| 2.2.1.2. La diffusion Rayleigh                                      | 8  |
| 2.2.1.3. L'absorption multiphonons                                  | 10 |
| 2.2.2. Les contraintes chimiques                                    | 11 |
| 2.2.3. Choix des matériaux                                          | 11 |
| 2.3. Les matériaux étudiés antérieurement                           | 12 |
| 2.3.1. Verres chalcogénés                                           | 13 |
| 2.3.2. Verres fluorés                                               | 13 |
| 2.3.3. Verres chlorés, bromés et iodés                              | 13 |
| 2.4. Choix préliminaire des halogénures                             | 18 |
| CHAPITRE 3 : CRITERES DE PREVISION DE LA FORMATION VITREUSE         | 21 |
| 3.1. Sur un critère de prévision de la formation de verres fluorés. |    |
| Partie I : classification des formateurs                            | 21 |
| 3.1.1. Introduction                                                 | 22 |
| 3.1.2. Principe                                                     | 25 |
| 3.1.3. Conclusion                                                   | 26 |

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2. Sur un critère de prévision de la stabilité<br>de verres fluorés. |    |
| Partie II : Verres multicomposants                                     | 28 |
| 3.2.1. Introduction                                                    | 30 |
| 3.2.2. Principe                                                        | 30 |
| 3.2.3. Discussion                                                      | 33 |
| 3.3. Sur un critère de formation des verres<br>halogénés               | 37 |
| 3.3.1. Introduction                                                    | 39 |
| 3.3.2. Verres chlorés, bromés, iodés et<br>bromo-iodés                 | 39 |
| 3.3.3. Discussion                                                      | 42 |
| 3.3.4. Conclusion                                                      | 43 |

#### CHAPITRE 4 : NOUVEAUX VERRES THIOHALOGENES

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. Verres thiohalogénés à base de $Sb_2S_3$                    |    |
| 4.1.1. Préparation et caractérisation                            | 46 |
| 4.1.1.1. Introduction                                            | 48 |
| 4.1.1.2. Préparation                                             | 49 |
| 4.1.1.3. Domaines vitreux                                        | 49 |
| 4.1.1.4. Propriétés thermiques                                   | 50 |
| 4.1.1.5. Propriétés optiques                                     |    |
| a) Indice de réfraction                                          | 52 |
| b) Longueur d'onde à disper-<br>sion nulle                       | 54 |
| c) Transmission optique                                          | 57 |
| d) Calcul de l'atténuation<br>intrinsèque dans l'infra-<br>rouge | 59 |

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.1.6. Propriétés chimiques, mécaniques et électriques                                                  |    |
| a) Durabilité chimique                                                                                    | 60 |
| b) Masse volumique                                                                                        | 60 |
| c) Microdureté                                                                                            | 60 |
| d) Constante diélectrique                                                                                 | 62 |
| 4.1.1.7. Conclusion                                                                                       | 63 |
| 4.1.2. Approche structurale par spectroscopie d'absorption infrarouge de verres thiohalogénés d'antimoine | 64 |
| 4.1.2.1. Introduction                                                                                     | 66 |
| 4.1.2.2. Préparation et domaines vitreux                                                                  |    |
| 4.1.2.3. Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge et diffusion Raman                               | 67 |
| a) Système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbBr}_3\text{-SbI}_3$                                             |    |
| a.1. Attribution                                                                                          | 68 |
| a.2. Interprétation et discussion                                                                         | 68 |
| b) Système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbBr}_2\text{-PbI}_2$                                             |    |
| b.1. Attribution                                                                                          | 70 |
| b.2. Interprétation et discussion                                                                         | 71 |
| 4.1.2.4. Conclusion                                                                                       | 72 |
| 4.2. Nouveaux verres thiohalogénés à base de sulfure, de bromure et d'iodure de plomb                     | 74 |
| 4.2.1. Introduction                                                                                       | 76 |
| 4.2.2. Choix des matériaux                                                                                | 77 |

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 4.2.3. Préparation                                        | 78 |
| 4.2.4. Domaine vitreux                                    | 78 |
| 4.2.5. Etude par spectroscopie d'absorption<br>infrarouge | 79 |
| 4.2.6. Conclusion                                         | 80 |
| CONCLUSION GENERALE                                       | 81 |

## ANNEXES

Annexe A : Techniques d'hypertrempe

Annexe B : Absorption infrarouge

Annexe C : Détermination des pertes optiques  
dans l'infrarouge

Annexe D : Dispersion optique



C H A P I T R E 1

---

## INTRODUCTION

-----

Pendant des millénaires l'optique a été essentiellement concernée par le domaine visible en raison du seul détecteur existant : l'oeil humain.

Le verre à base de silice était le matériau couramment utilisé pour la réalisation de pièces d'optique.

Le développement des connaissances et des techniques a permis d'explorer depuis un siècle d'autres domaines correspondant aux fortes énergies (gamma, X, UV,...) ou au contraire aux basses énergies (infrarouge, micro-onde...).

Dans l'infrarouge en particulier, de nouvelles sources laser ont été développées :

|         |           |          |             |            |      |
|---------|-----------|----------|-------------|------------|------|
| visible | proche IR | moyen IR | lointain IR | microondes | → μm |
| 0,8     | 2,5       | 20       | 300         |            |      |

Domaine spectral

|        |     |     |      |                 |      |
|--------|-----|-----|------|-----------------|------|
| YAG-Nd | HF  | DF  | CO   | CO <sub>2</sub> | → μm |
| 1,06   | 2,8 | 3,8 | 5,25 | 10,6            |      |

Sources laser

Tableau I : Domaine spectral, sources laser et leur longueur d'onde d'émission

Les matériaux traditionnels tels que les verres silicatés, ne peuvent pas transmettre au-delà de 3  $\mu\text{m}$ . D'autres matériaux tels que des monocristaux d'oxydes ou d'halogénures ont donc été utilisés pour la réalisation de fenêtres ou de lentilles.

L'utilisation de fibres pour la transmission de la lumière infrarouge est parfois nécessaire (optique guidée). On a alors envisagé l'utilisation de fibres polycristallines à base d'halogénures lourds (bromiodure de thallium, par exemple), dont l'atténuation est convenable (0,3 dB/m à 10,6  $\mu\text{m}$ ). Cependant, ces fibres ne possèdent pas de propriétés mécaniques adaptées aux applications. Pour la détection du rayonnement infrarouge, on utilise également des fibres de verre de chalcogénures qui ont des atténuations de 2 dB/m environ à 10,6  $\mu\text{m}$ . Cependant, il n'existe pas actuellement de fibres à faible atténuation optique utilisables au-delà de 5  $\mu\text{m}$  pour des applications mettant en jeu des puissances élevées.

L'objet de ce travail était la recherche de nouveaux matériaux vitreux utilisables dans le moyen infrarouge. Dans une première partie, nous étudierons les critères physicochimiques auxquels doivent répondre ces matériaux. Sur la base de ces critères et des travaux antérieurs, nous sélectionnerons dans un premier temps des verres halogénés (Cl, Br, I). Dans une deuxième partie, nous décrirons un modèle de vitrification qui nous permettra de choisir quelques compositions vitreuses.

Les matériaux préparés ne possédant pas les propriétés thermiques permettant leur fibrage, nous avons ensuite envisagé des matériaux thiohalogénés à base de sulfure d'antimoine ou de plomb. Les propriétés physicochimiques et structurales de ces nouveaux verres ont été étudiées dans le but d'estimer leur potentialité d'utilisation en tant que fibre optique.



## CHAPITRE 2

---

MATERIAUX POUR L'OPTIQUE INFRAROUGE

## MATERIAUX POUR L'OPTIQUE INFRAROUGE

### 2.1. Les matériaux cristallins

Une des solutions envisageables est celle de matériaux mono ou polycristallins élaborés selon diverses méthodes : croissance cristalline, frittage, hot pressing ou CVD. Le tableau II donne quelques exemples de matériaux cristallins avec leur limite de transmission dans l'infrarouge [1].

Certains matériaux, possédant des propriétés mécaniques et thermiques convenables, peuvent être fibrés par extrusion. Le tableau III détaille les caractéristiques optiques des fibres cristallines les plus classiques [3].

Ce type de matériaux convient donc pour certaines applications dans l'infrarouge, malheureusement de nombreux inconvénients en freinent le développement : certains sont toxiques (halogénures de thallium), solubles dans l'eau (halogénures alcalins) ou mécaniquement fragiles (fibres polycristallines). D'autre part, leurs caractéristiques optiques, favorables en théorie, sont en pratique altérées par la diffusion due aux défauts, impuretés ou joints de grains.

| Matériau         | Nature de l'échantillon | Epaisseur (mm) | Coupure à 50% de transmission ( $\mu\text{m}$ ) |
|------------------|-------------------------|----------------|-------------------------------------------------|
| MgO              | M                       | 0,67           | 9                                               |
| MgO              | P                       | 2 à 12         | 6,3 à 7,9                                       |
| CaO              | P                       | 1,27           | 10                                              |
| LiF              | M                       | 50             | 6,5                                             |
| MgF <sub>2</sub> | M                       | 2 à 30         | 6,5 à 8,5                                       |
| MgF <sub>2</sub> | P                       | 2 à 12         | 6,4 à 7,6                                       |
| CaF <sub>2</sub> | M                       | 3 à 33         | 8,7 à 10,4                                      |
| BaF <sub>2</sub> | M                       | 10 à 27        | 11 à 12                                         |
| NaCl             | M                       | 2 à 26         | 13,5 à 19                                       |
| KCl              | M                       | 5,3 à 27       | 19 à 22,5                                       |
| KBr              | M                       | 4 à 27         | 25 à 30                                         |
| KI               | M                       | 0,83           | 41                                              |
| AgCl             | M                       | 30             | 35                                              |
| CsBr             | M                       | 10 à 25        | 35 à 40                                         |
| AgI              | M                       | 25             | 56                                              |
| KRS5             | M                       | 27             | 35                                              |
| KRS6             | M                       | 30             | 29                                              |
| ZnS              | P                       | 2 à 12         | 10,7 à 13,8                                     |
| CdS              | P                       | 3,9            | 14,4                                            |
| ZnSe             | P                       | 2 à 12         | 15,3 à 19,6                                     |
| CdTe             | P                       | 2 à 6          | 23,21 à 27,6                                    |
| Ge               | M                       | 1              | 13                                              |

Tableau II : Limites de transparence dans l'infrarouge de quelques matériaux cristallins (1, 2).

Monocristallin (M)

Polycristallin (P)

| Fibre       | Nature de la fibre | Limite de transmission ( $\mu\text{m}$ ) | Atténuation à 10,6 $\mu\text{m}$ (dB/km) |
|-------------|--------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| AgCl - AgBr | P                  | 20                                       | 6 000                                    |
| CsBr        | M                  | 40 à 44                                  | 5 000                                    |
| CsI         | M                  | 50 à 60                                  | 10 000                                   |
| KRS5        | P                  | 35                                       | 300                                      |

Tableau III : Atténuation à 10,6  $\mu\text{m}$  de quelques fibres polycristallines (P) et monocristallines (M) (3).



## 2.2. Les matériaux vitreux

L'emploi de matériaux vitreux permet d'allier la transparence du visible à l'infrarouge, à des caractéristiques chimiques, mécaniques et de fibrage plus satisfaisantes que celles des matériaux cristallins. Deux types de contraintes dirigent les recherches dans ce domaine : les contraintes physiques et les contraintes chimiques.

### 2.2.1. Les contraintes physiques

Les pertes liées essentiellement au matériau vitreux considéré comme pur, appelées pertes intrinsèques sont de trois types : absorption électronique, diffusion dite de "Rayleigh" et absorption multiphonons. Sur la figure 1, sont schématisées les pertes intrinsèques mais aussi celles relatives à des absorptions parasites liées à la présence d'impuretés ( $H_2O$ , éléments de transition, etc...) ou des défauts (bulles, fissures, etc...) entraînant des pertes optiques supplémentaires dites extrinsèques.

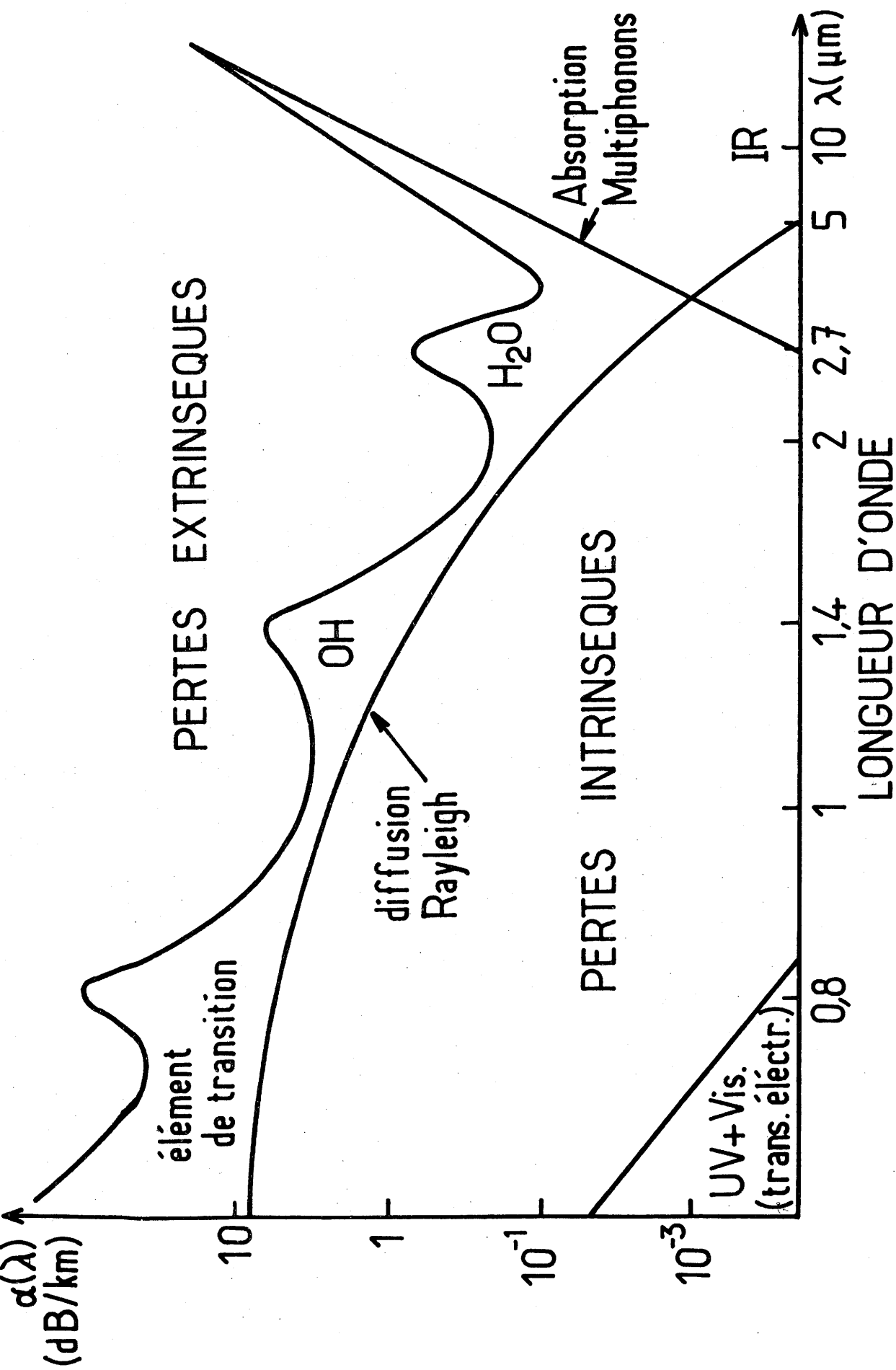


Figure 1 : Schématisation des divers types d'atténuation optique dans un verre.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est porté en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

### 2.2.1.1. L'absorption électronique

Elle est principalement due aux transitions électroniques : bande de valence - bande de conduction. La longueur d'onde  $\lambda_{te}$  qui définit alors la limite de transmission optique vers l'ultra-violet est donnée par la relation :

$$\lambda_{te} = \frac{h \cdot c}{E_g}$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $E_g$  le gap optique du composé considéré. La formule d'Urbach donne l'évolution du coefficient d'absorption électronique  $\alpha_{te}$  en fonction de la longueur d'onde :

$$\alpha_{te}(\lambda) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\beta}{\lambda}\right)$$

$\alpha_0$  et  $\beta$  sont des constantes à une température donnée. Cette décroissance exponentielle de  $\alpha_{te}(\lambda)$  fait que la plupart des verres sont transparents dans le visible, voire le proche UV, à l'exception de ceux comportant des gaps optiques trop faibles ou des éléments de transition donnant des absorptions intenses dans ce domaine de longueur d'onde.

### 2.2.1.2. La diffusion Rayleigh

C'est une diffusion de type élastique. On montre que dans un liquide, le rayonnement électromagnétique subit des pertes dues aux fluctuations de la constante diélectrique  $\epsilon$ . Elle s'exprime par :

$$\alpha_{Ra}(\lambda) = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \cdot \frac{\overline{\delta\epsilon}^2}{\epsilon^2} \cdot \delta V$$

où  $\alpha_{Ra}(\lambda)$  est le coefficient de diffusion Rayleigh et  $\overline{\delta\epsilon}^2$  rend compte de la variation moyenne de la constante diélectrique pour une unité de volume  $\delta V$ .

Pour un verre unicomposant considéré comme un liquide figé, cette expression peut s'exprimer en fonction de l'indice de réfraction  $n$ . En ne tenant compte que des fluctuations d'indice, d'origine thermique, "gelées" dans le verre trempé dans des domaines de volume faible comparé à  $\lambda$ , le coefficient d'absorption Rayleigh devient [4] :

$$\alpha_{Ra}(\lambda) = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} (n^2 - 1)^2 k. T. \beta_T$$

où  $k$  est la constante de Boltzman,  $\beta_T$  le coefficient de compressibilité isotherme et  $T$  pouvant correspondre à la température de transition vitreuse du verre ( $T_g$ ).

Pour un verre à plusieurs constituants, la diffusion sera due aussi aux fluctuations d'indice causées par des inhomogénéités de composition, difficilement quantifiables.

A partir de l'expression de  $\alpha_{Ra}(\lambda)$ , on note que les pertes varient en fonction de  $1/\lambda^4$  et donc diminuent très rapidement lorsque  $\lambda$  croît. Par ailleurs,  $\alpha_{Ra}(\lambda)$  est proportionnel à  $T_g$ ,  $n$  et  $\beta_T$ .

Les défauts issus du processus de vitrification (bulles, dislocations, cristallites, etc...) de dimension supérieure à  $\lambda$  vont aussi entraîner une diffusion dite de Mie, indépendante de la longueur d'onde et pouvant atteindre une intensité importante.

### 2.2.1.3. L'absorption multiphonons

Si la transparence d'un matériau est limitée vers les plus faibles longueurs d'ondes par des transitions électroniques et les diffusions comme nous venons de voir, elle l'est aussi dans le domaine de l'infrarouge par les vibrations de réseau.

La longueur d'onde  $\lambda_{IR}$  du mode fondamental le plus haut en fréquence peut être approchée par un simple modèle de vibration diatomique [Annexe B] :

$$\lambda_{IR} = 2\pi c \left( \frac{\mu}{f} \right)^{1/2}$$

où  $\mu = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)$  est la masse réduite des deux atomes,  $f$  la constante de force de leur liaison et  $c$  la vitesse de la lumière.

La longueur d'onde effective de fin de transparence d'un verre est souvent un sous multiple de  $\lambda_{IR}$ . Elle dépend du nombre de phonons (quanta des ondes de vibration du réseau) mis en jeu lors du phénomène d'absorption alors qualifié de "multiphonons".

Pour repousser cette coupure infrarouge vers les plus grandes longueurs d'onde, il faudra donc choisir des éléments lourds, présentant des liaisons ioniques auxquelles correspondent des constantes de force modérées.

La croissance de l'absorption infrarouge en fonction de  $\lambda$  est donnée par la relation suivante :

$$\alpha_{IR}(\lambda) = \alpha_{IRO} \exp\left(\frac{-\gamma}{\lambda}\right)$$

où  $\alpha_{IR}$  et  $\gamma$  sont constants à une température donnée.

### 2.2.2. Les contraintes chimiques

Les contraintes chimiques explicitées ci-dessus doivent être compatibles avec les conditions de vitrification. La difficulté est qu'en dehors des systèmes classiques aucune loi ne prédit en toute rigueur l'apparition d'un domaine vitreux dans un diagramme de phase. Seules quelques idées directrices peuvent être fournies par les diverses études sur la formation vitreuse : des liaisons chimiques mixtes (iono-covalentes) sont nécessaires à la formation vitreuse [5] ; les liaisons entre atomes doivent être suffisamment fortes pour que, partant du liquide, les réarrangements atomiques vers une phase cristallisée soient rendus plus difficiles lors de la trempe [6] - [7]. La même idée est exprimée en traitant de la viscosité du liquide qui doit être suffisamment grande pour limiter la mobilité des atomes [8]. Une approche cinétique du problème est également possible [9]. Malheureusement, le manque de données initiales (mesures de viscosité, diagrammes de phases...) n'autorise guère la prédiction de nouvelles compositions vitreuses et laisse ainsi leur découverte soumise à la seule intuition des chimistes.

### 2.2.3. Choix des matériaux

Le choix de la composition des matériaux vitreux devant être transparents dans l'infrarouge est guidé par l'origine des pertes optiques que nous venons de décrire.

Ainsi, pour avoir une limite de transmission repoussée le plus loin possible dans l'infrarouge, il faut s'adresser aux composés d'éléments lourds, mais présentant des liaisons

chimiques à fort pourcentage d'ionicté (constante de force de liaison faible).

Par ailleurs, les produits de départ doivent être de très grande pureté. La présence de l'eau ou des ions  $\text{OH}^-$  doit être évitée, ce qui conduit à retenir de préférence les phases non hygroscopiques.

Le fait qu'il soit souhaitable de pouvoir disposer de matériaux également transparents dans le visible, conduit à éviter la présence d'éléments de transition et de groupements qui soient le siège de transferts de charges.

Hormi les contraintes physiques, le choix des composants est, comme nous l'avons vu, subordonné aux possibilités de leur vitrification.

Actuellement, aucune loi ne permet de prédire en toute rigueur la formation d'un verre pour ces types de compositions.

### 2.3. Les matériaux étudiés antérieurement

De nombreux matériaux vitreux ont été proposés pour la transmission optique dans le moyen infrarouge : les chalcogénures, les fluorures de cations lourds et les halogénures autres que fluorés.

### 2.3.1. Verres chalcogénés

Le tableau IV rassemble la composition de quelques verres chalcogénés, leur longueur d'onde de coupure à 50 % de transmission ainsi que leur indice de réfraction.

La préparation de ces verres ne nécessite pas une trempe rapide. Ils possèdent une bonne transmission notamment à 10,6  $\mu\text{m}$ . Par contre, ils ne sont pas transparents dans le visible. En outre, leurs indices de réfraction très élevés entraînent d'importantes pertes de rayonnement par réflexion. Le tableau V donne, à titre d'exemple, les atténuations optiques de certains verres fibrés.

### 2.3.2. Verres fluorés

Les tableaux VI et VII réunissent les performances de certains verres fluorés. Ceux d'entre eux à base d'atomes lourds ont un large domaine de transmission optique jusqu'à 12  $\mu\text{m}$ . Les fibres de fluorozirconates peuvent être utilisées jusqu'à 3  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.3. Verres chlorés, bromés et iodés

Pour des applications à plus hautes longueurs d'onde (laser  $\text{CO}_2$ ), des verres à base d'halogènes lourds ont été envisagés (Tab. VIII). Ils possèdent une transmission élevée dans l'infrarouge.



| Composition du verre                 | épaisseur de l'échantillon (mm) | Coupure à 50 % de transmission ( $\mu\text{m}$ ) | Indice de réfraction   | Réf. |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|------|
| $\text{As}_2\text{S}_3$              | 5                               | 12                                               | -                      | [10] |
| GeAsS                                | 2                               | 12                                               | -                      | [11] |
| $\text{GeS}_3$                       | 2                               | 11                                               | 2,11 (nd)              | [12] |
| GeSe                                 | 15                              | 12                                               | 2,4 à $10\mu\text{m}$  | [13] |
| $\text{As}_2\text{Se}_3$             | 15                              | 13                                               | 2,78 à $10\mu\text{m}$ | [13] |
| GeBiSe                               | 9                               | 17                                               | 2,61 à $10\mu\text{m}$ | [14] |
| GeSbSe                               | 9                               | 15                                               | 2,62 à $6\mu\text{m}$  | [14] |
| GeAsSe                               | 6,6                             | 16                                               | 2,5 à $10\mu\text{m}$  | [15] |
| ZnSe                                 | 5                               | 20                                               | -                      | [16] |
| LaGaGeSe                             | 0,4                             | 18                                               | -                      | [10] |
| GeAsTe                               | 2                               | 16                                               | 3,8 à $6\mu\text{m}$   | [11] |
| $\text{PbS-M}_2\text{S}_3$           | -                               | 16,5 pour                                        | -                      | [17] |
| M = As, Sb                           |                                 | M = Sb                                           |                        | [18] |
| $\text{Te}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ | -                               | -                                                | -                      | [19] |

Tableau IV : Limites de transparence dans l'infrarouge et indices de réfraction de verres chalcogénés.

| Composition de la fibre  | Longueur d'onde de mesure ( $\mu\text{m}$ ) | Atténuation (dB/Km) | Réf. |
|--------------------------|---------------------------------------------|---------------------|------|
| $\text{As}_2\text{S}_3$  | 2,40                                        | 78                  | [20] |
| $\text{GeS}_3$           | 2,40                                        | 360                 | [12] |
| 30 Ge-15 As-55 Se        | 10,0                                        | 20000               | [3]  |
| 30 Ge-13 As-27 Se-30 Te  | 10,6                                        | 8000                | [21] |
| $\text{As}_2\text{Se}_3$ | 10,6                                        | 10000               | [22] |

Tableau V : Pertes optiques de quelques verres chalcogénés.

| Composition du verre                                  | Epaisseur de l'échantillon (mm) | Coupure à 50 % de transmission ( $\mu\text{m}$ ) | Indice de réfraction      | Réf.         |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|--------------|
| $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4$              | 3,6                             | 7                                                | 1,53 ( $n_d$ )            | [23]         |
| $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-GdF}_3$              | 2                               | 7,5                                              | 1,52(0,63 $\mu\text{m}$ ) | [24]         |
| $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-YbF}_3$              | 2                               | 8                                                | 1,52(0,63 $\mu\text{m}$ ) | [24]         |
| $\text{ZrF}_4\text{-ThF}_4\text{-LaF}_3$              | 4                               | 7,5                                              | 1,55 ( $n_d$ )            | [25]         |
| $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$              | 4                               | 7,5                                              | 1,52 ( $n_d$ )            | [26]         |
| $\text{ThF}_4\text{-BaF}_2\text{-LiF}$                | 2,4                             | 7,5                                              | 1,42 ( $n_d$ )            | [27]         |
| $\text{ThF}_4\text{-BaF}_2\text{-YbF}_3\text{-ZnF}_2$ | 4                               | 9                                                | -                         | [28]         |
| $\text{ThF}_4\text{-BaF}_2\text{-YF}_3\text{-AlF}_3$  | 3                               | 7,2                                              | 1,49 ( $n_d$ )            | [29]         |
| $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$              | 0,85                            | 8,5                                              | $\approx$ 1,52            | [30]         |
| $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4$              | 2,2                             | 8                                                | -                         | [30]         |
| $\text{AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-CaF}_2$              | 2                               | 8                                                | -                         | [31]         |
| $\text{GaF}_3\text{-NaF-PbF}_2$                       | 1                               | 8,5                                              | 1,67 ( $n_d$ )            | [32]         |
| $\text{GaF}_3\text{-MnF}_2\text{-PbF}_2\text{-FeF}_3$ | 3                               | 7,5                                              | 1,58 - 1,63 ( $n_d$ )     | [33]         |
| $\text{LnF}_3\text{-BaF}_2\text{-MnF}_2\text{-ZnF}_2$ | 0,4                             | 9,5                                              | -                         | [34]<br>[35] |
| $\text{ScF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2$               | 2,2                             | 8                                                | 1,5 ( $n_d$ )             | [36]         |
| $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2\text{-ZnF}_2$              | 0,4                             | 8,5                                              | -                         | [37]         |
| $\text{InF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3$               | -                               | 11                                               | -                         | [38]         |

Tableau VI : Limites de transparence dans l'infrarouge et indices de réfraction de verres fluorés.

| Coposition de la fibre<br>(% molaire)                                                       | Longueur d'onde<br>de mesure ( $\mu\text{m}$ ) | Atténuation<br>(dB/km) | Réf. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|------|
| 43 $\text{AlF}_3$ -20 $\text{BaF}_2$ -20 $\text{CaF}_2$<br>17 $\text{YF}_3$                 | 3,39                                           | 8000                   | [39] |
| 53 $\text{ZrF}_4$ -20 $\text{LiF}$ -19 $\text{BaF}_2$<br>5 $\text{LaF}_3$ -3 $\text{AlF}_3$ | 3,60                                           | 6000                   | [40] |
| 57 $\text{ZrF}_4$ -34 $\text{BaF}_2$ -5 $\text{LaF}_3$<br>4 $\text{AlF}_3$                  | 2,50                                           | 50                     | [ 2] |
| 61,8 $\text{ZrF}_4$ -32,3 $\text{BaF}_2$ -<br>3,9 $\text{GdF}_3$ -2 $\text{AlF}_3$          | 2,55                                           | 21                     | [41] |

Tableau VII : Pertes optiques de quelques verres fluorés.

| Composition du verre                                   | Epaisseur de l'échantillon (mm) | Coupure à 50 % de transmission ( $\mu\text{m}$ ) | Indice de réfraction | Réf. |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|------|
| $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-ZnCl}_2$ | 0,4                             | 10                                               | -                    | [42] |
| $\text{CdF}_2\text{-CdCl}_2\text{-BaCl}$               | 1,3                             | 12                                               | -                    | [43] |
| $\text{CdF}_2\text{-CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{NaCl}$  | 3                               | 11                                               | -                    | [43] |
| $\text{ZnCl}_2$                                        | -                               | 12                                               | 1,7 ( $n_d$ )        | [44] |
| $\text{BiCl}_3\text{-KCl}$                             | 1,2                             | 15                                               | 1,91 ( $n_d$ )       | [45] |
| $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$                        | 1,1                             | 14                                               | -                    | [46] |
| $\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-KCl}$               | 0,4                             | 25                                               | -                    | [43] |
| $\text{CuCl-PbCl}_2\text{-RbCl}$                       | 2,0                             | $\approx$ 22                                     | -                    | [47] |
| $\text{ZnBr}_2$                                        | 0,5                             | 25                                               | -                    | [48] |
| $\text{ZnBr}_2\text{-TlBr-KBr}$                        | -                               | -                                                | -                    | [49] |
| $\text{ZnBr}_2\text{-TlBr-PbBr}_2$                     | 1,0                             | 20                                               | 1,65                 | [50] |
| $\text{AgI-CsI}$                                       | $\approx$ 0,3                   | $>$ 15                                           | -                    | [51] |
| $\text{CdI}_2\text{-CsI-TlI}$                          | 1,2                             | 28,3                                             | -                    | [16] |
| $\text{CdI}_2\text{-PbI}_2\text{-TlI}$                 | -                               | -                                                | -                    | [52] |
| $\text{PbCl}_2\text{-PbI}_2\text{-CdCl}_2$             | 2,0                             | 25                                               | -                    | [49] |
| $\text{AgCl-AgI-CsCl}$                                 | 2,0                             | 33                                               | -                    | [51] |
| $\text{ZnBr}_2\text{-TlI-TlBr}$                        | -                               | -                                                | -                    | [49] |
| $\text{CdBr}_2\text{-TlI-PbCl}_2$                      | -                               | -                                                | -                    | [49] |
| $\text{CuCl-PbBr}_2\text{-CsBr}$                       | -                               | -                                                | -                    | [53] |
| $\text{AgBr-PbBr}_2\text{-CsBr-CdBr}_2$                | 0,1                             | 25                                               | $\approx$ 2,25       | [54] |
| $\text{TeBr}_x$                                        | -                               | -                                                | -                    | [55] |

Tableau VIII : Limites de transparence dans l'infrarouge et indices de réfraction de verres halogénés.

L'obtention de ces verres nécessite généralement des trempes rapides. Les échantillons obtenus sont donc d'épaisseur limitée. Leurs propriétés chimiques sont médiocres. Les verres à base d'halogénures de Zn, Bi, Cd, Te et Th sont hygroscopiques. Les verres à base d'halogénures de Pb et Ag ne subissent pas d'altération à l'air humide (notamment les bromures et les iodures), mais sont partiellement solubles dans les solutions aqueuses (56). De plus, leurs températures de transition vitreuse sont basses. Les verres contenant l'ion  $\text{Ag}^+$  sont sensibles au rayonnement UV.

Les verres fluoro-chlorés présentent des propriétés intéressantes. L'introduction de fluor dans les chlorures entraîne une diminution de l'indice de réfraction, une augmentation de la longueur d'onde à dispersion nulle [Annexe D], une augmentation du  $T_g$ , une meilleure résistance à l'humidité et de meilleures propriétés mécaniques. Mais leur limite de transparence dans l'infrarouge est sensiblement la même que celle des verres fluorés (39).

Les verres halogénés présentent des pertes par diffusion Rayleigh plus faibles que celles des oxydes.

#### **2.4. Choix préliminaire des halogénures**

Comme le montrent l'étude bibliographique précédente, les verres à base d'halogénures lourds présentent des potentialités intéressantes. Dans un premier temps, nous avons donc orienté notre recherche vers ces matériaux.

Les composants les plus prometteurs sont les bromures et les iodures d'éléments lourds qui ne sont pas hygroscopiques. Nous avons retenu ceux des cations  $\text{Pb}^{++}$  et  $\text{Hg}^{++}$  de masses atomiques élevées.

## REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1] I.W. Donald et P.W. Millan, J. Mater. Sci., 13, 1151 (1978).
- [2] B. Dubois, Thèse de Docteur Ingénieur Université de Bordeaux I (1984).
- [3] A. Katzir et R. Arieli, J. Non. Cryst. Solids, 47, 2, 149 (1982).
- [4] M. Kerber, "The scattering of light and other electromagnetic radiation", Academic Press, New York, 487, (1969).
- [5] A. Smekal, J. of the society of Glass Technology, 1951, 411 T. 35.
- [6] K.H. Sun, J. of the American Ceramic Society, 1947, 30, 9, 277.
- [7] H. Rawson, "Inorganic Glass Forming Systems", 1967, Academic Press. New York. Chap. 7 et 8.
- [8] P.T. Sarjeant, R. Roy, Materials research Bulletin, 1968, 3, 265.
- [9] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", 1982, Masson, Paris, p. 45.
- [10] J.R. Gannon, J. Non Cryst. Solids, 42, 239 (1980).
- [11] J.A. Savage, J. Non Cryst. Solids, 47, 1, 101 (1982).
- [12] S. Shibata, T. Manabe et M. Horiguchi, Mat. Res. Bull., 16, 703 (1981).
- [13] J.A. Savage, App. Opt., 16, 11, 2938 (1977).
- [14] A. Winter, Verres et Réf., 36, 2, 357 (1982).
- [15] D.S. Ma, S. Danielson et C.T. Moynihan, J. Non Cryst. Solids, 37, 181 (1980).
- [16] E.I. Cooper et C.A. Angell, J. Non Cryst. Solids, 56, 75 (1983).

- [17] K.L. Bhatia, S.C. Katyal et A. Sharma, J. Non Cryst. Solids, 58, 27 (1983).
- [18] J.R. Gannon, R.J.D. Tilley et A.C. Wright, Mat. Res. Bull. 16, 1569 (1981).
- [19] J.O. Fourcade, J.C. Jumas, N. Rey, E. Philippot et M. Maurin, J. Sol. State Chem., 59, 174-182 (1985).
- [20] T. Miyashita et Y. Terunuma, Japan. J. Ap. Phys., 21, 2, L75 (1982).
- [21] J.P. Parant, C. Le Sergeant, D. Guignot et C. Brehm, Glass Tech., 24, 3, 161 (1983).
- [22] A. Bornstein, N. Croitour et E. Marom, J. Non Cryst. Solids, 74, 57 (1985).
- [23] M. Robinson, R.C. Pastor, R.R. Turk, D.P. Devor, M. Braunstein, Mat. Res. Bull., 15, 735 (1980).
- [24] H. Poignant et J. Le Mellot, Mat. Res. Bull. 17, 829 (1982).
- [25] M. Matecki, M. Poulain et M. Poulain et J. Lucas, Mat. Res. Bull 1039 (1978).
- [26] A. Lecoq et M. Poulain, J. Non Cryst. Solids, 34, 101 (1979).
- [27] M. Poulain et M. Poulain, J. Non Cryst. Solids, 56, 57 (1983).
- [28] G. Fonteneau, H. Slim et J. Lucas, J. Non Cryst. Solids. 50, 61 (1982).
- [29] M. Poulain, M. Poulain et M. Matecki, J. Non Cryst. Solids, 51, 201 (1982).
- [30] M.G. Drexhage, C.T. Moynihan et M. Saleh, Mat. Res. Bull., 15, 213 (1980).
- [31] J.J. Videau, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Bordeaux I (1979).
- [32] J. Miranday, C. Jacoboni et R. De Pape, J. Non Cryst. Solids, 43, 393 (1981).

- [33] C. Jacoboni, A. Le Bail et R. De Pape, *Glass Tech.*, 24, 3, 164 (1983).
- [34] G. Fonteneau, H. Slim, F. Lahaie et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 15, 1425 (1980).
- [35] Y. Le Page, G. Fonteneau et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 17, 647 (1982).
- [36] M. Poulain, M. Poulain et M. Matecki, *Mat. Res. Bull.*, 17, 661 (1982).
- [37] M. Matecki, M. Poulain et M. Poulain, *J. Non Cryst. Solids*, 56, 81 (1983).
- [38] J.J. Videau, B. Dubois et J. Portier, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 297, 483 (1983).
- [39] T. Kanamori, K. Oikawa, S. Shibata et T. Manabe, *Japan. J. Appl. Phys.*, 20, 5, L326 (1981).
- [40] D.C. Trau, C.F. Fisher et G.H. Sigel, *Electron. Lett.*, 18, 15, 657 (1982).
- [41] S. Mitachi et T. Miyashita, *Electron. Lett.*, 18, 4, 170 (1982).
- [42] J. Zhonghong, H. Xiuyuan, S. Xiuyu et Z. Xiangshū, *J. Non Cryst. Solids*, 56, 69-74 (1983).
- [43] M. Matecki, M. Poulain et M. Poulain, *J. Non Cryst. Solids*, 56, 81 (1983).
- [44] C. Pastor, *SPIE Proceedings*, 320 (1982).
- [45] C.A. Angell et D.C. Ziegler, *Mat. Res. Bull.*, 16, 279 (1981).
- [46] H. Hu et J.D. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids*, 51, 269 (1982).
- [47] C.A. Angell, C. Liu et H.G.K. Sundar, *Mat. Sci. Forum*, 5, 189 (1985).
- [48] H. Hu, F. Ma et J.D. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids*, 55, 169 (1983).



- [49] F. Ma, Mat. Sci. Forum, 5, 95 (1985).
- [50] M. Nogami, N. Sawanobori, M. Makiyara et J. Hayakawa,  
J. Mat. Sc. Lett., 4, 271 (1985).
- [51] J. Nishii, Y. Kaite et T. Yamagishi, J. Non Cryst. Solids,  
74, 411 (1985).
- [52] E.I. Cooper et C.A. Angell, J. Non Cryst. Solids, 56, 75  
(1983).
- [53] T. Yamagishi, J. Nishii et Y. Kaite, Proceedings 2nd Int.  
Symp on Halide Glasses, Troy (U.S.A.) (1983).
- [54] M. Yamane, S. Inoue, Y. Suga et H. Kawazoe, J. Non Cryst.  
Solids, 56, 87 (1983).
- [55] X.H. Zhang, G. Fonteneau, J. Lucas, Mat. Res. Bull., 23,  
1, 59 (1988).
- [56] K. Nassau, Elec. Lett., 16, 24, 924 (1980).
- [57] M. Poulain, J. Non Cryst. Solids, 56, 1 (1983).

Nous venons de voir que les composés halogénés des cations lourds ont des propriétés physico-chimiques leur permettant de transmettre le rayonnement infrarouge vers les grandes longueurs d'onde. Bien entendu, les matériaux choisis doivent pouvoir être vitrifiés aisément. Comme nous l'avons explicité précédemment (paragraphe 2.2.2. ), les critères existant ne permettent pas de prévoir la vitrification de verres halogénés. Ce chapitre est consacré à la recherche de tels critères.

Dans un premier temps, nous avons recherché un critère simple permettant de prévoir l'aptitude d'un fluorure à donner naissance à un verre. A l'aide du paramètre  $A$  qui est le rapport de l'enthalpie de formation standard à 25°C du fluorure sur le rayon ionique du cation correspondant, nous avons établi une liste de composés dits "formateurs" qui, alliés aux "modificateurs" sont capables de vitrifier avec des vitesses de trempes modérées.

Dans un second temps, nous avons proposé d'autres critères nous permettant de choisir ces "modificateurs" ; il existe une relation entre les paramètres  $B$  (rapport de l'enthalpie de formation standard à 25°C du fluorure à la charge du cation correspondant) et  $C$  (rapport de la charge du cation à son rayon ionique) d'une part, et la stabilité des verres fluorés multicomposants d'autre part.

Enfin, ces derniers critères ont été étendus aux halogénures autres que fluorés.



## CHAPITRE 3

---

CRITERES DE PREVISION DE LA FORMATION VITREUSE



Publié dans C.R. Acad. Sci. Paris, t. 306, Série II,  
p. 1221-1224, 1988.

3.1. Sur un critère de prévision de la formation de  
verres fluorés

Partie I : Classification des formateurs

## R E S U M E

---

Un critère simple permettant de prévoir l'aptitude d'un fluorure à donner naissance à un verre est proposé. Celle-ci est d'autant plus grande que le rapport enthalpie de formation sur rayon cationique est plus élevé. Le résultat est en bon accord avec le critère thermodynamique de SUN.

### 3.1.1. Introduction

La recherche des critères qui offriraient théoriquement la possibilité de prévoir la stabilité de verres nouveaux, a fait l'objet de nombreux travaux depuis le début du siècle. En 1926, Goldschmidt proposait pour les oxydes vitreux un critère basé sur le rapport du rayon ionique du cation à celui de l'anion, celui-ci devait être compris entre 0,2 et 0,4 pour les oxydes vitrifiables [1]. En 1932, Zachariasen avançait un modèle cristallographique qui l'amenait à classer les oxydes en formateurs, modificateurs et intermédiaires [2]. Quelques années plus tard, Stanworth soulignait l'importance de la covalence de la liaison métal-oxygène [3]. Sun a proposé de son côté un critère thermodynamique : il observe que, pour qu'un oxyde fondu puisse conduire à un verre par trempe, il faut que dans le liquide les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment fortes pour empêcher tout réarrangement atomique vers une structure cristalline ordonnée [4].

Les critères précédents présentent tous l'inconvénient de négliger l'aspect cinétique de la formation vitreuse. Turnbull et Cohen [5] puis Uhlmann [6] ont introduit ce concept. Cependant, leur modélisation fait appel à des paramètres tels que la viscosité, le degré de nucléation, la température du liquide qui sont généralement mal connus pour des verres nouveaux. On est donc amené à utiliser des critères moins rigoureux mais d'emploi plus aisé.

Ainsi, pour les verres fluorés, Baldwin et Mackenzie ont-ils étendu le critère de Sun aux fluorures [7]. Ils calculent l'énergie  $F_1$  de la liaison métal-fluor à l'aide de la relation :

$$F_1 = \frac{E_d}{N_c} = \frac{\Delta H_f^0 (MF_n, cr) - \Delta H_f^0 (M, g) - n \Delta H_f^0 (F, g)}{N_c}$$

où  $E_d$  est l'énergie de dissociation du fluorure  $MF_n$  mise en jeu pour transformer le fluorure en un gaz d'atomes M.  $N_c$  est la coordinence de M dans le fluorure cristallisé (Tableau II).

Plus récemment Poulain a proposé un critère basé sur le rapport  $F_c/F_a$  qui doit être compris entre 2,5 et 10,  $F_c$  étant la force ionique du cation et  $F_a$  celle de l'anion [8].

TABLEAU I

Calcul du paramètre A pour quelques fluorures binaires

| Fluorures                            | Enthalpies<br>de formation<br>(kcal/mole) | Rayons<br>ioniques<br>$\overset{\circ}{\text{Å}}$ | A<br>(kcal/mole. $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ) |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| TlF .....                            | - 33                                      | 1,64                                              | 20                                             |
| AgF .....                            | - 48,7                                    | 1,29                                              | 38                                             |
| Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ..... | - 46                                      | 1,11                                              | 41                                             |
| CuF .....                            | - 60                                      | 0,96                                              | 63                                             |
| CsF .....                            | - 126,9                                   | 1,84                                              | 69                                             |
| RbF .....                            | - 131,3                                   | 1,63                                              | 81                                             |
| KF .....                             | - 134,5                                   | 1,52                                              | 88                                             |
| PbF <sub>2</sub> .....               | - 158,5                                   | 1,47                                              | 108                                            |
| HgF <sub>2</sub> .....               | - 95                                      | 0,83                                              | 114                                            |
| SnF <sub>2</sub> .....               | - 158                                     | 1,36                                              | 116                                            |
| NaF .....                            | - 136                                     | 1,16                                              | 117                                            |
| AuF <sub>3</sub> .....               | - 100                                     | 0,84                                              | 119                                            |
| CdF <sub>2</sub> .....               | - 167                                     | 1,21                                              | 138                                            |
| LiF .....                            | - 146,3                                   | 0,88                                              | 166                                            |
| CuF <sub>2</sub> .....               | - 128                                     | 0,76                                              | 168                                            |
| CoF <sub>2</sub> .....               | - 158                                     | 0,88                                              | 180                                            |
| BaF <sub>2</sub> .....               | - 286,9                                   | 1,56                                              | 184                                            |
| FeF <sub>2</sub> .....               | - 168                                     | 0,91                                              | 185                                            |
| NiF <sub>2</sub> .....               | - 158                                     | 0,84                                              | 188                                            |
| CrF <sub>2</sub> .....               | - 182                                     | 0,96                                              | 190                                            |
| BiF <sub>3</sub> .....               | - 216                                     | 1,13                                              | 191                                            |
| VF <sub>2</sub> .....                | - 180                                     | 0,93                                              | 194                                            |
| MnF <sub>2</sub> .....               | - 190                                     | 0,96                                              | 198                                            |
| ZnF <sub>2</sub> .....               | - 176                                     | 0,89                                              | 198                                            |
| SrF <sub>2</sub> .....               | - 290,3                                   | 1,39                                              | 209                                            |
| CaF <sub>2</sub> .....               | - 290,2                                   | 1,26                                              | 230                                            |
| SbF <sub>3</sub> .....               | - 216,6                                   | 0,91                                              | 238                                            |
| CoF <sub>3</sub> .....               | - 190                                     | 0,75                                              | 253                                            |
| LaF <sub>3</sub> .....               | - 396                                     | 1,42                                              | 279                                            |
| UF <sub>3</sub> .....                | - 357                                     | 1,20                                              | 298                                            |
| FeF <sub>3</sub> .....               | - 235                                     | 0,79                                              | 298                                            |
| YF <sub>3</sub> .....                | - 372                                     | 1,24                                              | 300                                            |
| MnF <sub>2</sub> .....               | - 238                                     | 0,79                                              | 301                                            |
| MgF <sub>2</sub> .....               | - 263,5                                   | 0,86                                              | 306                                            |
| CrF <sub>3</sub> .....               | - 266                                     | 0,76                                              | 350                                            |
| VF <sub>3</sub> .....                | - 285                                     | 0,78                                              | 365                                            |

.../...



TABLEAU I (suite)

| Fluorures              | Enthalpies<br>de formation<br>(kcal/mole) | Rayons<br>ioniques<br>(Å) | A<br>(kcal/mole.Å) |
|------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|--------------------|
| AsF <sub>3</sub> ..... | - 218,3                                   | 0,58                      | 376                |
| UF <sub>4</sub> .....  | - 443                                     | 1,14                      | 389                |
| TiF <sub>3</sub> ..... | - 315                                     | 0,81                      | 389                |
| ThF <sub>4</sub> ..... | - 477                                     | 1,20                      | 398                |
| CrF <sub>4</sub> ..... | - 286,5                                   | 0,69                      | 415                |
| ScF <sub>3</sub> ..... | - 367                                     | 0,87                      | 422                |
| UF <sub>5</sub> .....  | - 488                                     | 1,10                      | 444                |
| ZrF <sub>4</sub> ..... | - 445                                     | 0,98                      | 454                |
| AlF <sub>3</sub> ..... | - 323                                     | 0,67                      | 482                |
| BeF <sub>2</sub> ..... | - 227                                     | 0,41                      | 554                |

### 3.1.2. Principe

Des corrélations ont été recherchées systématiquement entre les données thermodynamiques (enthalpie de formation, enthalpie de fusion, température de fusion) et cristallochimiques essentielles (rayon ionique, coordinence). Cet examen a permis de mettre en évidence un paramètre A correspondant au rapport de la valeur absolue de l'enthalpie de formation standard [9] à 25°C du fluorure au rayon ionique du cation correspondant [10]. Le tableau I réunit les données relatives à quelques fluorures binaires.

Ce paramètre A peut être relié à l'aptitude d'un fluorure à conduire à un verre. Une valeur élevée de A correspond en effet, à des fluorures d'enthalpie de formation faible contenant un cation de petit rayon. Ces caractéristiques impliquent une liaison forte à caractère covalent prononcé. Celle-ci

favorise au sein de la phase liquide qui donne naissance au verre la formation d'entités polymérisées rappelant celles de verres silicatés. Les polymères entraînent une viscosité élevée, donc une faible mobilité. Ainsi, la reconstruction d'un solide cristallisé serait-elle entravée pour des raisons cinétiques. Ces fluorures pourront soit former des verres par eux-mêmes ( $\text{BeF}_2$ ), soit associés aux modificateurs appropriés, jouer le rôle de formateurs ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{ScF}_3$ ) conduisant à des verres obtenus avec des vitesses critiques de trempe modérées.

Le tableau II permet de comparer les classifications de quelques fluorures obtenus à l'aide du paramètre A d'une part, et par le critère de Sun utilisé par Baldwin et Mackenzie [7] d'autre part. L'accord est excellent. Il est plus difficile cependant d'expliquer en toute rigueur les relations existantes entre les paramètres A et  $F_1$ .

### 3.1.3. Conclusion

Le rapport entre l'enthalpie de formation d'un fluorure et le rayon cationique fournit un critère empirique simple qui permet de choisir les matériaux susceptibles de conduire à un verre avec des vitesses de trempe modérées. Cependant, à l'exception du fluorure de béryllium, les fluorures formateurs doivent être associés à un ou plusieurs fluorures modificateurs pour donner naissance à un verre. Dans une prochaine Note, nous proposerons un autre test qui permet de choisir à priori ces modificateurs.

TABLEAU II

Comparaison des classifications proposés dans ce travail et  
dans celui de Baldwin et Mackenzie

| Fluorures A (kcal/mole.Å <sup>0</sup> ) |     | F <sub>1</sub> (kcal/mole) (d'après [5]) |    |
|-----------------------------------------|-----|------------------------------------------|----|
|                                         |     | Modificateurs                            |    |
| TlF .....                               | 20  | HgF <sub>2</sub> .....                   | 22 |
| AgF .....                               | 38  | TlF .....                                | 24 |
| CsF .....                               | 69  | AgF .....                                | 28 |
| KF .....                                | 88  | CsF .....                                | 28 |
| PbF <sub>2</sub> .....                  | 108 | CdF <sub>2</sub> .....                   | 29 |
| HgF <sub>2</sub> .....                  | 114 | KF .....                                 | 29 |
| NaF .....                               | 117 | NaF .....                                | 30 |
| CdF <sub>2</sub> .....                  | 138 | PbF <sub>2</sub> .....                   | 31 |
| LiF .....                               | 166 | LiF .....                                | 34 |
| CuF <sub>2</sub> .....                  | 168 | CrF <sub>2</sub> .....                   | 40 |
| CoF <sub>2</sub> .....                  | 181 | BiF <sub>3</sub> .....                   | 41 |
| BaF <sub>2</sub> .....                  | 184 | ZnF <sub>2</sub> .....                   | 42 |
| NiF <sub>2</sub> .....                  | 188 | CuF <sub>2</sub> .....                   | 42 |
| CrF <sub>2</sub> .....                  | 190 | BaF <sub>2</sub> .....                   | 46 |
| BiF <sub>3</sub> .....                  | 191 | SrF <sub>2</sub> .....                   | 46 |
| MnF <sub>2</sub> .....                  | 198 | CaF <sub>2</sub> .....                   | 46 |
| ZnF <sub>2</sub> .....                  | 199 | MnF <sub>2</sub> .....                   | 49 |
| SrF <sub>2</sub> .....                  | 209 | NiF <sub>2</sub> .....                   | 50 |
| CaF <sub>2</sub> .....                  | 230 | CoF <sub>2</sub> .....                   | 51 |
|                                         |     | Intermédiaires                           |    |
| SbF <sub>3</sub> .....                  | 238 | SbF <sub>3</sub> .....                   | 57 |
| FeF <sub>3</sub> .....                  | 299 | MgF <sub>2</sub> .....                   | 57 |
| YF <sub>3</sub> .....                   | 300 | FeF <sub>3</sub> .....                   | 68 |
| MgF <sub>2</sub> .....                  | 306 | YF <sub>3</sub> .....                    | 71 |
| CrF <sub>3</sub> .....                  | 352 | CrF <sub>3</sub> .....                   | 72 |
|                                         |     | Formateurs                               |    |
| ThF <sub>4</sub> .....                  | 398 | AlF <sub>3</sub> .....                   | 83 |
| ScF <sub>3</sub> .....                  | 422 | ZrF <sub>4</sub> .....                   | 85 |
| ZrF <sub>4</sub> .....                  | 454 | ThF <sub>4</sub> .....                   | 86 |
| AlF <sub>3</sub> .....                  | 482 | BeF <sub>2</sub> .....                   | 89 |
| BeF <sub>2</sub> .....                  | 554 | ScF <sub>3</sub> .....                   | 90 |

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] V.M. GOLDSCHMIDT, I. Math. Naturwiss, K1, 8, n° 7, 1926,  
p. 156 - 160.
  - [2] W.H. ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc., 54, n° 10, 1932,  
p. 3841 - 3851.
  - [3] J.E. STANWORTH, J. Soc. Glass Techn., 32, 1948, p. 366 - 369.
  - [4] K.H. SUN, J. Am. Cer. Soc., 30, n° 9, 1947, p. 277 - 281.
  - [5] D. TURNBULL et M.H. COHEN, J. Chem. Phys., 1961, p. 120 - 123.
  - [6] D.R. ULLMANN, J. Non Cryst. Solids, 7, 1972, p. 337 - 348.
  - [7] C.M. BALDWIN et J.D. MACKENZIE, J. Amer. Cer. Soc., 62,  
n° 9 - 10, 1979, p. 537 - 538.
  - [8] M. POULAIN, Nature, 293, 5830, 1981, p. 279 - 280.
  - [9] Handbook of Chemistry and Physics, C.R.C. press, 1976, p. D - 67
  - [10] R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Cryst., B - 25, 1969,  
p. 925 - 931.
-

Publié dans C.R. Acad. Sci. Paris, t. 307,  
Série II, p. 489 - 492, 1988.

3.2. Sur un critère de prévision de la stabilité des verres  
fluorés

Partie II : Verres multicomposants

## R E S U M E

---

Il existe une corrélation entre la stabilité des verres fluorés à base d'aluminium, de béryllium, d'indium ou de zirconium et l'enthalpie de formation des composés utilisés pour la préparation du verre, d'une part, la force ionique des cations mis en jeu, d'autre part. Un test de prévision de la formation des verres fluorés peut en être déduit.

### 3.2.1. Introduction

Dans une Note précédente, nous avons montré que le rapport de l'enthalpie de formation d'un fluorure sur le rayon cationique fournissait un critère empirique simple permettant de choisir les matériaux susceptibles de conduire à un verre avec des vitesses de trempe modérées [1]. Cependant, à l'exception du fluorure de béryllium, les fluorures générateurs de verre doivent être associés à un ou plusieurs fluorures modificateurs. Dans cette Note, nous proposons un autre test qui permet de sélectionner à priori de tels modificateurs.

### 3.2.2. Principe

Nous avons montré précédemment qu'il était possible de prévoir la formation de verres oxychlorés obtenus par fusion de l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et de divers chlorures en conjuguant un paramètre thermodynamique, l'enthalpie de formation des chlorures et un paramètre cristallographique, le rayon ionique de l'élément allié au chlore [2]. Dans cette Note un principe analogue est étendu aux fluorures.

La figure 1 réunit des données relatives à quelques fluorures binaires. Le nombre B, exprimé en calories par mole par nombre de charge, représente la valeur absolue de l'enthalpie de formation standard à 25°C du composé divisée par la charge du cation correspondant [3]. Le nombre C, exprimé en unités de charge par angström, correspond au rapport de la charge du cation à son rayon ionique [4] ; il représente en fait la force ionique du cation.

Les verres multicomposants sont caractérisés parallèlement par des sommes B et C telles que :

$$B = \sum_{i=1}^{i=n} v(i) (\Delta H_f^0(i)/z(i)), \quad C = \sum_{i=1}^{i=n} v(i) (Z(i)/R(i))$$

où n le nombre de constituants binaires du verre,  $v(i)$  la fraction molaire du constituant i,  $\Delta H_f^0(i)$  son enthalpie de formation standard à 25°C,  $R(i)$  le rayon ionique du cation et  $z(i)$  sa charge. Les valeurs obtenues pour quelques verres ternaires ou quaternaires sont réunies au tableau. Le diagramme de la figure 2 représente les points caractéristiques de ces matériaux.

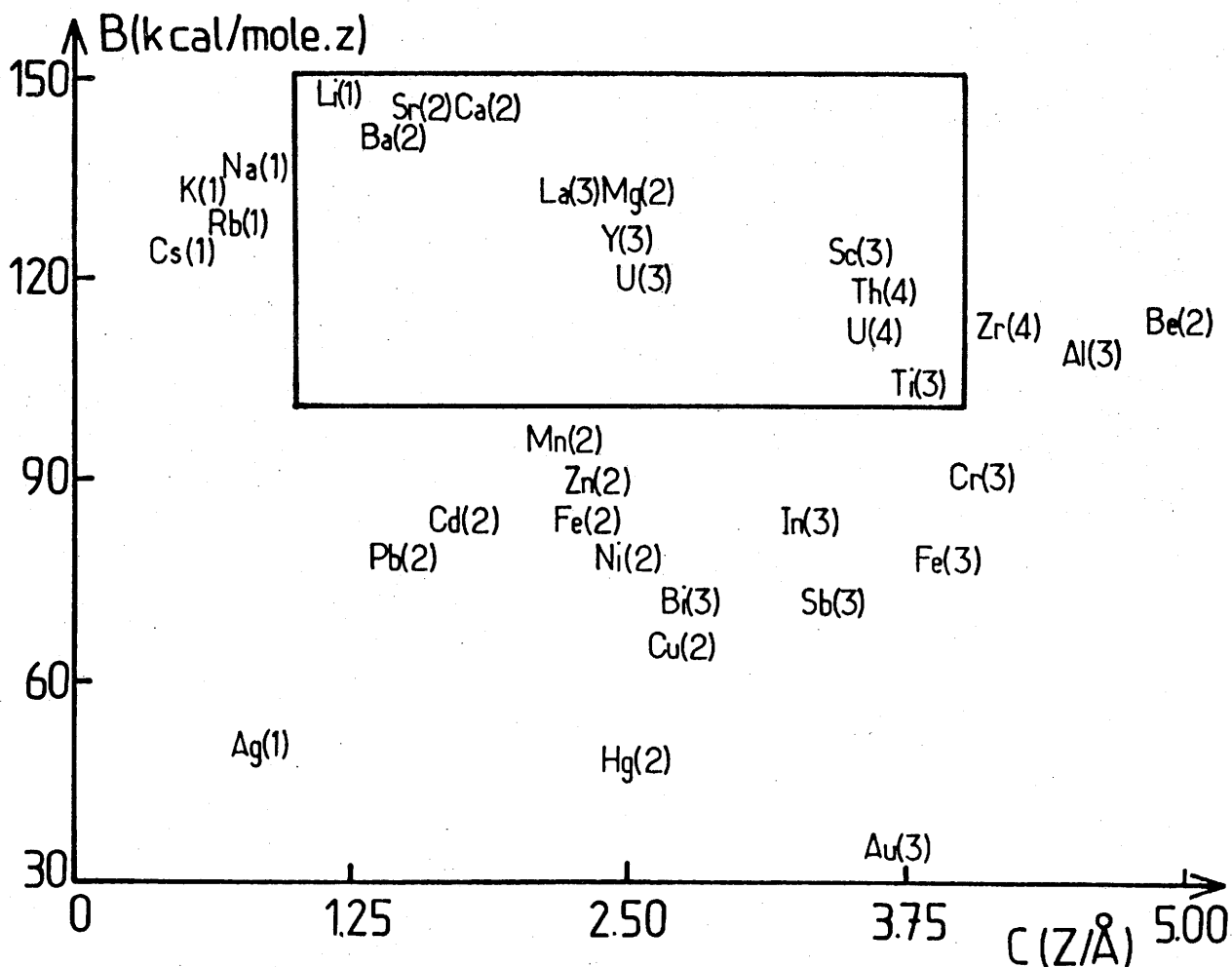


Figure 1 : Diagramme enthalpie de formation standard à 25°C normalisée. Force ionique pour quelques fluorures binaires. Le nombre suivant le symbole de l'élément indique le degré d'oxydation.



TABLEAU

## Caractéristiques B et C de quelques verres fluorés

| N°         | Composition                                                                      | Vitesse | B     | C    | Réf. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|------|------|
| 1. ....    | $50\text{ZrF}_4-25\text{BaF}_2-25\text{NaF}$                                     | +       | 125   | 2,57 | [ 5] |
| 2. ....    | $40\text{ThF}_4-20\text{ZnF}_2-40\text{YbF}_3$                                   | +       | 118   | 2,63 | [ 6] |
| 3. ....    | $27,5\text{ThF}_4-27,5\text{ZnF}_2-27,5\text{YbF}_3$<br>$-17,5\text{BaF}_2$      | +       | 118   | 2,34 | [ 6] |
| 4. ....    | $45\text{ScF}_3-40\text{BaF}_2-15\text{YF}_3$                                    | +       | 131   | 2,43 | [ 7] |
| 5. ....    | $50\text{ScF}_3-35\text{BaF}_2-15\text{YF}_3$                                    | +       | 132   | 2,30 | [ 7] |
| 6. ....    | $55\text{ZrF}_4-40\text{ThF}_4-5\text{YF}_3$                                     | -       | 115   | 3,70 | [ 8] |
| 7. ....    | $27\text{ThF}_4-30\text{AlF}_3-30\text{YF}_3-20\text{BaF}_2$                     | -       | 122   | 2,99 | [ 9] |
| 8. ....    | $16\text{ThF}_4-24\text{AlF}_3-24\text{YF}_3-16\text{BaF}_2$<br>$-20 \text{LiF}$ | +       | 121   | 2,62 | [ 9] |
| 9. ....    | $50\text{BaF}_2-50\text{CdF}_2$                                                  | +       | 113   | 1,46 | [10] |
| (10). .... | $40\text{AlF}_3-20\text{BaF}_2-40\text{CaF}_2$                                   | +       | 130   | 2,68 | [11] |
| 11. ....   | $38,5\text{AlF}_3-10,5\text{BaF}_2-21\text{CaF}_2$<br>$-30\text{BeF}_2$          | -       | 121   | 3,66 | [12] |
| 12. ....   | $65\text{ZrF}_4-35\text{ThF}_4$                                                  | +       | 114   | 3,82 | [ 7] |
| 13. ....   | $40\text{ScF}_3-45\text{BaF}_2-15\text{ThF}_4$                                   | +       | 131   | 2,45 | [10] |
| 14. ....   | $40\text{ZnF}_2-30\text{CdF}_2-30\text{BaF}_2$                                   | +       | 103   | 1,78 | [10] |
| 15. ....   | $40\text{InF}_3-43\text{BaF}_2-17\text{YF}_3$                                    | +       | 116   | 2,25 | [13] |
| 16. ....   | $10\text{LaF}_3-30\text{ThF}_4-60\text{ZrF}_4$                                   | -       | 116   | 3,66 | [14] |
| 17. ....   | $20\text{BaF}_2-80\text{MnF}_2$                                                  | +       | 109,4 | 1,84 | [23] |
| 18. ....   | $55\text{ZrF}_4-15\text{UF}_4-30\text{BaF}_2$                                    | -       | 121   | 3,15 | [15] |
| 19. ....   | $10\text{ThF}_4-60\text{ZrF}_4-30\text{BaF}_2$                                   | -       | 121   | 3,16 | [16] |
| 20. ....   | $33,5\text{BeF}_2-22,9\text{AlF}_3-21,1\text{MgF}_2$<br>$-22,5\text{BaF}_2$      | -       | 123   | 3,43 | [17] |
| 21. ....   | $20\text{BeF}_2-30\text{AlF}_3-10\text{MgF}_2-40\text{PbF}_2$                    | +       | 100   | 3,09 | [18] |
| 22. ....   | $50\text{BeF}_2-24\text{MgF}_2-26\text{KF}$                                      | -       | 123   | 3,17 | [19] |
| 23. ....   | $25\text{BaF}_2-45\text{UF}_4-5\text{MnF}_2-25\text{FeF}_3$                      | +       | 110   | 2,96 | [20] |
| 24. ....   | $33\text{FeF}_3-33\text{MnF}_2-34\text{BaF}_2$                                   | +       | 106   | 2,38 | [20] |
| 25. ....   | $20\text{MnF}_2-45\text{PbF}_2-35\text{FeF}_3$                                   | +       | 82    | 2,37 | [20] |
| 26. ....   | $25\text{SrF}_2-40\text{CrF}_3-35\text{NaF}$                                     | +       | 119   | 2,25 | [21] |

On observe que les verres les plus stables, repérés par le signe - sur le graphe, qui peuvent être obtenus par les méthodes verrières classiques, sont tous situés dans la même zone de la figure 2. Son centre de gravité correspond approximativement aux coordonnées :  $B = 121 \text{ kcal/mole.z}$  et  $C = 3,20 \text{ z/\AA}^{\circ}$ .

Au contraire, les verres qui exigent une vitesse de trempe élevée, notés + sur le graphe, correspondent à des coordonnées qui diffèrent beaucoup. C'est le cas par exemple, des verres à base d'indium ou d'éléments de transition.

### 3.2.3. Discussion

Les relations précédentes ont été découvertes empiriquement. Elles prennent implicitement en compte des données complexes telles que la viscosité du liquide, la température du liquidus, le degré de polymérisation des espèces en solution. Il est donc difficile de proposer une explication rigoureuse au critère proposé. On peut tenter cependant, d'en donner une interprétation partielle.

Le paramètre C correspond au barycentre des forces ioniques du générateur de verre et du modificateur. Pour un générateur donné, il semble donc que la force ionique du ou des modificateurs doivent posséder une certaine valeur. Une interprétation de ce type avait été proposée par Poulain [22] ; il suggère que le rapport de la force ionique des cations  $F_C$  sur celles des anions  $F_A$  doivent être compris entre 10 et 2,5. Tous les verres répertoriés au tableau répondent à ce critère ;

en effet,  $F_C/F_A$  est compris entre 2,5 et 5. Il semblerait que le rapport idéal pour les fluorures soit voisin de 4,6. Ce résultat peut s'expliquer sur la base du modèle de la liaison antagoniste.

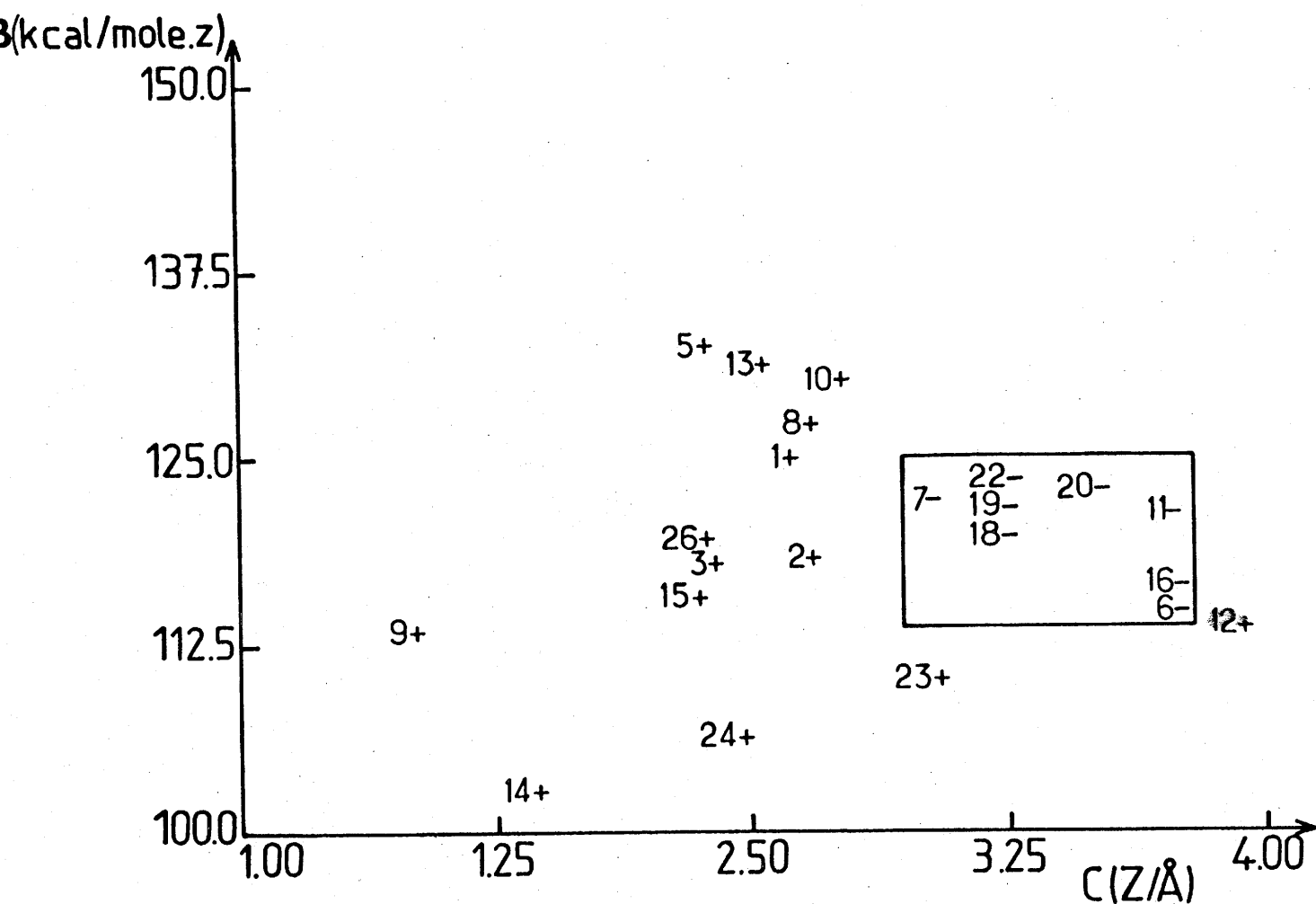


Figure 2 : Diagramme enthalpie de formation normalisée. Force ionique pour quelques verres fluorés. L'échelle correspond à la surface encadrée de la figure 1, les nombres aux compositions répertoriées au tableau.

Plus la liaison du cation modificateur avec le fluor sera ionique, plus la liaison du cation du générateur avec l'halogène sera covalente. La conséquence en sera une charge **reelle** plus faible des cations dans les blocs vitreux et par voie de conséquence une tendance à la polymérisation renforcée. Cependant, cet effet est limité ; en effet, un modificateur à liaison trop ionique ou en concentration trop importante entraînera une diminution de la viscosité, augmentera la mobilité des ions dans le liquide et favorisera donc la cristallisation. Pour les verres à base de fluorure de zirconium, par exemple, il semble en effet, que le modificateur idéal soit le fluorure de baryum avec des concentrations molaires comprises entre 10 et 40 %. On comprendra donc que le paramètre C qui représente dans une certaine mesure une tendance des cations à la covalence ait une valeur élevée pour les mélanges les plus aisément vitrifiables. Une exception notable est le verre noté 12 qui contient uniquement des fluorures de zirconium et de thorium, dont la structure est très particulière (désordre de coordination) et où le cation modificateur a une charge particulièrement élevée (4+).

Le paramètre B représente l'enthalpie de formation par électron de valence, donc par anion fluorure. Dans le cas des "formateurs", une valeur élevée de B correspond à une liaison relativement forte à caractère covalent prononcé. Or, on sait que la formation d'un verre depuis une phase liquide est due à la présence dans le liquide d'espèces polymérisées qui favorisent le désordre et qui entraînent aussi une viscosité importante, donc une faible mobilité. Ainsi, la reconstruction d'un solide cristallisé est-elle rendue plus difficile pour des raisons à la fois structurales et cinétiques.

On constate empiriquement que les enthalpies de formation normalisées du (ou des) générateurs de verre et du (ou des) modificateurs doivent être du même ordre de grandeur. C'est le cas du fluorure d'aluminium, de béryllium ou de zirconium et du fluorure de baryum. Si ce dernier est remplacé par le fluorure de plomb dont l'enthalpie de formation unitaire est plus faible en valeur absolue, on observe en général une déstabilisation des verres fluorés.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] J. PORTIER, B. TANGUY, B. DUBOIS, B. TSOBGNY et J.J. VIDEAU,  
C.R. Acad. Sci. Paris, 306, série II, 1988, p. 1221 - 1224.
- [2] J.F. COTTRANT, B. DUBOIS et J. PORTIER, Mat. Res. Bull.,  
20, 1985, p. 203 - 207.
- [3] Handbook of Chemistry and Physics, C.R.C. Press, 1976, D - 67.
- [4] R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Cryst., B - 25, 1969,  
p. 925 - 931.
- [5] M. POULAIN et J. LUCAS, Verres et Réfractaires, 32, n° 4,  
1978, p. 505 - 513.
- [6] G. FONTENEAU, H. SLIM et J. LUCAS, J. Non Cryst. Sol., 50,  
1982, p. 61 - 69.
- [7] M. POULAIN, M. POULAIN et M. MATECKI, Mat. Res. Bull., 17,  
1982, p. 661 - 669.
- [8] M. MATECKI, M. POULAIN et M. POULAIN, Mat. Res. Bull., 17,  
1982, p. 1035 - 1045.
- [9] M. POULAIN, M. POULAIN et M. MATECKI, J. Non Cryst. Sol.,  
51, 1982, p. 201 - 207.
- [10] M. MATECKI, M. POULAIN et M. POULAIN, Mat. Res. Bull., 17,  
1982, p. 1275 - 1280.
- [11] J.J. VIDEAU, J. PORTIER et B. PIRIOU, Rev. Chim. miner., 16,  
1979, p. 499 - 506.
- [12] J.J. VIDEAU, J. FAVA, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, Mat.  
Res. Bull., 14, 1979, p. 393 - 399.
- [13] J.J. VIDEAU, J.M. DANCE, J. PORTIER et B. DUBOIS, Rev. Chim.  
min., 23, 1986, p. 789 - 795.
- [14] M. MATECKI, M. POULAIN, M. POULAIN et J. LUCAS, Mat. Res.  
Bull., 13, 1978, p. 1039 - 1046.

- [15] N. ALIAGA, G. FONTENEAU et J. LUCAS, Ann. Chim. Fr., 3, 1978, p. 51 - 58.
- [16] M. POULAIN, M. POULAIN et J. LUCAS, Rev. Chim. min., 16, 1979, p. 267 - 276.
- [17] K.H. SUN et M.L. HUGGINS, U.S. patent n° 2511224.
- [18] K.H. SUN et T.E. CALLEAR, U.S. patent n° 2466506.
- [19] G. HEINES, Angew. Chim., 46, 1933, p. 473 - 480.
- [20] J. GUERY, G. COURBION, C. JACOBONI et R. DE PAPE, Mat. Res. Bull., 19, 1984, p. 1437 - 1442.
- [21] C. JACOBINI, A. LE BAIL et R. DE PAPE, Glass Technology, 24, n° 3, 1983, p. 164 - 170.
- [22] B. POULAIN, Nature, 293, 5830, 1981, p. 279 - 280.
- [23] G. DEMORTAIN, A. TRESSAUD, B. TANGUY, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, Rev. Chim. min., 24, 1987, p. 117 - 128.
-

A paraître dans C.R. Acad. Sci. Paris.

3.3. Sur un critère de formation des verres  
halogénés



## R E S U M E

-----

Les auteurs montrent qu'il existe une corrélation entre la vitesse de trempe des verres halogénés et l'enthalpie de formation des binaires utilisés pour la fabrication du verre, d'une part, la force ionique des cations alliés aux halogènes, d'autre part.

### 3.3.1. Introduction

Dans une Note précédente, nous avons proposé un critère de prévision de la formation des verres fluorés [1].

Nous définissons deux paramètres B et C, susceptibles de caractériser implicitement la vitesse de trempe d'un verre :

$$B = \sum_{i=1}^n -v(i) \cdot \frac{\Delta H_f^0(i)}{z(i)} \quad C = \sum_{i=1}^n v(i) \frac{z(i)}{R(i)}$$

où n est le nombre de constituants binaires du verre, v(i) la fraction molaire du constituant i,  $\Delta H_f^0(i)$  son enthalpie de formation standard à 25°C, R(i) le rayon ionique du cation selon Shannon et Prewitt [2] et z(i) sa charge formelle. Nous avons montré empiriquement, utilisant la détermination des paramètres B et C pour vingt-six verres fluorés, que la vitesse critique de trempe la plus faible correspondait aux valeurs :

$$B = 121 \text{ kcal.mole}^{-1} \cdot z^{-1} \text{ et } C = 3,20 \text{ z} \cdot \text{\AA}^{-1}.$$

### 3.3.2. Verres chlorés, bromés, iodés et bromo-iodés

Une étude analogue a été réalisée pour les verres chlorés, bromés, iodés et bromo-iodés.

Pour les chlorures, nous avons déterminé les paramètres B et C pour des verres à base de chlorure de thorium [3], de bismuth [4, 5, 6], de plomb [7], de zinc [8] et de

cadmium [9]. Les paramètres B et C du tableau correspondent à la moyenne des valeurs calculées pour les diverses compositions vitreuses. Par analogie avec l'étude sur les fluorures, nous avons supposé que ces valeurs correspondaient sensiblement à la vitesse critique de trempe la plus faible.

Nous n'avons pu procéder de la même façon pour les verres purement bromés [10] ou iodés [11] dont peu de compositions ont été publiées à ce jour. Nous avons donc calculé une valeur moyenne des paramètres B et C pour les verres bromés, iodés et bromo-iodés connus [10] (Tabl.). Les valeurs correspondant aux verres purement bromés et iodés ont été estimées de la manière suivante :

- nous avons supposé arbitrairement que le paramètre  $C_{Br}$  des verres purement bromés était intermédiaire entre celui des verres chlorés et celui obtenu pour les verres bromo-iodés et iodés,
- nous avons ensuite estimé  $C_I$  en supposant que les différences  $(C_{Cl} - C_{Br})$  et  $(C_{Br} - C_I)$  était voisines.

Les valeurs de  $C_{Br}$  et de  $C_I$  ont ensuite été ajustées par la méthode des moindres carrés en utilisant l'équation (1) donnée ci-dessous. Les paramètres  $B_{Br}$  et  $B_I$  sont enfin obtenus en utilisant l'équation (2). Le tableau rassemble les résultats obtenus.

T A B L E A U

| VERRES                         | B <sub>exp.</sub> | C <sub>exp.</sub> | B <sub>calc.</sub> | C <sub>calc.</sub> | C/F <sub>A</sub> |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| Fluorés                        | 121               | 3,20              | 121                | 3,12               | 4,37             |
| Chlorés                        | 60                | 1,80              | 60                 | 1,80               | 3,24             |
| Bromés                         |                   |                   | 46                 | 1,64               | 3,21             |
| Bromés<br>Bromo-iodés<br>Iodés | 38                | 1,54              |                    |                    |                  |
| Iodés                          |                   |                   | 30                 | 1,44               | 3,17             |

Paramètre B ( $\text{kcal.mole}^{-1}.\text{z}^{-1}$ ), C ( $\text{z}.\text{\AA}^{-1}$ ), rapports des forces cationiques aux forces ioniques relatives.

### 3.3.3. Discussion

Le paramètre C correspond à la moyenne des forces cationiques du (ou des) formateur (s) et celle (s) du (ou des) modificateur (s) du verre. Les forces cationiques diminuent quand on passe des verres fluorés aux verres iodés. Ce déplacement est dû essentiellement aux forces ioniques du formateur. A titre d'exemple, dans le cas des verres fluorés, on obtiendra un verre avec du fluorure de zirconium ( $z/R_{Zr} \approx 4,08$ ) allié au fluorure de baryum ( $z/R_{Ba} \approx 1,28$ ) alors que, dans le cas des verres iodés, des verres stables prendront naissance par interaction de l'iodure de cadmium ( $z/R_{Cd} \approx 1,83$ ) et de l'iodure de potassium ( $z/R_K \approx 0,66$ ).

Dans une publication précédente, l'un d'entre nous suggérait que, quel que soit le type de verre, le rapport de la force ionique des cations à celle des anions devait être compris entre 10 et 2,5 [12]. La présente étude permet de préciser cette valeur pour les verres halogénés puisque le rapport  $C/F_A$ , où  $F_A$  représente la force ionique des halogènes, est compris entre 4,37 et 3,17 (tabl.).

Une approximation par la méthode des moindres carrés (tabl.), montre que le paramètre C suit la relation :

$$C(R_A) \approx 4.42/R_A - 0,61 \quad (1)$$

où  $R_A$  exprimé en Å représente le rayon ionique de l'halogène.

Nous avons utilisé cette relation en vue d'estimer les paramètres C des verres purement bromés et iodés.

Le paramètre B a été obtenu par la relation empirique :

$$B(C) \approx -12,8 C^3 + 58 C^2 - 28 C - 49 \quad (2)$$

où B et C sont exprimés dans les unités utilisées précédemment.

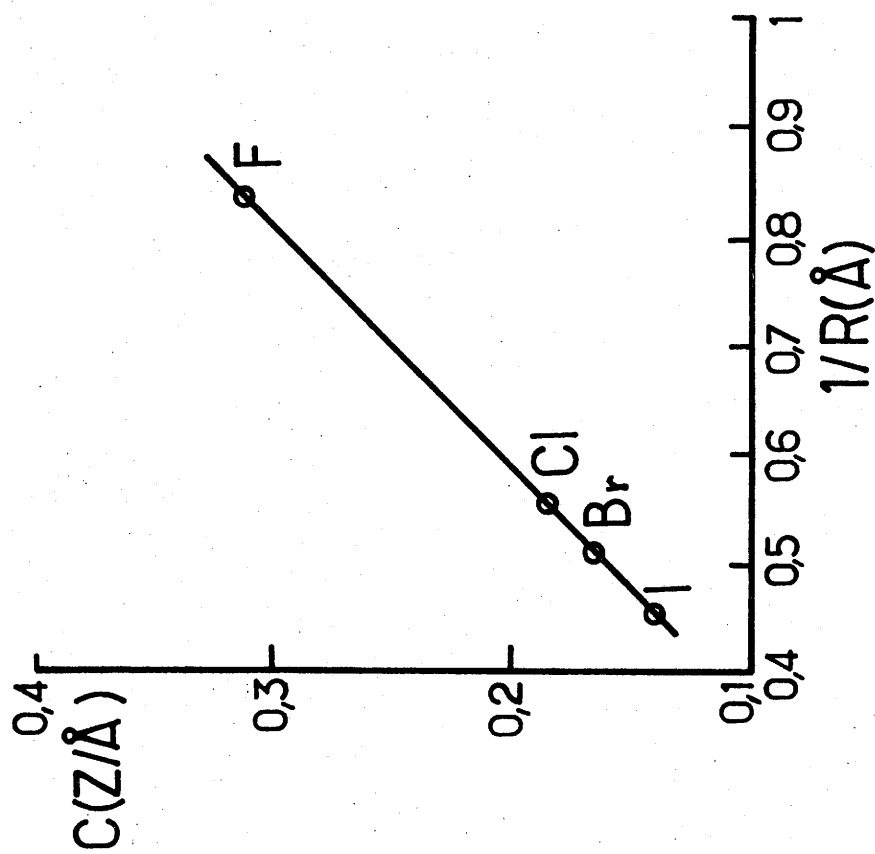


Fig. 1 : Variation du paramètre  $C$  en fonction de l'inverse du rayon anionique. Les coordonnées relatives au bromures et aux iodures sont estimées.

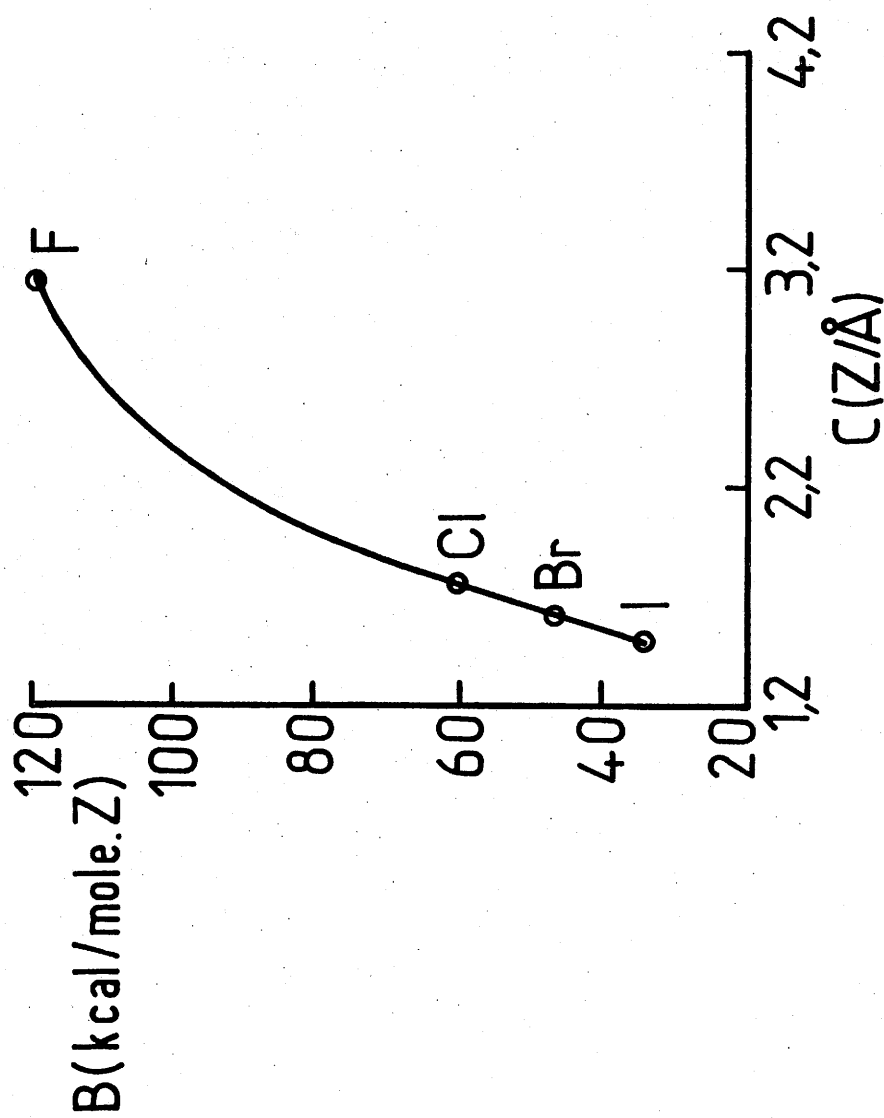


Fig. 2 : Variation du paramètre  $B$  en fonction de  $C$ . Les coordonnées relatives au bromures et aux iodures sont estimées.

Les relations (1) et (2) rendent compte avec une bonne approximation des valeurs déterminées expérimentalement pour les fluorures, les chlorures et les bromo-iodures (Fig. 1 et 2).

#### 3.3.4. Conclusion

Les compositions de verres halogénés qui possèdent des vitesses critiques de trempe modérées peuvent être prévues en utilisant les critères suivants :

- le paramètre C doit être aussi proche que possible de celui calculé par la relation (1),
- le paramètre B doit être voisin de celui calculé par la relation (2) à l'aide de la valeur de C précédemment obtenue.

Un troisième critère empirique peut également être utilisé en vue de guider plus précisément le choix des constituants de nouveaux verres. On constate, en effet, que les enthalpies de formation normalisées des constituants du verre (formateurs et modificateurs) doivent être relativement proches. C'est ainsi que les verres fluorés obtenus avec des vitesses de trempe modérées sont préparés à l'aide de fluorure de zirconium et de fluorure de baryum, tous deux possédant des paramètres B élevés (B vaut respectivement 112 et 143 kcal.mole<sup>-1</sup>.z<sup>-1</sup>). Pour les halogénures les plus lourds, on peut citer l'exemple des verres à base d'iodure de cadmium et de bromure de thallium auxquels correspondent des paramètres B faibles (B ≈ 24 et 41 kcal.mole<sup>-1</sup>.z<sup>-1</sup> respectivement).



Dans des publications ultérieures, nous montrerons l'utilisation de ces critères pour la recherche de nouveaux verres préparés soit pour des propriétés de conduction ionique soit pour leur transparence dans le moyen infrarouge.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] J. PORTIER, B. TANGUY, B. TSOBGNY, J.J. VIDEAU et M. POULAIN, C.R. Acad. Sci. Paris, 307, série II, 1988, p. 489 - 492.
  - [2] R. D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Cryst., B - 25, 1969, p. 925 - 931.
  - [3] H. HU et J.D. MACKENZIE, J. Non - Crys. Sol., 51, 1982, p. 269 - 272.
  - [4] L.A. TOPOL, S.W. MAYER et L.D. RAWSON, J. Phys. Chem., 64, 1962, p. 862 - 867.
  - [5] C.A. ANGELL et D.C. ZIEGLER, Mat. Res. Bull., 16, 1981, p. 276 - 283.
  - [6] GAN FU XI, Y. DAI et H. HU, Mat. Sci. Forum, 5, 1985, p. 113 - 117.
  - [7] C.A. ANGELL, C. LIU et H.G.K. SUGAR, Mat. Sc. Forum, 5, 1985, p. 189 - 195.
  - [8] Z. JIANG, X. HU, X. ZHAO et J. SONG, J. Non - Cryst. Solids, 56, 1983, p. 69 - 74.
  - [9] M. POULAIN, M. MATECKI, J.L. MOURIC and M. POULAIN, Mat. Res. Bull., 18, 1983, p. 631 - 636.
  - [10] M. NASU, D.P. YAMOTO, J. HEO et J.C. MACKENZIE, Mat. Sc. Forum, 5, 1985, p. 127 - 129.
  - [11] M. YAMANE and S. INOUE, Kenkyn Hokoki Asohi Garasu - gyutsu Shoreikai, 42, 1983, p. 39 - 42.
  - [12] M. POULAIN, Nature, 293, 5830, 1981, p. 279 - 280.
-

Nous avons déterminé précédemment les valeurs moyennes des paramètres B et C des composés bromés, iodés et bromo-iodés pour lesquels, la vitrification était possible avec des vitesses de trempe modérées :

|                      | B (kcal/mole.Z) | C (Z/Å) |
|----------------------|-----------------|---------|
| * Verres bromés      | 46              | 1,64    |
| * Verres iodés       | 30              | 1,44    |
| * Verres bromo-iodés | 38              | 1,54    |

L'élaboration des matériaux transparents dans l'infrarouge nécessitant des composés lourds, notre choix s'est porté sur les bromures et iodures de plomb et de mercure.

En combinant ces composés, nous n'avons obtenu que des vitrocéramiques par hypertrempe, leurs paramètres B et C étant relativement éloignés de ceux cités ci-dessus :

|                   | B (kcal/mole.Z) | C (Z/Å) |
|-------------------|-----------------|---------|
| PbBr <sub>2</sub> | 33,10           | 1,36    |
| HgBr <sub>2</sub> | 20,25           | 1,72    |
| PbI <sub>2</sub>  | 20,92           | 1,51    |
| HgI <sub>2</sub>  | 12,60           | 1,43    |

L'ajout d'un générateur de verre (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) à ces halogénures nous a permis d'élaborer de nouveaux matériaux vitreux dont nous en décrirons les caractéristiques physicochimiques et structurales.



## CHAPITRE 4

---

### NOUVEAUX VERRES THIOHALOGENES



#### 4.1. Verres thiohalogénés à base de $\text{Sb}_2\text{S}_3$



A paraître dans J. Solid State Chemistry.

4.1.1. Préparation et caractérisation

## R E S U M E

-----

De nouveaux verres ont été préparés dans quatre systèmes  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{HgX}_2 - \text{PbX}_2$  avec ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ). Leurs températures caractéristiques ( $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_f$ ) ont été déterminées. La longueur d'onde  $\lambda_0$  correspondant à la dispersion nulle (où  $\frac{d^2n}{d\lambda^2} = 0$ ) et la pente de la dispersion de l'indice de réfraction ( $\frac{dn}{d\lambda}$  à  $\lambda_0$ ) ont été comparées aux valeurs calculées à partir des concepts de force d'oscillateur et d'énergie d'excitation de Wemple. Le domaine de transparence est compris entre 0,6 et 14  $\mu\text{m}$ . Les pertes optiques théoriques ont été estimées. D'autres propriétés telles que la stabilité chimique, la microdureté et la constante diélectrique ont été déterminées.

#### 4.1.1.1. Introduction

L'optique IR connaît à l'heure actuelle un développement important. Son champ d'application est très vaste : médecine, microchirurgie, télécommunication (fibres optiques), applications aux problèmes de défense (imagerie IR, pyrométrie) etc... Cependant, elle souffre d'une carence en matériaux transmetteurs, surtout au-delà de 8  $\mu\text{m}$ .

Les matériaux vitreux allient généralement la transparence dans l'infrarouge et des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des produits cristallins correspondants (formage, fibrage) [1]. Des verres à base d'éléments lourds de faible degré d'oxydation et formant donc des liaisons à caractère ionique marqué, permettraient d'obtenir une coupure de transmission située dans l'infrarouge lointain. Les verres chalcogénés comportent certaines de ces caractéristiques [2]. Cependant, l'absence de transparence dans le visible et le proche IR, des propriétés mécaniques médiocres, une certaine toxicité (arsenic) en réduisent l'intérêt.

Récemment, des verres à base de bromures ou d'iodures ont été découverts ; malheureusement, ils sont généralement hygroscopiques et ils possèdent également des propriétés mécaniques médiocres. En outre, leur faible conductivité thermique ne permet pas de les obtenir sous forme massique [3].



Les verres chalcobalogénés d'éléments lourds, intermédiaires entre les deux familles précédentes pouvaient constituer un compromis intéressant. Notre choix s'est donc porté sur le sulfure d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) connu pour son rôle de générateur de verre [4] auquel ont été associés les bromures et iodures de plomb ou de mercure.

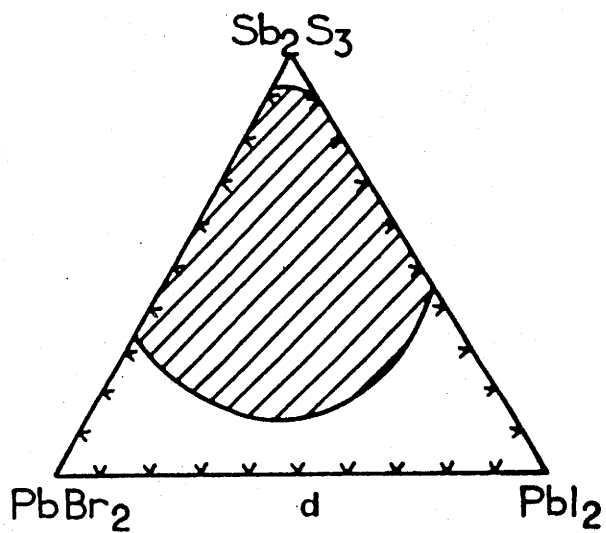
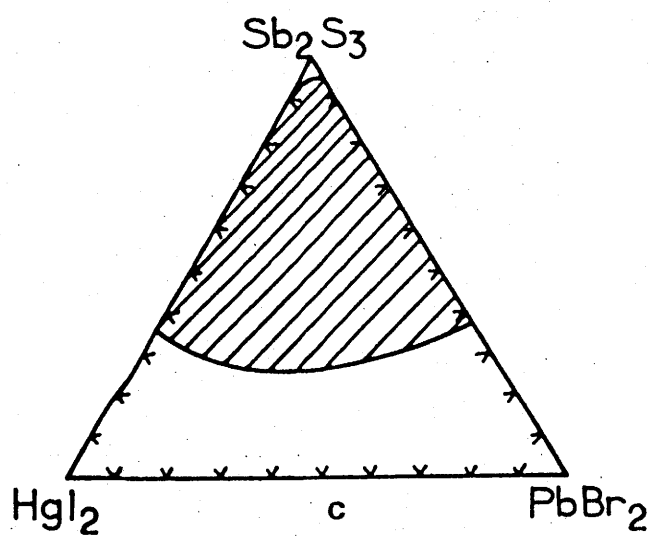
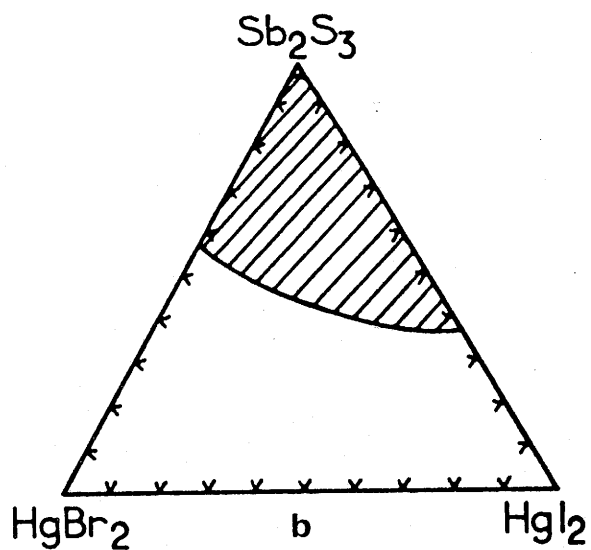
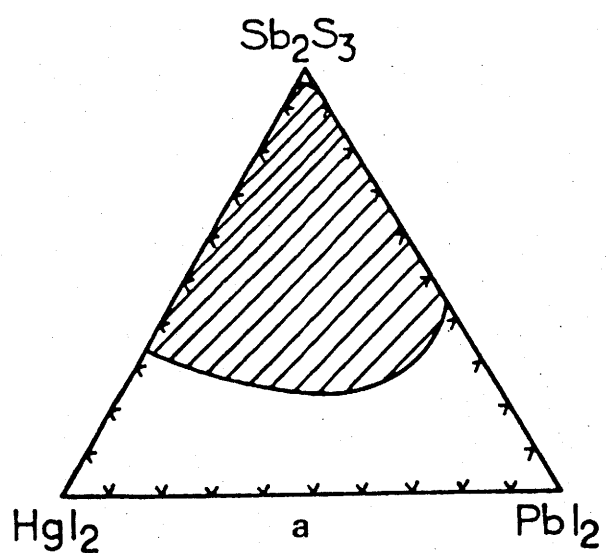
#### 4.1.1.2. Préparation

Les bromures de plomb et de mercure, l'iodure de mercure et le sulfure d'antimoine étaient des produits commerciaux (Aldrich + 99 %, Ventron + 99 %). L'iodure de plomb a été préparé par précipitation à partir des solutions d'iodure de potassium et de nitrate de plomb.

Après dégazage, les mélanges placés dans des tubes scellés de silice sous vide étaient portés à la fusion (300 à 600° C selon les compositions). Le liquide obtenu était ensuite refroidi par un jet d'air. Les échantillons qui étaient homogènes ont fait l'objet de caractérisations optiques après préparation dans un creuset en carbone vitreux. Les verres obtenus ont été recuits à une température inférieure de 20°C à la température de transition vitreuse.

#### 4.1.1.3. Domaines vitreux

Les domaines vitreux obtenus pour les pseudo-ternaires  $\text{PbI}_2 - \text{HgI}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  (a),  $\text{HgBr}_2 - \text{HgI}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  (b),  $\text{PbBr}_2 - \text{HgI}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  (c) et  $\text{PbBr}_2 - \text{PbI}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  (d) sont regroupés à la figure 1.



**Figure 1 :** Domaines vitreux des systèmes

$\text{PbI}_2\text{-HgI}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$  (a),  $\text{HgBr}_2\text{-HgI}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$  (b)

$\text{PbBr}_2\text{-HgI}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$  (c) et  $\text{PbBr}_2\text{-PbI}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$  (d)

La couleur de ces matériaux varie du rouge sombre au noir, ils possèdent un éclat métallique pour les compositions les plus riches en sulfure, ils sont visuellement transparents pour les compositions les plus riches en halogénures. Leur homogénéité a pu être mise en évidence par microscopie optique et microsonde de Castaing.

Les rapports anioniques  $X^-/S^{2-}$  maxima pour les divers pseudo-ternaires sont de 1,24 pour (b), 2,00 pour (a) et (c) et 3,78 pour (d) (Fig. 1).

#### 4.1.1.4. Propriétés thermiques

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de première fusion ( $T_f$ ) des phases recristallisées ont été déterminées par calorimétrie différentielle (DSC 92 SETARAM) pour une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Les températures caractéristiques de quelques verres sont rassemblées au tableau I.

La différence de température ( $T_c - T_g$ ) qui traduit dans une certaine mesure la stabilité thermique du verre est à la fois sensible à la nature du cation et à celle de l'anion :

- pour de fortes proportions en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , la présence d'halogénure de mercure semble plus favorable à la stabilité vitreuse.
- pour des faibles proportions de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , la présence de bromure plutôt que d'iodure en particulier sous forme d'halogénure de plomb, semble cette fois plus favorable.

| Composition du verre (mol.)                                                     | Tg(°C) | Tc(°C) | Tf(°C) | ΔT |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|----|
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,50PbBr <sub>2</sub>                       | 99     | 144    | 307    | 45 |
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,50PbI <sub>2</sub>                        | 150    | 210    | 320    | 60 |
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,25PbBr <sub>2</sub> -0,25PbI <sub>2</sub> | 152    | 182    | 322    | 30 |
| 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,30PbBr <sub>2</sub> -0,50PbI <sub>2</sub> | 130    | 157    | 256    | 27 |
| 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,40PbBr <sub>2</sub> -0,40PbI <sub>2</sub> | 116    | 162    | 262    | 46 |
| 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,50PbBr <sub>2</sub> -0,30PbI <sub>2</sub> | 124    | 174    | 277    | 50 |
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,25HgBr <sub>2</sub> -0,25HgI <sub>2</sub> | 100    | 177    | 259    | 77 |
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,25HgI <sub>2</sub> -0,25PbI <sub>2</sub>  | 121    | 167    | 290    | 46 |

Tableau I : Températures caractéristiques (Tg, Tc, Tf)  
de quelques verres obtenus dans les systèmes  
(a), (b) et (d) définis à la figure 1.

ΔT représente la différence Tc - Tg.

Cette dernière remarque permet d'obtenir dans le système (d) des pièces de verre massives de plusieurs grammes riches en halogénures et optiquement homogènes.

#### 4.1.1.5. Propriétés optiques

##### a) Indice de réfraction

Les échantillons de verre possédant une face parfaitement polie sont analysés par spectrométrie IR dans le domaine spectral 4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un dispositif de réflexion adapté à un spectrophotomètre PERKIN ELMER 983. Les spectres de réflexion obtenus sont normalisés par rapport à la réflexion d'un miroir mesurée dans les mêmes conditions expérimentales.

Si l'on considère que l'absorption est négligeable dans la région considérée, la relation reliant l'indice de réfraction  $n$  et la réflectivité  $R$  est la suivante :

$$n = \frac{\sqrt{R} + 1}{1 - \sqrt{R}}$$

La figure 2 donne un exemple de variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour le verre de composition 0,50  $\text{PbBr}_2$  - 0,30  $\text{PbI}_2$  - 0,20  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Au-delà de 28  $\mu\text{m}$ ,  $n$  comporte une discontinuité. La croissance observée traduit une dispersion anormale due à une forte absorption ( $k \neq 0$ ). Le tableau II regroupe les valeurs de  $n$  obtenues entre 2,5 et 18  $\mu\text{m}$  (partie décroissante de la courbe de la Fig. 2) pour six compositions représentatives des trois pseudo-ternaires (a), (b) et (d), aucun verre optiquement homogène n'ayant pu

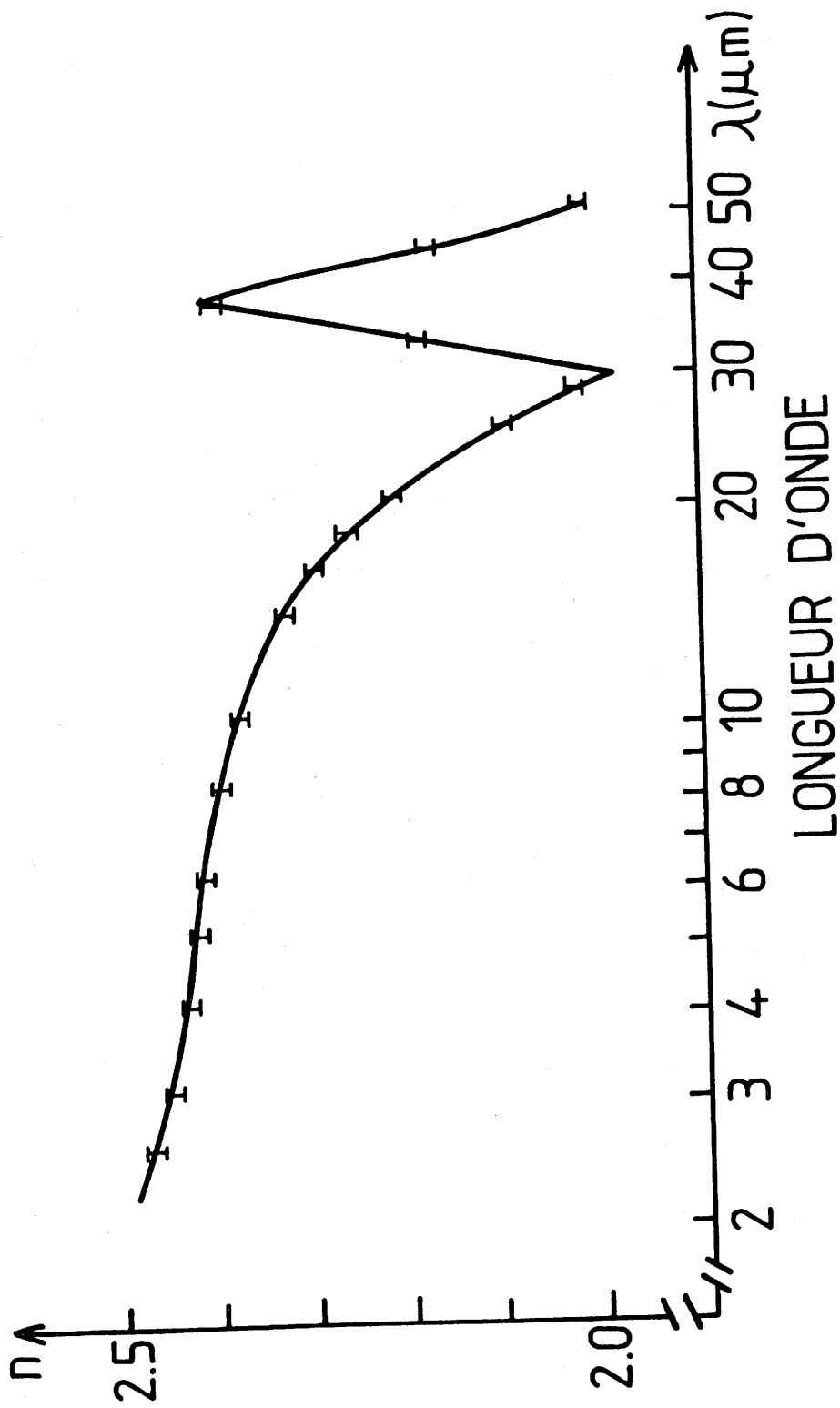


Figure 2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le moyen et lointain infrarouge pour la composition vitreuse  $0,20\text{Sb}_2\text{S}_3-0,50\text{PbBr}_2-0,30\text{PbI}_2$ .

| Composition                                                                            | $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )<br>+0,005 | 2,5   | 4,0   | 6,0   | 8,0   | 10,0  | 12,0  | 14,0  | 16,0  | 18,0  |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - 0,50PbI <sub>2</sub>                            |                                       | 2,600 | 2,557 | 2,529 | 2,497 | 2,478 | 2,448 | 2,406 | 2,306 | 2,269 |
| B 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - 0,50PbBr <sub>2</sub> -<br>0,30PbI <sub>2</sub> |                                       | 2,468 | 2,433 | 2,411 | 2,395 | 2,367 | 2,348 | 2,329 | 2,298 | 2,273 |
| C 0,40Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - 0,60HgI <sub>2</sub>                            |                                       | 2,518 | 2,463 | 2,416 | 2,402 | 2,373 | 2,347 | 2,325 | 2,290 | 2,252 |
| D 0,60Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - 0,40HgBr <sub>2</sub>                           |                                       | 2,528 | 2,460 | 2,414 | 2,398 | 2,351 | 2,322 | 2,290 | 2,246 | 2,178 |
| E 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - 0,25HgBr <sub>2</sub> -<br>0,25HgI <sub>2</sub> |                                       | 2,520 | 2,466 | 2,420 | 2,408 | 2,380 | 2,355 | 2,335 | 2,305 | 2,260 |
| F 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - 0,25HgI <sub>2</sub> -<br>0,25PbI <sub>2</sub>  |                                       | 2,667 | 2,599 | 2,555 | 2,530 | 2,500 | 2,474 | 2,455 | 2,413 | 2,375 |

TABLEAU II : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le moyen infrarouge pour quelques compositions représentatives des systèmes étudiés.



être élaboré dans le pseudo-ternaire (c). Les verres présentent tous le même comportement, en particulier diminution de  $n$  en fonction de  $\lambda$  lorsque  $k = 0$  (Fig. 2). La teneur en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  dans les verres semble être le facteur prédominant pour les valeurs de  $n$  observées à une même longueur d'onde.

#### b) Longueur d'onde à dispersion nulle

La déviation du faisceau lumineux, élément important du guidage dans les fibres optiques, est fortement liée à la dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (Annexe D). Cet effet peut être caractérisé par la fonction :

$$M = \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad [5]$$

où  $\lambda$  et  $c$  représentent respectivement la longueur d'onde de la lumière et sa vitesse. La valeur de  $\lambda_0$  correspondant à  $M = 0$  et celle de la pente  $(\frac{dM}{d\lambda})$  pour  $\lambda_0$  permettent d'évaluer les performances limites du matériau.

Les mesures de l'indice  $n$  effectuées précédemment (tableau II) permettent de calculer  $\lambda_0$  et  $(\frac{dM}{d\lambda})\lambda_0$  pour chacun des verres. L'ensemble des résultats observés est représenté au tableau III.

Parallèlement, nous avons calculé ces deux paramètres en utilisant les concepts de force d'oscillateur optique et d'énergie d'excitation de Wemple [6,7]. Pour  $\frac{d^2 n}{d\lambda^2} = 0$ ,  $\lambda_0$  est donné pour un constituant par la relation :

$$\lambda_0 = 2,96 \left[ \frac{d^3 \cdot f \cdot \mu}{E_0^3 \cdot Z} \right]^{1/4}$$

où  $E_0$  (eV) est l'énergie d'excitation électronique moyenne de Sellmeier,  $f$  (eV) le coefficient de force d'oscillateur normalisé,  $Z$  le degré d'oxydation de l'anion,  $d(\text{\AA})$  la longueur de la liaison cation-anion et  $\mu$  la masse réduite donnée par l'expression :

$$\mu = M_A \cdot M_C / (M_C + b M_A).$$

$M_A$  et  $M_C$  étant respectivement les masses de l'anion et du cation,  $b$  le nombre d'anions par cation. Cette expression a pu être étendue par Nassau aux verres multicomposants [8]. De même, le calcul de la pente à  $\lambda_0$  a été effectué grâce à l'expression :

$$\left(\frac{dM}{d\lambda}\right)_{\lambda_0} = - 3909 \frac{D}{n} \bar{b} \frac{\bar{Z}^2}{\bar{\mu} M} \quad [8]$$

où  $D$  est la masse volumique du verre ;  $\bar{b}$ ,  $\bar{Z}$  et  $\bar{\mu}$  sont les valeurs moyennes du nombre d'anions, de leur degré d'oxydation et de la masse réduite,  $M$  étant la masse par mole du verre.

On n'observe qu'une faible différence entre les valeurs théoriques et mesurées pour  $\lambda_0$ . Il n'en est pas de même pour les pentes des courbes à dispersion nulle. En effet, les écarts peuvent atteindre 400 % dans le cas de verres (A) ou (F), ce qui met naturellement en cause la formule de calcul utilisée. Les performances des verres thiohalogénés sont meilleures que celles de verres d'oxydes lourds ( $\lambda_0 = 3 \mu\text{m}$ ,  $(\frac{dM}{d\lambda})_{\lambda_0} = 52 \text{ ps/nm.km.}\mu\text{m}$ ) ou fluorés ( $\lambda_0 = 1,7 \mu\text{m}$ ,  $(\frac{dM}{d\lambda})_{\lambda_0} = 35 \text{ ps/nm.km.}\mu\text{m}$ ). Seuls les cristaux de CsI ( $\lambda_0 = 6,5 \mu\text{m}$ ,  $(\frac{dM}{d\lambda})_{\lambda_0} = 1,05 \text{ ps/nm.km.}\mu\text{m}$ ) ou de KRS5 ( $\lambda_0 = 7 \mu\text{m}$ ,  $(\frac{dM}{d\lambda})_{\lambda_0} = 2,6 \text{ ps/nm.km.}\mu\text{m}$ ) possèdent des performances comparables [7, 8].

| Compositions vitreuses | Valeurs calculées             |                                                                | Valeurs mesurées                               |                                                                               |
|------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
|                        | $\lambda_0$ ( $\mu\text{m}$ ) | $(\frac{dM}{d\lambda})\lambda_0$<br>(ps/nm.km. $\mu\text{m}$ ) | $\lambda_0$ ( $\mu\text{m}$ )<br>( $\pm 0,5$ ) | $(\frac{dM}{d\lambda})\lambda_0$<br>(ps/nm.km. $\mu\text{m}$ )<br>( $\pm 5$ ) |
| (A)                    | 9,2                           | - 2,5                                                          | 8,8                                            | - 33                                                                          |
| (B)                    | 9,4                           | - 1,4                                                          | 9,9                                            | - 8                                                                           |
| (C)                    | 8,0                           | - 1,8                                                          | 11,7                                           | - 12                                                                          |
| (D)                    | 6,2                           | - 2,9                                                          | 9,2                                            | - 13                                                                          |
| (E)                    | 7,0                           | - 3,0                                                          | 10,8                                           | - 22                                                                          |
| (F)                    | 8,3                           | - 2,4                                                          | 11,0                                           | - 30                                                                          |

TABLEAU III : Longueur d'onde  $\lambda_0$  de dispersion nulle ( $M = 0$ ) et pente de la courbe de dispersion  $(\frac{dM}{d\lambda})\lambda_0 = - \frac{\lambda_0}{c} (\frac{d^2n}{d\lambda^2})\lambda_0$  calculées et mesurées pour quelques compositions vitreuses étudiées.

### c) Transmission optique

La transmission du visible à l'infrarouge des verres A, B, C, D, E et F a été caractérisé à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 17 de 0,5 à 2,5  $\mu\text{m}$  et PERKIN ELMER 983 de 2,5 à 50  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été réalisées sur des lames de verre à faces parallèles polies. Les longueurs d'ondes de coupure sont rassemblées au tableau IV.

La coupure dans le visible semble dépendre à la fois de la quantité de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  présente et de la nature du cation associé à l'halogène. En effet, les verres riches en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et contenant l'iodure de plomb ne sont pas transparents dans le visible, alors que ceux contenant l'iodure de mercure présentent déjà une coupure à 0,65  $\mu\text{m}$ .

Dans le moyen infrarouge, les résultats montrent que la coupure ne varie pas sensiblement avec la composition du verre. En effet, elle est peu affectée par la diminution de la quantité de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  au profit de celle de l'halogénure. La méthode de préparation influence fortement cependant la transmission. Sur la figure 3, les spectres de verres de compositions (A) et (B) issus d'une fusion en tube scellé de silice présentent des bandes vers 2500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{S} - \text{H}$ ), 1250  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{S} - \text{O}$ ) et 1000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Si} - \text{O}$ ), tandis que pour le verre (B) préparé dans un creuset de carbone, une seule absorption importante est observée vers 3450  $\text{cm}^{-1}$ , elle dénote la présence d'ions  $\text{OH}^-$ .

| Verre | Domaine de transparence optique<br>Limite pour 50 % de transmission<br>de la lame<br>( $\mu\text{m}$ ) |   |      | Epaisseur<br>de la lame<br>(mm) |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|------|---------------------------------|
| A     | 1,20                                                                                                   | - | 14,3 | 2,1                             |
| B     | 0,64                                                                                                   | - | 14,3 | 3,1                             |
| C     | 0,65                                                                                                   | - | 13,5 | 2,2                             |
| D     | 0,70                                                                                                   | - | 12,2 | 2,2                             |
| E     | 0,65                                                                                                   | - | 12,8 | 2,8                             |
| F     | 1,20                                                                                                   | - | 13,9 | 3,5                             |

TABLEAU IV : Fenêtre de transparence optique de quelques verres thiohalogénés.

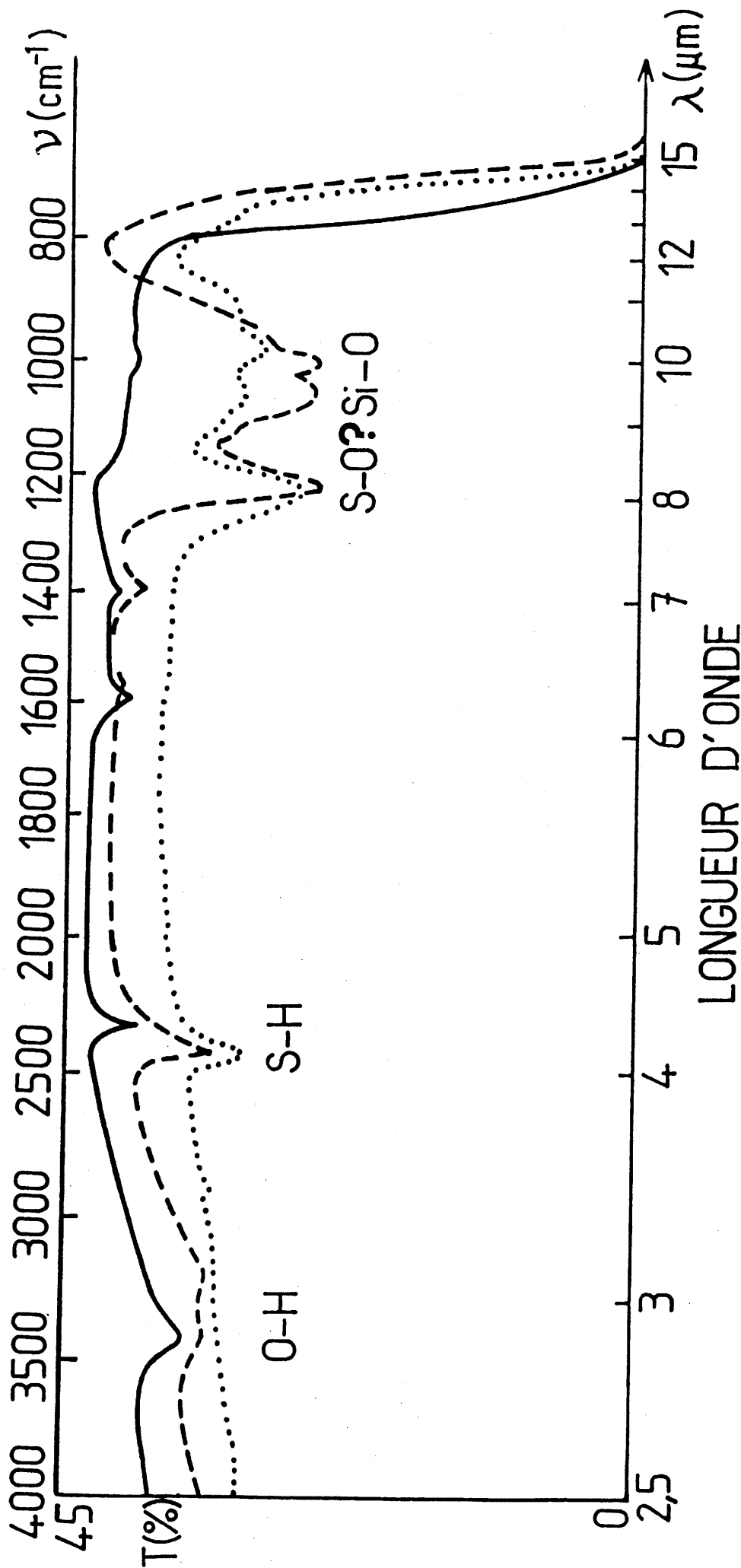


FIGURE 3 : Influence du mode de préparation sur la transparence dans le moyen IR pour les verres de compositions suivantes :

- 0,20  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  - 0,50  $\text{PbBr}_2$  - 0,30  $\text{PbI}_2$  (épuré, coulé) (B)
- ..... 0,50  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  - 0,50  $\text{PbI}_2$  (épuré, tube de silice) (A)
- 0,20  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  - 0,50  $\text{PbBr}_2$  - 0,30  $\text{PbI}_2$  (épuré, tube de silice) (B)

#### d) Calcul de l'atténuation intrinsèque dans l'infrarouge

Afin d'envisager une utilisation possible de ces verres sous forme de fibres optiques opérant dans l'infrarouge, un calcul des pertes résultant de l'absorption multiphonons a pu être effectué pour les verres (A) et (B) (Tableau II).

La méthode proposée par DEUTSH [9] permet grâce à des mesures différentielles de la transmission optique sur deux lames de verre minces à faces parallèles polies d'épaisseurs différentes de s'affranchir des pertes par réflexion. Les atténuations ont été évaluées par la relation :

$$P = \frac{10}{\Delta l} \log \frac{1}{T}$$

où P est exprimé en dB/km,  $\Delta l$  est l'épaisseur différentielle en km et T la transmission différentielle en % (Annexe C).

Les pertes intrinsèques des verres thiohalogénés (A) et (B) ont pu être comparées à celles d'autres types de verres. Sur la figure 4, sont reportés les résultats obtenus par OLSHANSKY pour  $\text{GeO}_2$  [10] et SHIBATA et al. pour les verres fluorés de zirconium ainsi que pour  $\text{GeS}_3$  [11].

Pour les courbes (a), (b) et (c), les minima de pertes théoriques et les longueurs d'ondes correspondantes ont été indiqués, ils sont calculés grâce à une estimation des pertes par diffusion [10, 11]. Cette détermination est en fait difficilement applicable à ces verres. Nous pensons pouvoir en conclure toutefois que les verres A et B possèdent des minima de pertes à des longueurs d'ondes toujours supérieures à celles des autres verres cités et notamment à celle de  $\text{GeS}_3$  (c).



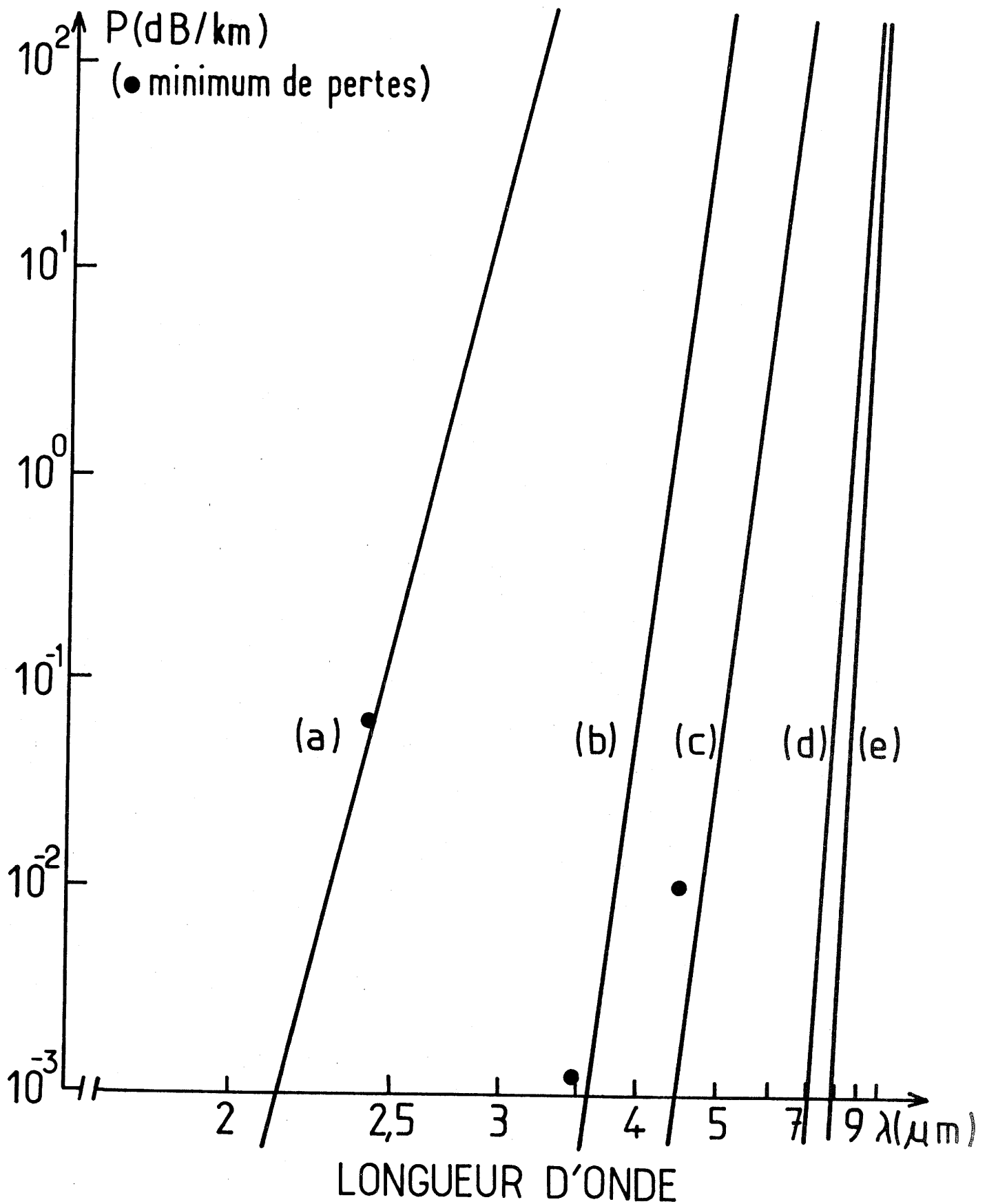


FIGURE 4 : Profil en fonction de la longueur d'onde des pertes théoriques dans l'infrarouge pour les verres :  
 (a)  $\text{GeO}_2$  ; (b)  $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{GdF}_3$  ; (c)  $\text{GeS}_3$  ;  
 (d)  $0,50\text{Sb}_2\text{S}_3 - 0,50\text{PbI}_2$  (A) ; (e)  $0,20\text{Sb}_2\text{S}_3 - 0,50\text{PbBr}_2 - 0,30\text{PbI}_2$  (B).

#### 4.1.1.6. Propriétés chimiques, mécaniques et électriques

##### a) Durabilité chimique

Les verres ne sont pas attaqués par l'eau à pH = 7. Ils sont naturellement moins stables en milieu acide HCl 1N ; cette instabilité s'accroît pour les matériaux riches en halogénures. Au bout de quinze jours, apparaît un ternissement superficiel s'accompagnant d'une faible diminution de masse.

L'altération en milieu basique NaOH 1N est plus sensible surtout pour les verres riches en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . On constate une diminution de masse très importante avec recristallisation et formation du composé  $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ .

##### b) Masse volumique

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un picnomètre. L'échantillon de verre broyé était immergé dans une solution de diéthylphthalate. Les résultats obtenus sont réunis au tableau V.

##### c) Microdureté

La dureté caractérise la résistance mécanique du verre vis-à-vis d'une charge mécanique ponctuelle. Les microduretés sont réunies au tableau VI.

Comme on pouvait le prévoir, la dureté des verres thiohalogénés diminue avec la quantité de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  par suite de la diminution de la covalence. Pour une proportion constante de sulfure, elle s'atténue également avec l'introduction d'iodures. Les verres thiohalogénés ont de fait une dureté sept fois plus faible que celle de la silice.

| Composition du verre                                                            | Masse volumique<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,25PbBr <sub>2</sub> -0,25PbI <sub>2</sub> | 4,69                                    |
| 0,40Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,15PbBr <sub>2</sub> -0,45PbI <sub>2</sub> | 4,93                                    |
| 0,40Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,45PbBr <sub>2</sub> -0,15PbI <sub>2</sub> | 5,12                                    |
| 0,30Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,40PbBr <sub>2</sub> -0,30PbI <sub>2</sub> | 5,68                                    |
| 0,30Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,50PbBr <sub>2</sub> -0,20PbI <sub>2</sub> | 5,48                                    |
| 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,30PbBr <sub>2</sub> -0,50PbI <sub>2</sub> | 5,35                                    |
| 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,50PbBr <sub>2</sub> -0,30PbI <sub>2</sub> | 5,65                                    |

Tableau V : Masses volumiques de différents verres dans le système Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbBr<sub>2</sub>-PbI<sub>2</sub>.

| Composition du verre                                                            | Microdureté<br>(Vickers) |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 0,70Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,15HgI <sub>2</sub> -0,15PbI <sub>2</sub>  | 134,0                    |
| 0,60Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,40HgBr <sub>2</sub>                       | 112,5                    |
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,25HgI <sub>2</sub> -0,25PbI <sub>2</sub>  | 97,0                     |
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,25HgBr <sub>2</sub> -0,25HgI <sub>2</sub> | 94,0                     |
| 0,50Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,50PbI <sub>2</sub>                        | 91,6                     |
| 0,40Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,60HgI <sub>2</sub>                        | 44,2                     |
| 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,50PbBr <sub>2</sub> -0,30PbI <sub>2</sub> | 112,0                    |
| 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,40PbBr <sub>2</sub> -0,40PbI <sub>2</sub> | 99,4                     |
| 0,20Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0,30PbBr <sub>2</sub> -0,50PbI <sub>2</sub> | 64,5                     |

Tableau VI : Microduretés de quelques échantillons vitreux.

#### d) Constante diélectrique

Les mesures ont été effectuées sur une lame de verre de composition  $0,50\text{Sb}_2\text{S}_3-0,50\text{PbI}_2$ , à faces parallèles et polies recouvertes de laque d'argent. Un pont de capacité a été utilisé pour une fréquence de 1 kHz entre 40 et 90°C [12].

Les résultats obtenus en fonction de la température sont donnés au tableau VII.

Ces valeurs sont très importantes ; pour un verre sodo-calcique,  $\epsilon$  varie entre 7 et 10 [12].

La faible variation de  $\epsilon$  semble montrer qu'il n'y a pas de modification sensible de la polarisabilité en-dessous de la température de transition vitreuse.

| (°C )      | 40   | 60   | 70   | 80   | 90   |
|------------|------|------|------|------|------|
| $\epsilon$ | 39,1 | 39,4 | 39,6 | 40,0 | 40,2 |

**TABLEAU VII :** Variation de la constante diélectrique du verre de composition  $0,50\text{Sb}_2\text{S}_3-0,50\text{PbI}_2$  en fonction de la température.

#### 4.1.1.7. Conclusion

Au cours de ce travail, des verres issus de quatre pseudo-ternaires  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{PbX}_2 - \text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) ont été préparés. Des matériaux vitreux de bonne qualité optique ont pu être obtenus notamment dans le système  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{PbBr}_2 - \text{PbI}_2$ . Ces verres riches en halogènes ( $\text{X/S} = 3,8$ ) présentent une fenêtre de transparence importante allant du visible ( $0,6 \mu\text{m}$ ) à l'infrarouge ( $14 \mu\text{m}$ ) contrairement aux verres sulfurés qui sont opaques en deçà de  $1 \mu\text{m}$ .

Ils possèdent aussi des longueurs d'onde de dispersion nulle élevées ( $\lambda_0 = 9 \mu\text{m}$ ) et de faibles valeurs de la pente de dispersion à cette longueur d'onde. A des pertes optiques théoriques supérieures à  $10^{-3} \text{dB/km}$  correspond une longueur d'onde minimale de  $8 \mu\text{m}$ .

L'ensemble de ces propriétés leur confère des qualités potentielles supérieures à celles des autres types de verres utilisables dans le moyen infrarouge (oxydes lourds, fluorures ou chalcogénures) qui permettent d'envisager une utilisation sous forme de fibres optiques pour l'infrarouge.

Une étude spectroscopique par absorption infrarouge est en cours afin d'expliquer le rôle joué par l'halogène dans la structure de ces verres.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [ 1] B. DUBOIS, J. PORTIER et J.J. VIDEAU, J. Optics, 15 (5)  
p. 351.
- [ 2] A. BORSNTSTEIN, N. CROITOU and E. MARON, J. non Cryst. Solids.,  
1985, 74, p. 57.
- [ 3] E.I. COOPER and C.A. ANGELL, J. Non Cryst. Solids., 1983,  
56, p. 75.
- [ 4] L. CERVINKA and A. HRUBY, J. Non Cryst. Solids., 1982,  
48, p. 231.
- [ 5] D.N. PAYNE et N.A. GAMBLING, Electron Lett., 1975, 11,  
p. 176.
- [ 6] S.H. WEMPLE, J. Chem. Physics, 1977, 67 (5), p. 2151.
- [ 7] S.H. WEMPLE, Applied Optics, 1979, 18 (1), p. 31.
- [ 8] K. NASSAU, SPIE, Advances in infrared Fibers II, 1982,  
320, p. 43.
- [ 9] J.F. DEUTSH, J. Phys. Chem. Solids, 1973, 34, p. 2091.
- [10] R.O. OLSHANSKY et G.W. SCHERER, Proc. 5th Ecoc. and 2nd 100C,  
Amsterdam, The Netherlands, 1979, 12-5-1.
- [11] S. SHIBATA et al. Electron. Letter, 1981, 17, p. 21, 776.
- [12] H. SCHOLZE, "Le Verre", Deuxième édition, Paris, Institut  
du Verre, 1980, p. 264.

**4.1.2. Approche structurale par spectroscopie**  
**d'absorption infrarouge de verres**  
**thiohalogénés d'antimoine**

## R E S U M E

-----

L'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge de verres des systèmes  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbBr}_3\text{-SbI}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbBr}_2\text{-PbI}_2$  a permis de proposer un modèle structural. Ces verres sont constitués d'entités pyramidales  $\text{SbS}_3$  plus ou moins polymérisées, interconnectées par des groupements thiohalogénés soit d'antimoine, soit de plomb.

Une corrélation entre structure et propriétés optiques est proposée dans le cas des verres du système  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbBr}_2\text{-PbI}_2$ .



#### 4.1.2.1. Introduction

Nous avons mis en évidence plusieurs domaines vitreux dans les systèmes  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-HgX}_2\text{-PbX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). Les verres obtenus, notamment dans le système  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbBr}_2\text{-PbI}_2$  possèdent des caractéristiques optiques (fenêtre de transparence, dispersion d'indice, pertes optiques théoriques) intéressantes pour la transmission dans l'infrarouge jusqu'à 14  $\mu\text{m}$  environ [1].

Il était tentant de corrélérer les performances optiques de ces verres à leur structure vitreuse. Dans ce but, nous avons étudié par spectroscopie d'absorption infrarouge les verres issus des systèmes  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbBr}_3\text{-SbI}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbBr}_2\text{-PbI}_2$ . Pour mener à bien ce travail, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Turyanitsa et Koperless portant sur les verres issus des ternaires  $\text{Sb} - \text{X} - \text{S}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) [2, 3].

#### 4.1.2.2. Préparation et domaines vitreux

Les verres ont été obtenus par fusion des mélanges de sulfures et d'halogénures préalablement dégazés dans des tubes scellés sous vide puis refroidis par jet d'air comme décrit précédemment [1]. Les domaines vitreux des systèmes  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbBr}_3\text{-SbI}_3$  (I) et  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbBr}_2\text{-PbI}_2$  (II) sont représentés sur la figure 1.

On notera que les composés  $\text{SbSBr}$  et  $\text{SbSI}$  n'ont pas pu être vitrifiés.

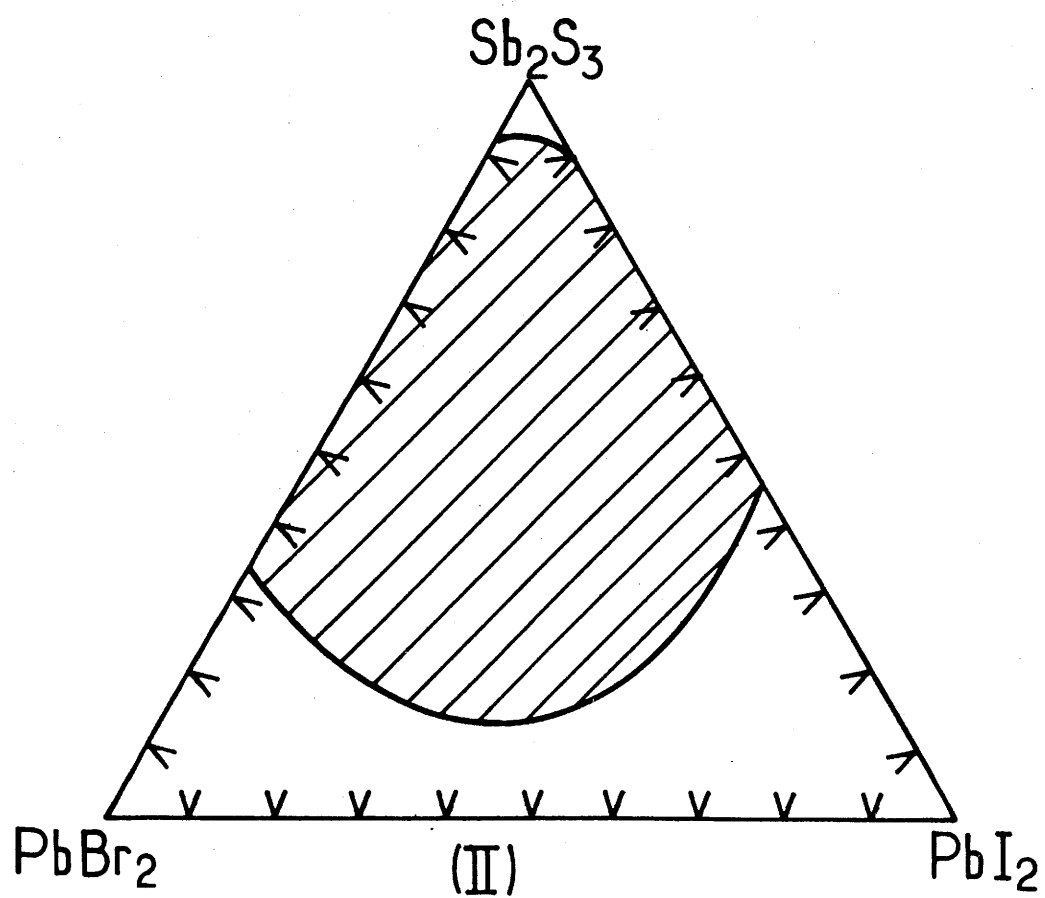
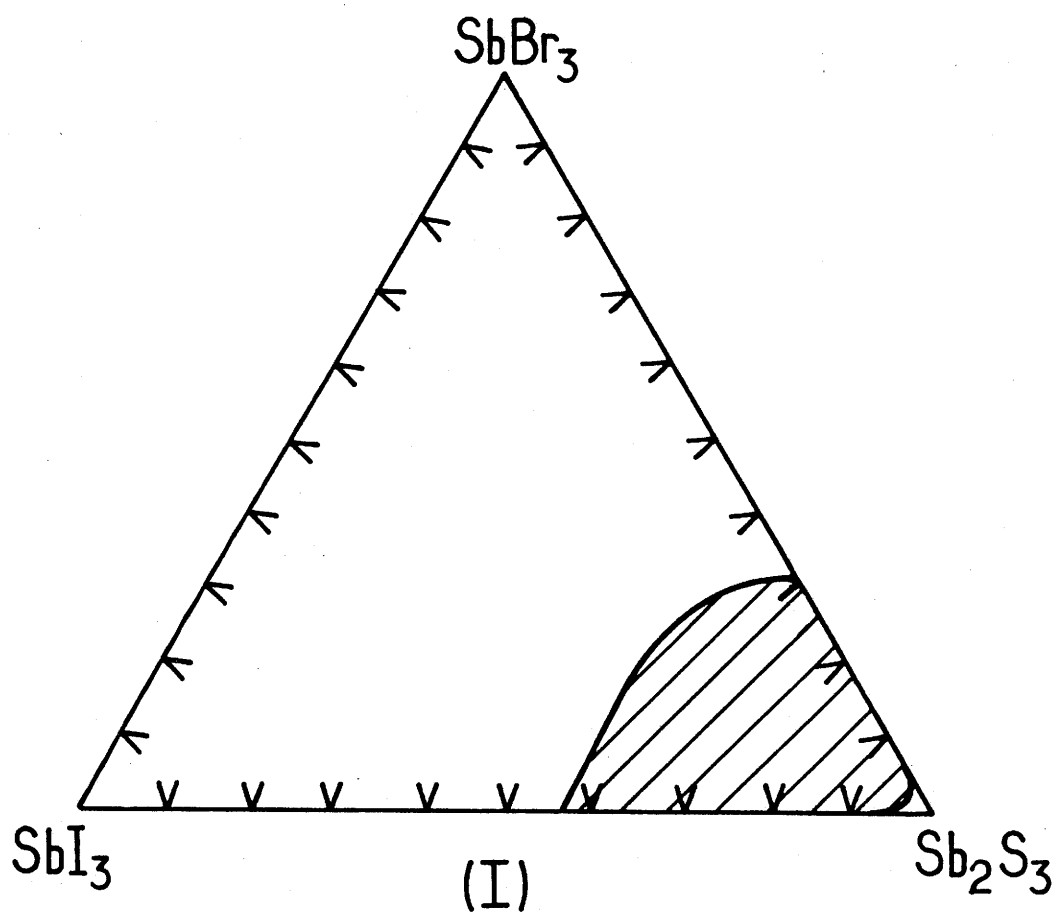


Figure 1 : Domaines vitreux dans les systèmes  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{SbBr}_2$ - $\text{SbI}_3$  (I)  
et  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{PbBr}_2$ - $\text{PbI}_2$  (II)

#### 4.1.2.3. Etude par spectroscopie d'absorption IR et diffusion Raman

Les spectres IR ont été obtenus entre 50 et 500  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre interférométrique à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en milar BRUCKER FTIR 113V. Les échantillons étaient des pastilles contenant en masse 95 % de polyéthylène et 5 % de verre.

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre JOBIN - YVON RAMONOR HG25 double monochromateur pour une excitation à 676,4 nm et une puissance de 100 mW ; l'échantillon se présentant sous forme d'un bloc de verre possédant deux faces contiguës perpendiculaires parfaitement polies. Les échantillons vitreux choisis pour cette étude possèdent les compositions suivantes :

- Système ( I)     $(1 - w)\text{Sb}_2\text{S}_3 + w \text{SbX}_3$  (X = Br ou I)  
                     $0,7 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 0,3 [x \text{SbBr}_3 + (1-x)\text{SbI}_3]$
- Système (II)     $y \text{Sb}_2\text{S}_3 + (1-y) (0,5 \text{PbBr}_2 + 0,5 \text{PbI}_2)$   
                     $0,4 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 0,6 [z \text{PbBr}_2 + (1-z) \text{PbI}_2]$

## a) Système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbBr}_3\text{-SbI}_3$ (I)

### a.1. Attribution

Les spectres d'absorption IR relatifs aux compositions :  $(1 - w) \text{Sb}_2\text{S}_3 + w \text{SbBr}_3$  (a, b et c) et  $(1 - w) \text{Sb}_2\text{S}_3 + w \text{SbI}_3$  (d, e et f) d'une part,  $0,7 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 0,3 [y \text{SbBr}_3 + (1 - y) \text{SbI}_3]$  d'autre part, sont respectivement regroupés sur les figures 2 et 3. Une comparaison avec les spectres des composés  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbI}_3$  [4, 5] et  $\text{SbSI}$  [6] cristallisés et  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  vitreux [7] représentés à la figure 4 a permis d'avancer les attributions présentées au tableau I.

### a.2. Interprétation et discussion

L'éclatement de la large bande relative aux vibrations Sb-S et l'existence de liaisons Sb-X montrent une modification de l'environnement pyramidal de l'antimoine observé dans  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  vitreux [8].

Pour les verres thiobromés, la présence simultanée des bandes à 330, 240, 195 et  $145 \text{ cm}^{-1}$  montre la formation d'entités  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Br}_4$  comme dans  $\text{SbSBr}$  [9]. Celles-ci en nombre suffisamment important, pourraient être à l'origine d'un début de recristallisation comme le montre l'affinement des bandes à 330, 280 et  $240 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre c.

En revanche, pour les verres thioiodés, l'éclatement du massif à  $280 \text{ cm}^{-1}$  s'accompagne d'un élargissement important. De plus, la présence simultanée de deux types de déformations  $\angle \text{S-Sb-S}$  provenant des pyramides  $\text{SbS}_3$  comme dans

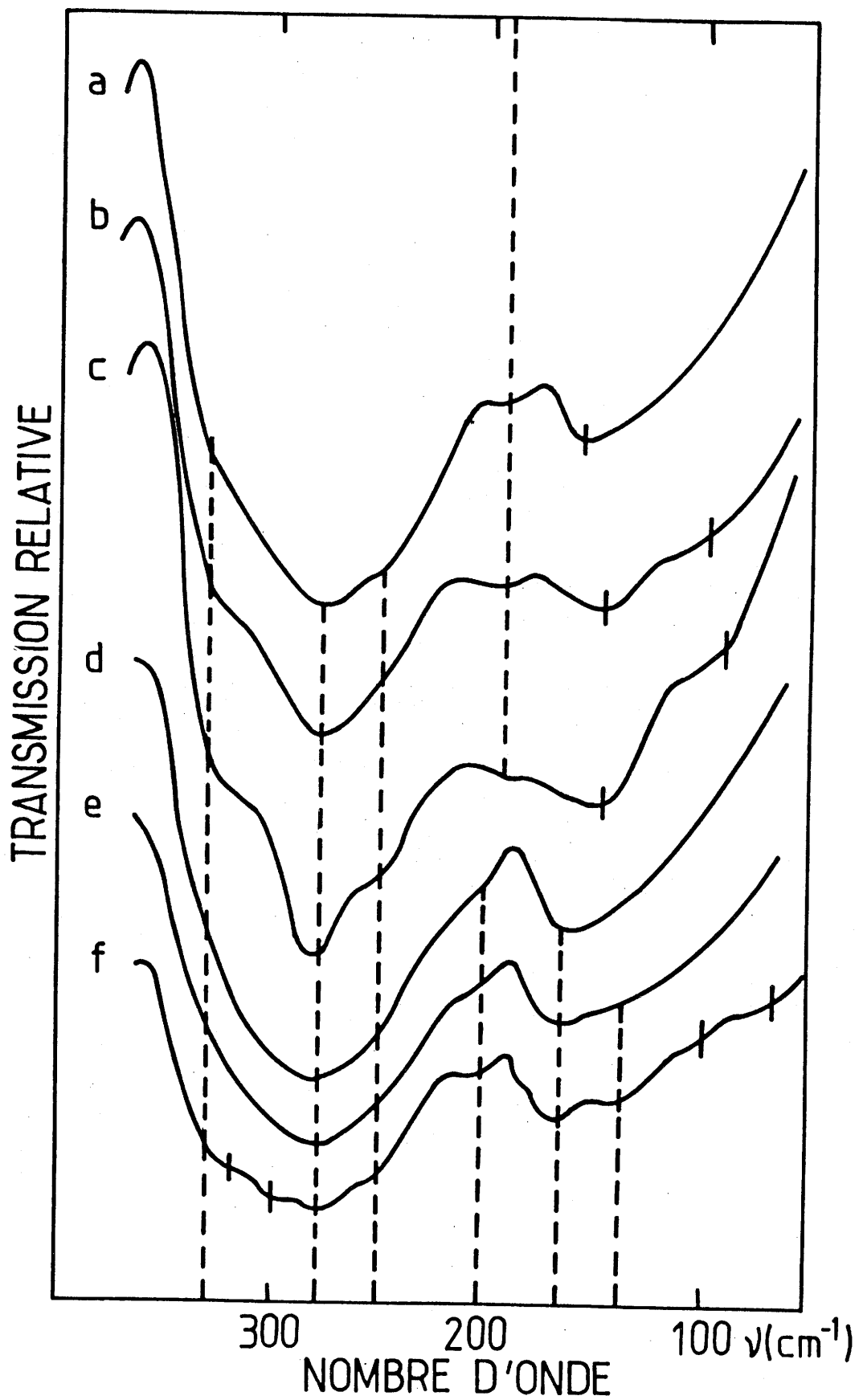
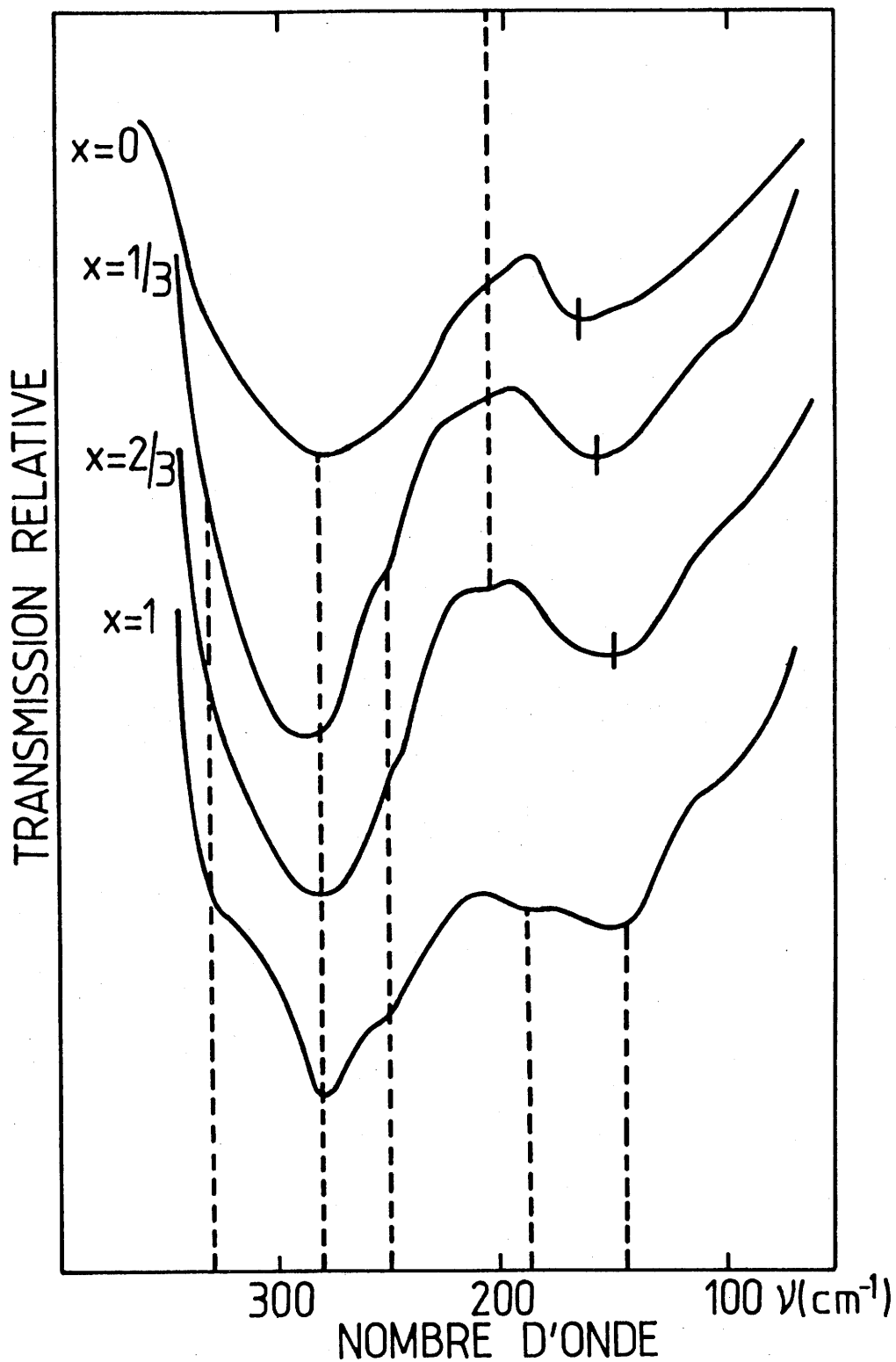


Figure 2 : Spectres d'absorption infrarouge des verres de compositions  $(1 - w) \text{Sb}_2\text{S}_3 + w \text{SbX}_3$

X = Br :  $w = 0,1$  (a),  $w = 0,2$  (b),  $w = 0,3$  (c)

X = I :  $w = 0,2$  (d),  $w = 0,3$  (e),  $w = 0,4$  (f)



**Figure 3 :** Spectres d'absorption infrarouge des verres de compositions :  $0,7 \text{ Sb}_2\text{S}_3 + 0,3 [x \text{ SbBr}_3 + (1 - x) \text{ SbI}_3]$

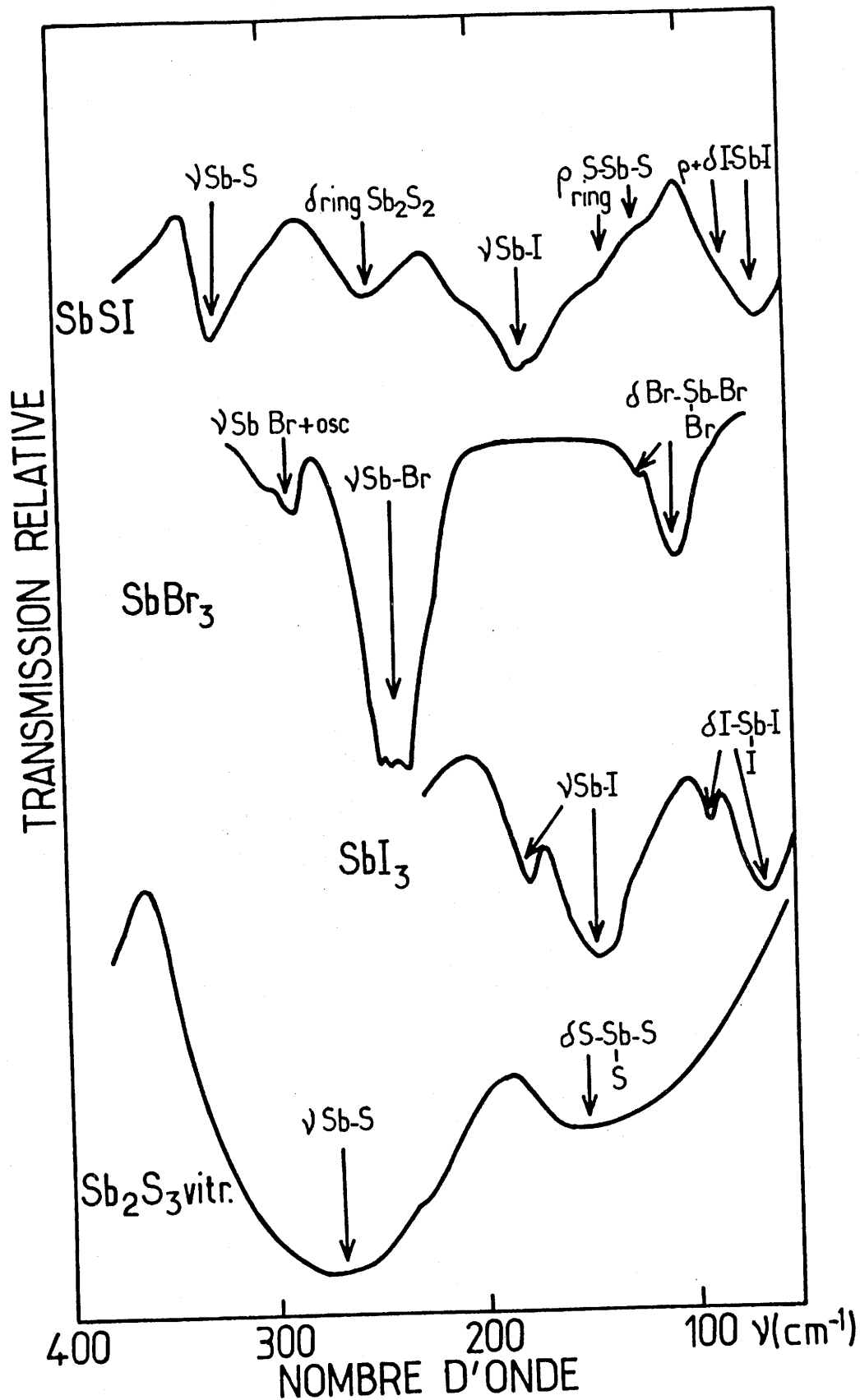


Figure 4 : Spectres d'absorption infrarouge de  $\text{SbI}_3$  [4,5],  $\text{SbSI}$  [6] et  $\text{SbBr}_3$  [4,5] cristallisés et de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  vitreux [7]

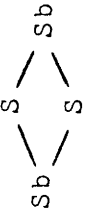
| (1 - w) Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + w SbX <sub>3</sub> |                |                |                |                |                   |       |         |         |       | 0,7Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +0,3[x SbBr <sub>3</sub> +(1-x)SbI <sub>3</sub> ]                                         |  |  |  |  | Attribution |
|-------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|-------|---------|---------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|-------------|
| X = Br                                                      |                |                |                |                | X = I             |       |         |         |       |                                                                                                                             |  |  |  |  |             |
| w = 0,1<br>(a)                                              | w = 0,2<br>(b) | w = 0,3<br>(c) | w = 0,2<br>(d) | w = 0,3<br>(e) | w = 0,4<br>(f)    | x = 0 | x = 1/3 | x = 2/3 | x = 1 |                                                                                                                             |  |  |  |  |             |
| 330                                                         | 330            | 330            |                |                | 330<br>320<br>300 | 340   | 330     | 330     | 330   | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- élongation<br>Sb-S                                                                     |  |  |  |  |             |
| 280                                                         | 280            | 280            | 280            | 280            | 275               | 280   | 280     | 280     | 280   | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- déformation<br> |  |  |  |  |             |
| 240                                                         | 240            | 240            |                | 240            | 245               |       | 250     | 250     | 250   | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- élongation<br>Sb-X                                                                               |  |  |  |  |             |
| 195                                                         | 195            |                |                | 200            | 200               | 205   | 205     | 200     | 190   | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- déformation<br>S-Sb-S                                                                            |  |  |  |  |             |
| 160                                                         |                | 185            | 160            | 160            | 160               | 160   |         | 150     | 140   | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- déformation<br>X-Sb-X                                                                            |  |  |  |  |             |
|                                                             | 145            | 145            |                | 140            | 140               |       | 100     | 100     | 90    | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- déformation<br>X-Sb-X                                                                            |  |  |  |  |             |
|                                                             | 100            |                |                |                | 100               |       |         |         |       | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- déformation<br>X-Sb-X                                                                            |  |  |  |  |             |
|                                                             |                | 90             |                |                | 90                |       |         |         |       | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- déformation<br>X-Sb-X                                                                            |  |  |  |  |             |
|                                                             |                |                |                |                | 70                |       |         |         |       | )<br>)<br>)<br>)<br>)<br>- déformation<br>X-Sb-X                                                                            |  |  |  |  |             |

TABLEAU I : Attribution des fréquences d'absorption des spectres infrarouge relatifs aux verres de compositions  $(1 - w) \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{SbX}_3$  ( $X = \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ) et  $0,7 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 0,3 [x \text{SbBr}_3 + (1 - x) \text{SbI}_3]$



$\text{Sb}_2\text{S}_3$  vitreux ( $160 \text{ cm}^{-1}$ ) d'une part, et de groupements thioiodés d'antimoine plus complexes à fréquence plus basse ( $140 \text{ cm}^{-1}$ ) semblerait indiquer que les ions  $\text{I}^-$  se distribuent dans le réseau de façon aléatoire, amplifiant ainsi le désordre structural.

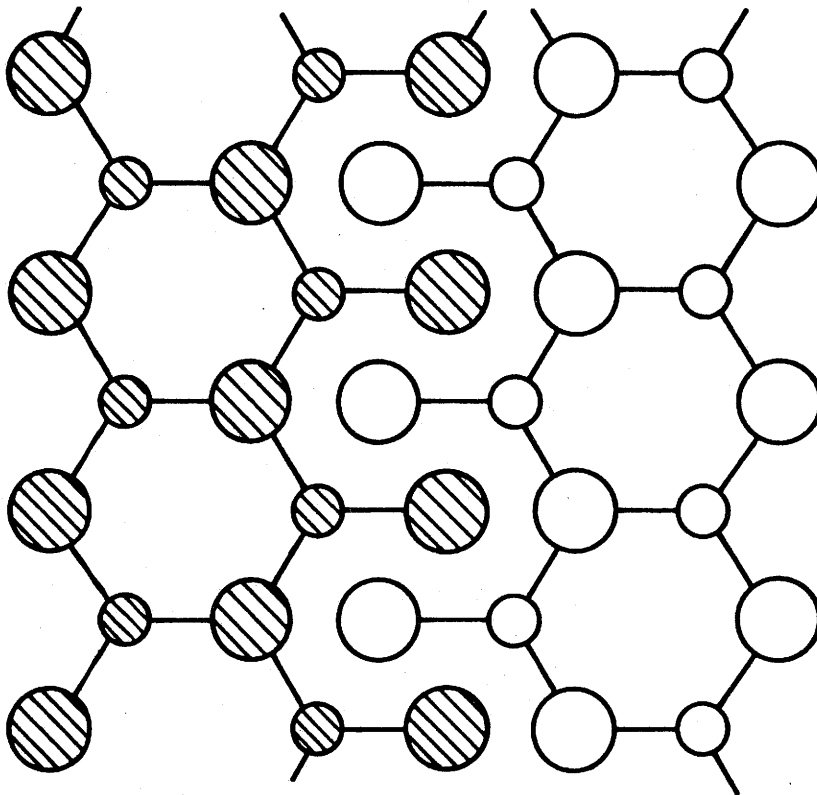
Les spectres obtenus pour les verres thioiodobromés d'antimoine sont intermédiaires entre ceux de verres thioiodés et ceux de verres thiobromés.

On peut donc conclure que ces verres sont essentiellement constitués de groupements  $\text{SbS}_3$  polymérisés analogues à ceux rencontrés dans  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (figure 5). Le brome entraîne la formation de groupements ( $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Br}_4$ ) qui s'insèrent entre les groupements sulfurés. Par contre, les ions  $\text{I}^-$  sont distribués de façon aléatoire.

## b) Système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbBr}_2\text{-PbI}_2$ (II)

### b.1. Attribution

Les spectres d'absorption IR relatifs aux compositions  $y \text{ Sb}_2\text{S}_3 + (1 - y)(0,5 \text{ PbBr}_2 + 0,5 \text{ PbI}_2)$  et  $0,4 \text{ Sb}_2\text{S}_3 + 0,6 [z \text{ PbBr}_2 + (1 - z) \text{ PbI}_2]$  sont respectivement regroupés sur les figures 6 et 7. Par analogie avec les spectres de verres issus des systèmes thiohalogénés d'antimoine et par comparaison avec ceux des composés cristallisés  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{Pb}_5\text{I}_6\text{S}_2$  et  $\text{PbS}$  [10] (figure 8) nous avons pu assigner différentes bandes d'absorption dont les attributions sont indiquées sur ces mêmes figures.



**Figure 5 :** Schématisation des doubles chaînes  $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$  de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristallisé

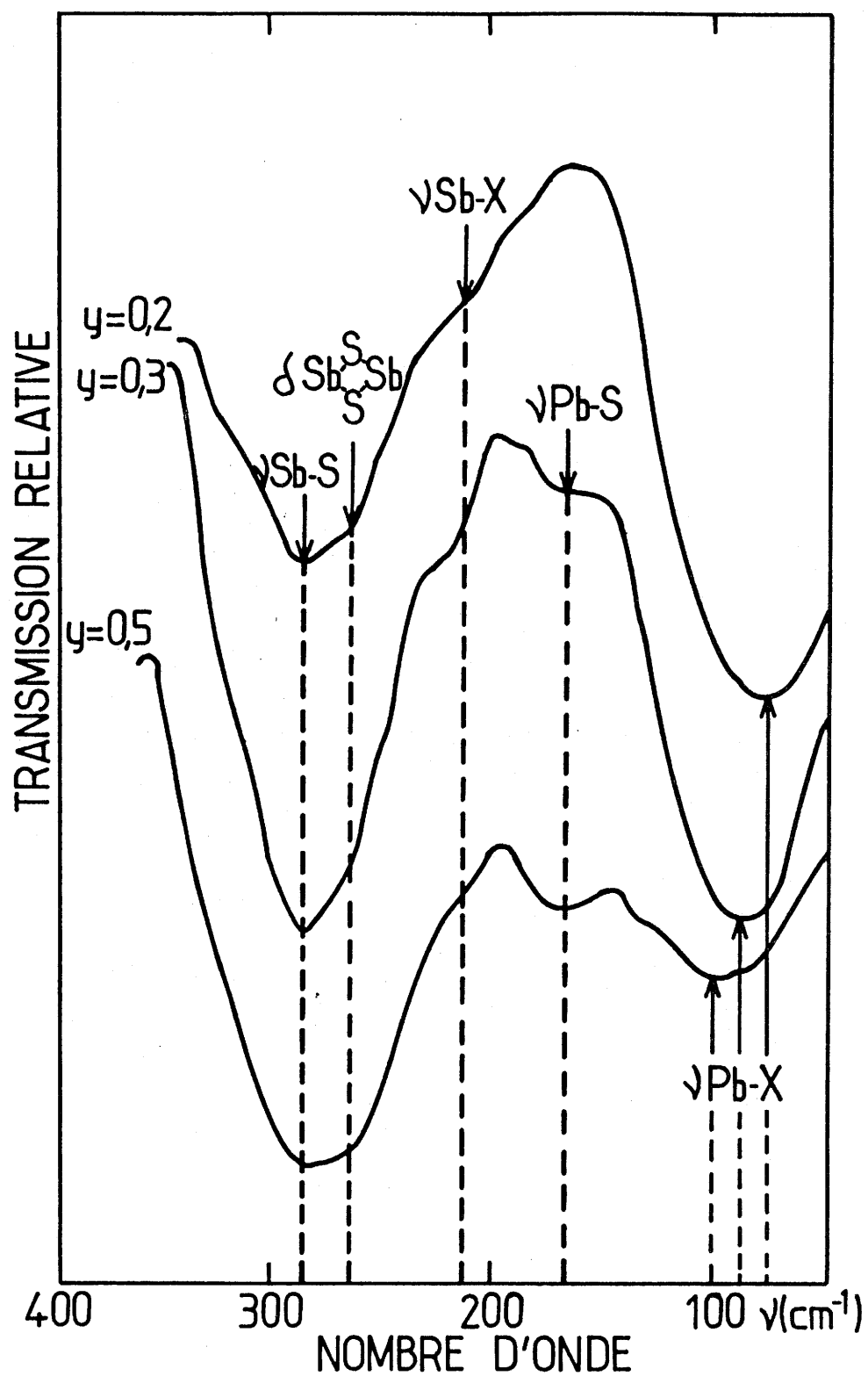


Figure 6 : Spectres d'absorption IR des verres de compositions  
 $y \text{ Sb}_2\text{S}_3 + (1 - y) (0,5 \text{ PbBr}_2 + 0,5 \text{ PbI}_2)$

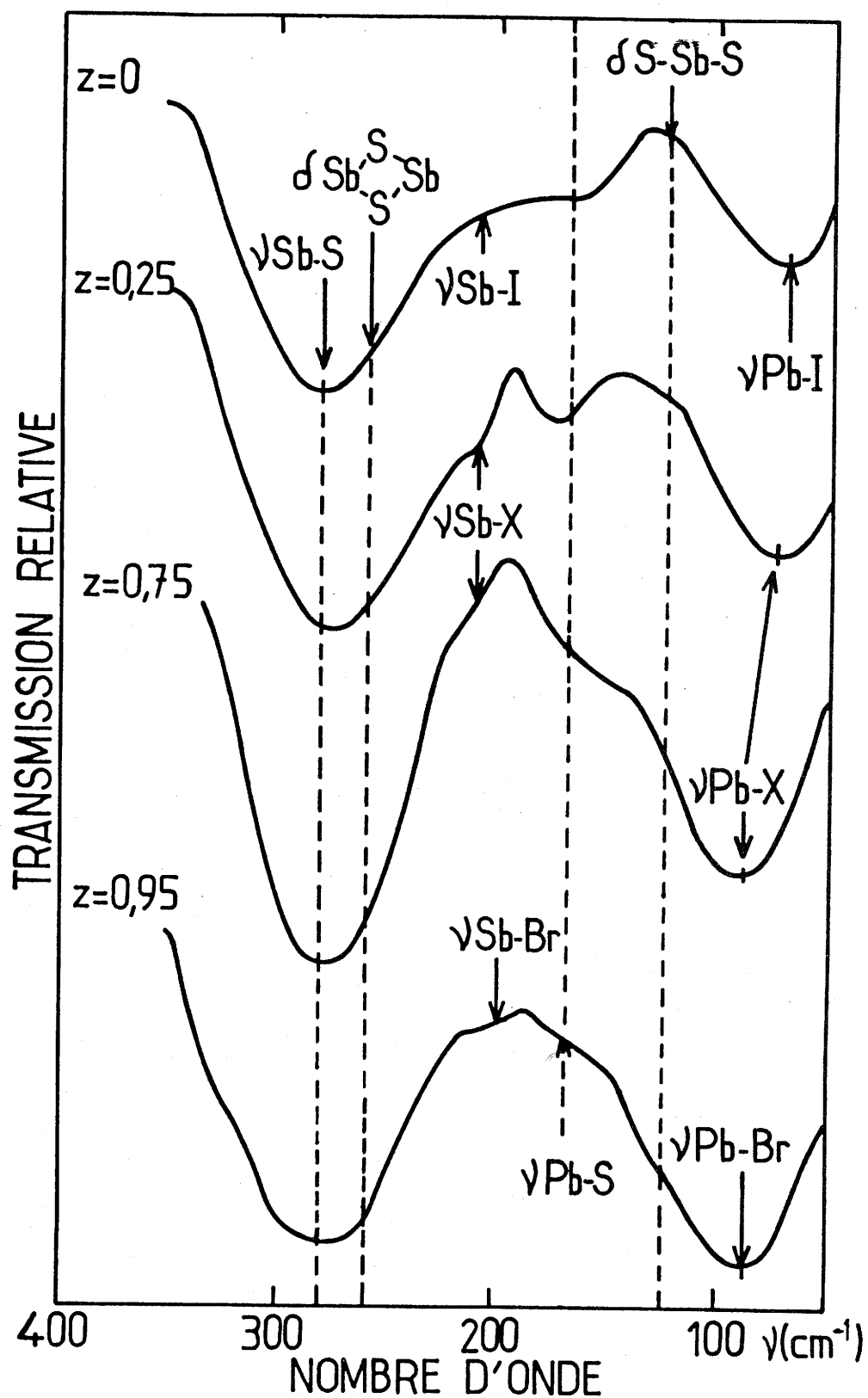
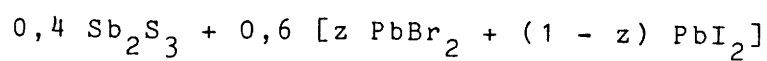


Figure 7 : Spectres d'absorption IR des verres de compositions



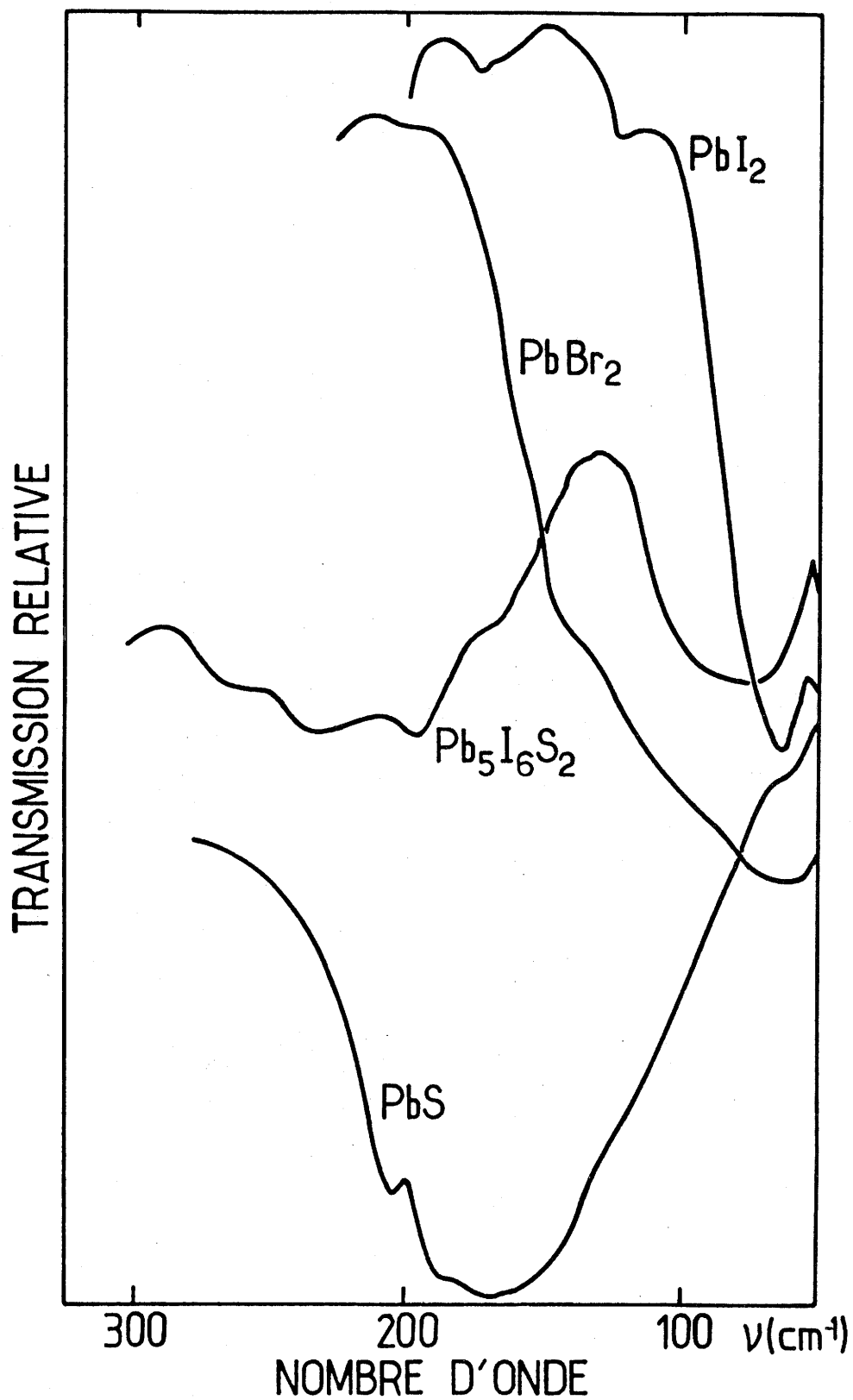


Figure 8 : Spectres d'absorption IR des composés cristallisés

$\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbS}$  et  $\text{Pb}_5\text{I}_6\text{S}_2$

## b. 2. Interprétation et discussion

Les spectres infrarouge des verres de rapport atomique Br/I = 1 et pauvres en sulfure d'antimoine ( $y = 0,2$ , figure 6) montrent un environnement essentiellement halogéné pour le plomb (bande à  $75\text{ cm}^{-1}$ ) et sulfuré pour l'antimoine (bande à  $280\text{ cm}^{-1}$ ). Ces groupements présentent une haute symétrie comme l'indiquent les spectres de diffusion Raman (bandes polarisées à  $100$  et  $330\text{ cm}^{-1}$ , figure 9). Lorsque le taux de sulfure d'antimoine augmente ( $y > 0,2$ ), on observe une augmentation du nombre de pyramides  $\text{SbS}_3$  en présence de liaisons Sb-X et une modification de l'environnement du plomb. L'apparition de vibrations Pb-S liée simultanément au déplacement et à l'élargissement de la bande  $\nu\text{Pb-X}$  semble indiquer que le plomb aurait tendance à s'insérer dans des polyèdres thiohalogénés de plus en plus soufrés et de basse symétrie.

Lorsque le taux en antimoine est constant (figure 7), on note la présence simultanée de pyramides thioantimonées, de liaisons Sb-I, Pb-S et Pb-I. Le remplacement des ions  $\text{I}^-$  par les ions  $\text{Br}^-$  entraîne une augmentation du nombre de liaisons Pb-X et corrélativement une diminution de celui des liaisons Sb-X. Contrairement aux verres pauvres en antimoine, on observe des vibrations  $\delta\text{Sb} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{Sb}$  ( $260\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\int\text{S-Sb-S}$  ( $130\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristiques de groupements  $(\text{Sb} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{Sb})^{2-}$ .

Les verres thiohalogénés de plomb et d'antimoine seraient donc formés de groupements pyramidaux  $\text{SbS}_3$  polymérisés. Cette polymérisation serait rompue par l'introduction d'ions  $\text{I}^-$

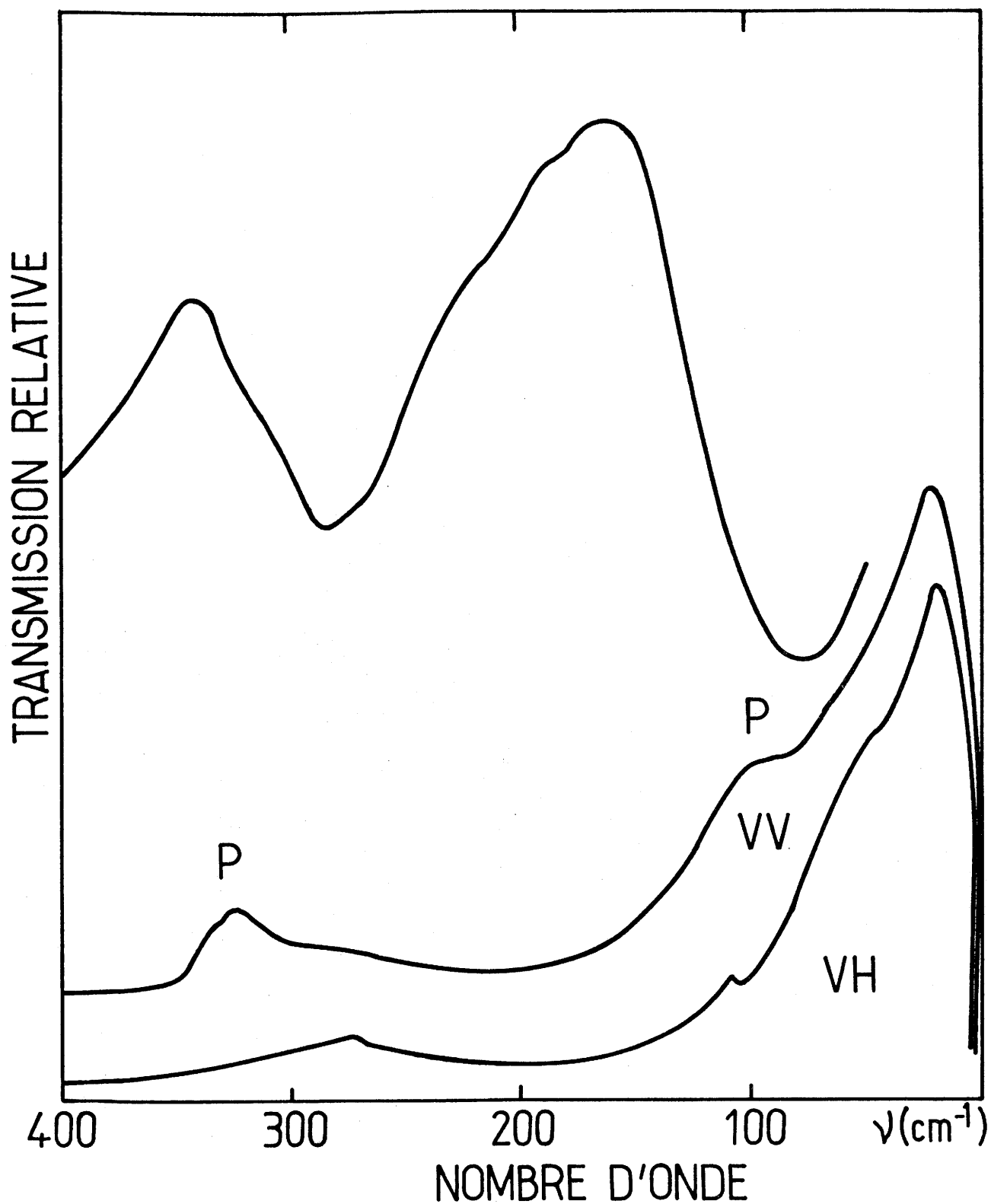


Figure 9 : Spectres d'absorption IR et de diffusion Raman  
pour le verre de composition  $0,2 \text{ Sb}_2\text{S}_3 - 0,4 \text{ PbBr}_2 -$   
 $0,4 \text{ PbI}_2$  (P = bande polarisée)

brisant aléatoirement les liaisons Sb-S-Sb. Les sites thioiodés ainsi formés seraient occupés par  $\text{Pb}^{2+}$ . Au contraire, les ions  $\text{Br}^-$  entraînent la formation de groupement  $(\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Br}_4)_n^{2-}$ .

#### 4.1.2.4. Conclusion

L'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge des verres thiohalogénés d'antimoine d'une part, d'antimoine et de plomb d'autre part, met en évidence le rôle différent des deux halogènes. Les ions  $\text{I}^-$ , rompant l'enchaînement des liaisons Sb-S-Sb, créent aléatoirement des sites thioiodés disponibles pour les ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Par contre, les ions bromés se localisent autour de l'antimoine pour former des groupements  $(\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Br}_4)^{2-}$  entre lesquels les ions  $\text{Pb}^{2+}$  sont localisés, leur environnement étant alors majoritairement bromé.

On peut en conclure que la coupure infrarouge de ces verres (cut-off) sera due aux vibrations Sb-S [1].

En effet, même lorsque la quantité d'halogénure de plomb est importante, on observe encore des liaisons Sb-S. Ce résultat s'explique par le fait que l'ion  $\text{S}^{2-}$  présente un caractère basique plus marqué que ceux des ions  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ . Il a donc tendance à se lier au cation le plus acide,  $\text{Sb}^{3+}$ .



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] B. TSOBGNY, J.J. VIDEAU, J. PORTIER, B. TANGUY et  
P. HAGENMULLER. J. Sol. Stat. Chem. (à paraître).
- [2] I.D. TURYANITSA and B.M. KOPERLESS. Izr. Akad Nank, SSSR  
Neorg. Mat 9 (1973) 851.
- [3] I.D. TURYANITSA and B.M. KOPERLESS. Izr. Akad Nank, SSSR  
Neorg. Mat 9 (1973) 707.
- [4] E. CHEMOUNI, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2317 (1971).
- [5] T.R. MANLEY and D.A. WILLIAMS, Spectro. Chem. Acta 21,  
1773 (1965).
- [6] H.W. SUN, B. TANGUY, J.M. REAU, J.J. VIDEAU and J. PORTIER,  
J. Non Cryst. Solids 99, 229 (1988).
- [7] V.S. GERASIMENKO, V.P. ZAKHAROV, I.M. MIGOLINETS,  
M.Y. SICHKA and I.F. KOPINETS, Ukr. Fiz. Zhur 20 (11),  
1959 (1975).
- [8] L. CERVINKA and H. RUBY, J. Non. Cryst. Solids, 48, 231  
(1982).
- [9] G.D. CHRISTOFFERSON and J.D. Mc CULLOUGH, Acta Cryst. 12,  
14 (1959).
- [10] B. TSOBGNY, J.J. VIDEAU, B. TANGUY et J. PORTIER, Comptes  
Rendus Ac. Sci. Paris (à paraître).

La transparence dans l'infrarouge des verres thiohalogénés à base de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  était limitée en raison de la vibration du groupement ( $\text{SbS}_3$ ). Nous avons choisi de remplacer le sulfure d'antimoine par un autre sulfure plus ionique, dont le cation est plus lourd et de degré d'oxydation inférieur à 3 afin de repousser la limite de transparence vers le lointain infrarouge.

Nous allons étudier de nouveaux verres thiohalogénés dans le pseudo-ternaire  $\text{PbS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$ .



A paraître dans C.R. Acad. Sci., Paris.

4.2. Nouveaux verres thiohalogénés à base de sulfure,  
de bromure et d'iodure de plomb

## R E S U M E

---

Des verres issus du système  $\text{PbS} - \text{PbI}_2 - \text{PbBr}_2$  ont été préparés par hypertrempe. Le domaine vitreux a été déterminé. Les matériaux obtenus ont été étudiés par spectroscopie infrarouge.

#### 4.2.1. Introduction

La mise en oeuvre de matériaux vitreux transparents dans le moyen infrarouge fait l'objet de nombreuses recherches en raison en particulier de l'intérêt pratique que présenteraient de tels matériaux (microchirurgie utilisant le laser à  $\text{CO}_2$  par exemple). Trois conditions doivent être réunies :

- 1) pertes optiques réduites permettant de transmettre des puissances suffisantes
- 2) vitrification aisée autorisant la préparation de préformes de taille importante pour la préparation de fibres
- 3) durabilité chimique notamment vis-à-vis des solutions aqueuses afin d'éviter les pertes par absorption entraînées par les vibrations O-H.

Les verres chalcogénés ont fait l'objet d'études nombreuses. S'ils répondent aux conditions 2 et 3, ils présentent, en revanche, des atténuations importantes dues probablement à des transitions électroniques [1].

Les verres halogénés ont des caractéristiques intéressantes. Les verres fluorés, par exemple, possèdent une transparence supérieure à celle des verres silicatés [2]. Leur utilisation est cependant limitée à  $3\text{ }\mu\text{m}$  en raison de la masse trop faible de l'ion halogène qui entraîne des absorptions dues à des vibrations cation-fluor situées à des fréquences relativement élevées. Les verriers ont donc envisagé des verres chlorés, bromés ou iodés. On peut citer les verres à base de chlorure de zinc [3] ou de chlorure de bismuth [4]. Ces matériaux

répondent aux critères 1 et 2 mais malheureusement pas au critère 3. En raison de leur hygroscopicité, ils n'ont pas connu de développement industriel.

#### 4.2.2. Choix des matériaux

Des verres formés de bromures ou d'iodures d'éléments lourds constitueraient des matériaux de choix. Ceux de degrés d'oxydations égaux ou supérieurs à trois sont pratiquement tous hygroscopiques et doivent donc être éliminés. Nous avons choisi parmi les autres, le bromure et l'iodure de plomb. Dans une publication précédente, nous avons proposé un critère de prévision de la formation vitreuse [5]. Son application au cas du bromure, de l'iodure ou du bromiodure de plomb montre que leur vitesse critique de trempe est élevée. Nos recherches se sont donc dirigées vers des thiohalogénures. Il est bien connu, en effet, que des verres contenant à la fois des ions halogène et chalcogène possèdent une bonne stabilité [6]. Ce choix nous a amené ainsi à préparer des verres à la fois transparents dans le visible et l'infrarouge à base de sulfure d'antimoine et de bromure et d'iodure de plomb [7]. Il était tentant de remplacer le sulfure d'antimoine par le sulfure de plomb. En effet, l'abaissement du degré d'oxydation de trois à deux, en renforçant le caractère ionique de la liaison, devait repousser la coupure infrarouge vers les longueurs d'onde élevées, d'autant que le plomb est plus lourd que l'antimoine.

#### 4.2.3. Préparation

Le sulfure et le bromure de plomb étaient des produits commerciaux (respectivement Alpha Ventron 99,9 % et Aldrich 99 %). L'iodure de plomb a été précipité d'une solution de nitrate additionnée d'iodure de potassium puis séché. Après dégazage, les mélanges ont été portés à fusion sous atmosphère d'argon dans un creuset de graphite puis trempés à des vitesses comprises entre  $10^{+2}$  à  $10^{+6} \text{ } ^\circ\text{C.s}^{-1}$  (Annexe A).

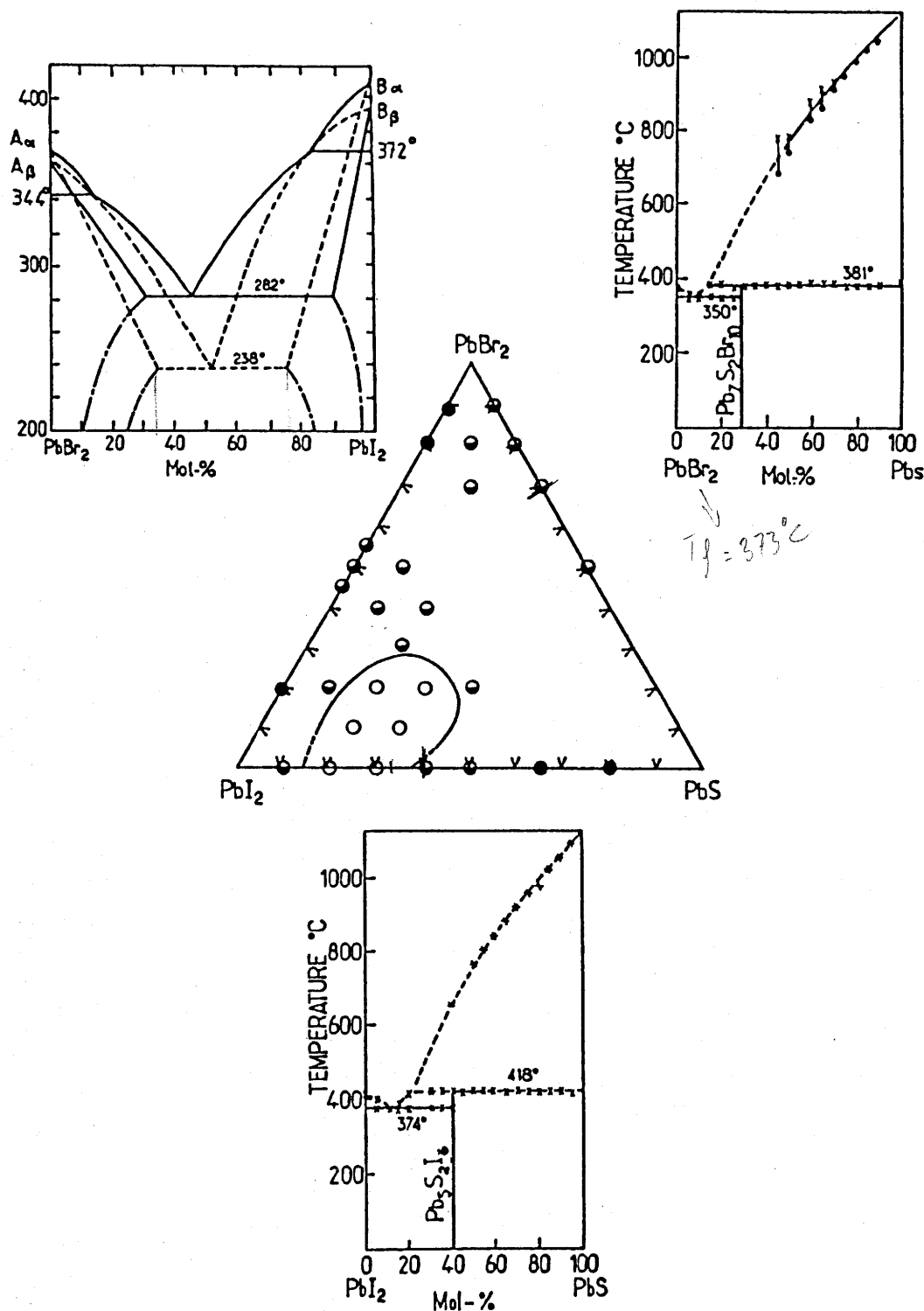
#### 4.2.4. Domaine vitreux

Celui-ci apparaît sur la figure 1 sur laquelle sont également représentés les diagrammes d'équilibre des binaires correspondants [8, 9].

Les verres ont été obtenus pour des mélanges riches en iodure de plomb. Ils se présentent sous forme de lamelles transparentes de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de couleur rouge sombre. Leurs températures de recristallisation est située entre 95 et  $108^\circ\text{C}$ . Les températures de transition vitreuse n'ont pu être détectées que pour des verres thiohalogénés mixtes ( $T_g \approx 98^\circ\text{C}$ ,  $T_c \approx 108^\circ\text{C}$ ).

L'obtention de vitrocéramiques dans le système  $\text{PbI}_2 - \text{PbBr}_2$  montre que la vitesse critique de trempe de tels verres est supérieure à  $10^{+6} \text{ } ^\circ\text{C.s}^{-1}$ .

Il peut paraître étonnant que des verres se forment entre le sulfure de plomb dont la température de fusion est élevée ( $T_{\text{fusion}} = 1114^\circ\text{C}$ ) et les mélanges d'halogénures correspon-



**Figure 1 :** Domaine vitreux dans le diagramme  $\text{PbS}$  -  $\text{PbI}_2$  -  $\text{PbBr}_2$ .  
 Les cercles clairs correspondent à des verres, les noirs à des cristaux et les mixtes à des vitrocéramiques. Diagrammes d'équilibre  $\text{PbI}_2$  -  $\text{PbBr}_2$  [8],  $\text{PbS}$  -  $\text{PbI}_2$  [9] et  $\text{PbS}$  -  $\text{PbBr}_2$ .



dants dont le liquidus évolue entre, 238 à 402°C au maximum .  
Ce comportement trouve son explication dans les diagrammes d'équilibres  $\text{PbS} - \text{PbX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). Dans les deux systèmes on observe, en effet, des eutectiques profonds à 350°C et 374°C respectivement. C'est pour des compositions voisines de l'eutectique relatif à l'iodure que se forment généralement les verres. Pour les mélanges riches en bromure, nous n'avons obtenu que des vitrocéramiques en raison de la diminution de la viscosité des fontes quand on passe de l'iodure au bromure.

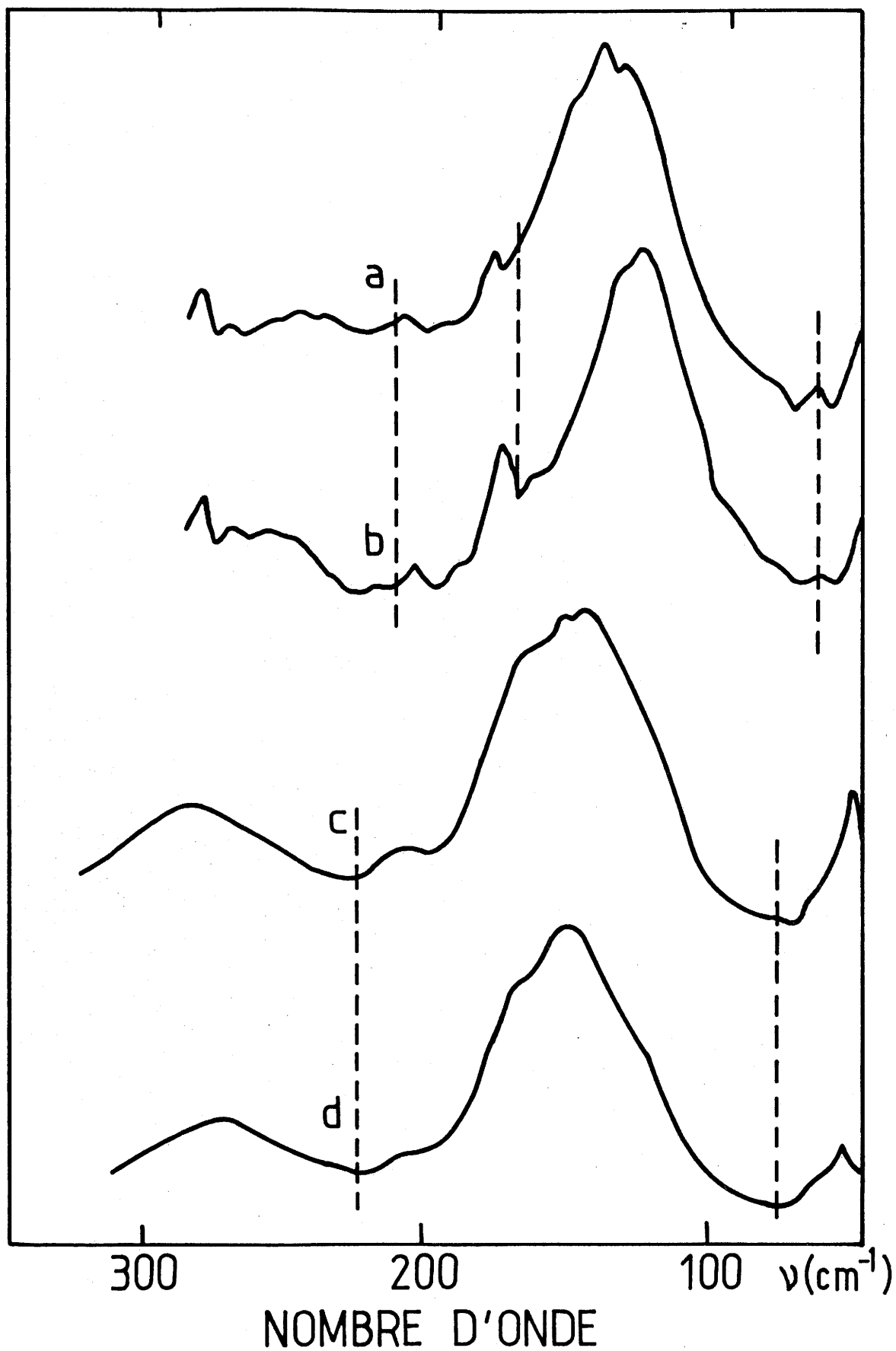
#### 4.2.5. Etude par spectroscopie infrarouge

Elle a été menée entre 50 et 500  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge équipé d'un interféromètre à transformée de Fourier (Bruker FTIR 113V) sur des pastilles contenant 95 % en masse de polyéthylène et 5 % de verre.

Les spectres de quelques verres sont reproduits à la figure 2. La comparaison avec les spectres de  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  et  $\text{Pb}_{5/2}\text{S}_2\text{I}_6$  cristallisés (Fig. 3) permet d'attribuer le massif de basse fréquence aux vibrations  $\text{Pb} - \text{I}$  et celui de haute fréquence aux vibrations  $\text{Pb} - \text{S}$ .

La comparaison des spectres des verres thioiodés et du thioiodure de plomb semble indiquer une analogie structurale. On remarque cependant, que la bande de basse fréquence est plus proche de celle de  $\text{PbI}_2$  que de celle du thioiodure. En outre, une bande à 160  $\text{cm}^{-1}$  dont l'intensité croît avec la teneur en  $\text{PbS}$ , apparaît à une fréquence proche de celle du sulfure.

Transmission relative



**Figure 2 :** Spectres d'absorption infrarouge de verres de compositions  
0,2 PbS - 0,8 PbI<sub>2</sub> (a), 0,3 PbS - 0,7 PbI<sub>2</sub> (b),  
0,2 PbS - 0,2 PbBr<sub>2</sub> - 0,6 PbI<sub>2</sub> (c) et 0,2 PbS - 0,1 PbBr<sub>2</sub> -  
0,7 PbI<sub>2</sub> (d)

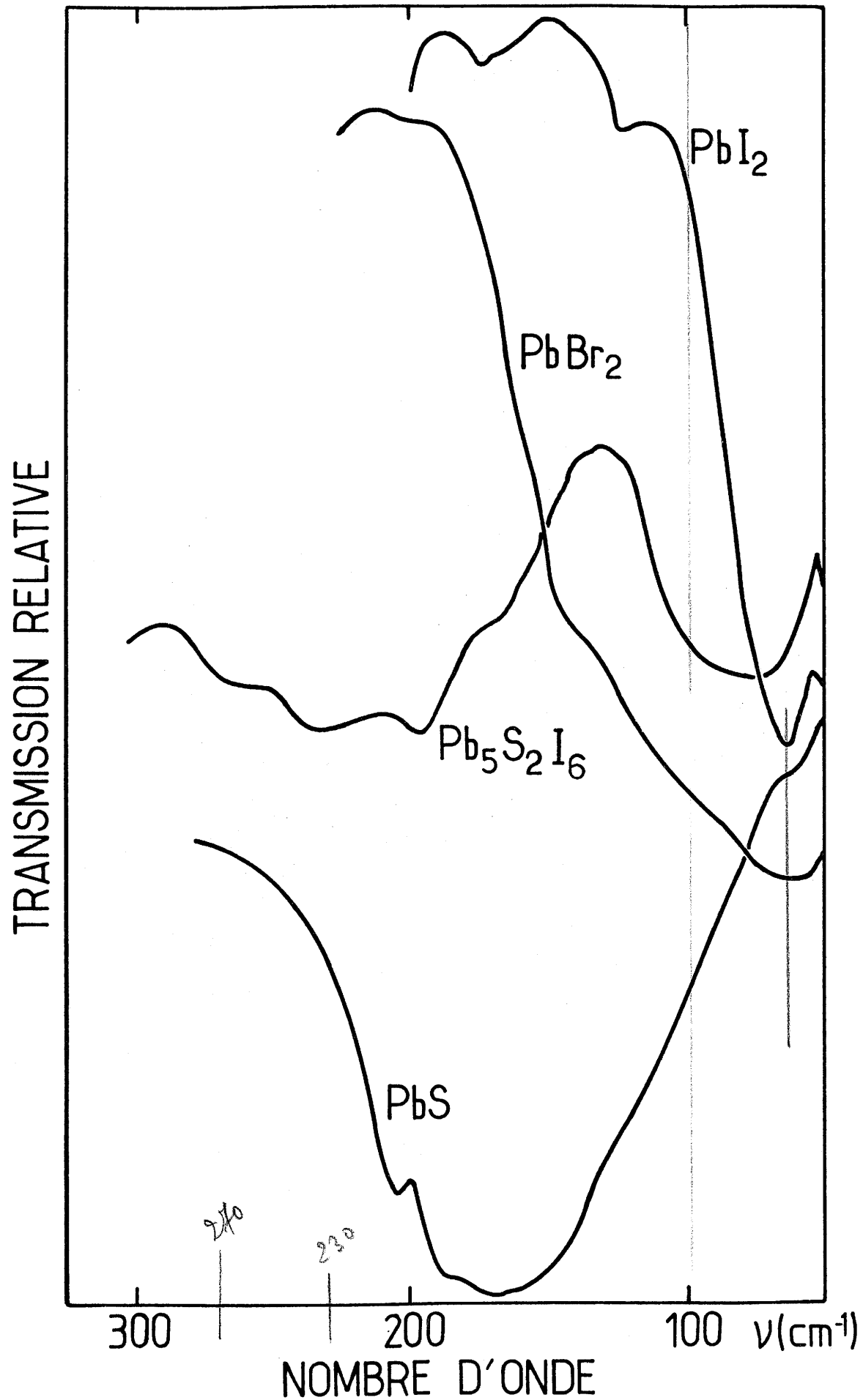


Figure 3 : Spectres d'absorption infrarouge des trois composants des verres et de  $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$  cristallisé.

En conséquence, bien que les spectres de diffraction X ne laissent apparaître aucune raie fine caractéristique de phases cristallisées, nous sommes tentés de penser que ces matériaux soient en fait des vitrocéramiques contenant des nodules de très faibles diamètres de sulfure et d'iodure ou du moins une composition très proche au sein d'une matrice vitreuse.

En revanche, l'analogie des spectres des verres thiobromiodés avec celui du thioiodure cristallisé est très marquée. Nous sommes donc amenés à penser que le réseau vitreux est proche de celui du composé cristallisé. Dans ce dernier, le plomb possède trois types d'environnement : octaédrique (6I), prismatique trigonal monocapé (6I + 1S) ou bicapé (5I + 3S) [9]. Cette diversité de coordinence pour le plomb explique d'ailleurs la formation du verre. On remarque cependant que la bande correspondant aux vibrations Pb - I est déplacée vers les hautes fréquences dans le verre, indiquant une covalence plus marquée de la liaison. Ce phénomène a déjà été observé dans les verres d'oxydes [10].

#### 4.2.6. Conclusion

La découverte de verres thiohalogénés à base de bromure et d'iodure de plomb constitue une voie de recherche intéressante pour de nouveaux matériaux transparents dans le moyen infrarouge. Pour le sulfure de plomb qui fond à une température élevée, les vitesses critiques de trempe sont trop élevées pour qu'on puisse obtenir des pièces de verre massives, mais nous chercherons à améliorer ses propriétés thermiques par des substitutions appropriées.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [ 1] C. LE SERGENT, SPIE Technical Meeting Proceedings,  
Los Angeles, janvier 1982, p. 10 - 14.
  - [ 2] M. POULAIN, J. Non-Cryst Solids, 56, 1983, p. 1 - 14.
  - [ 3] M. YAMANE, H. KAWAZOE, S. INOUE et K. MAEDA, Mat. Res.  
Bull., 20, 1985, p. 905 - 911.
  - [ 4] M.E. LINES, J. Non-Cryst. Solids, 103, 1988, p. 265 - 278.
  - [ 5] J. PORTIER, B. TANGUY, B. TSOBGNY, J.J. VIDEAU, C. R.  
Acad. Sci. Paris, (soumis à publication).
  - [ 6] J.S. SAUGHERA, J. HEO et J.D. MACKENZIE, J. Non-Cryst.  
Solids, 103, 1988, p. 155 - 178.
  - [ 7] B. TSOBGNY, J.J. VIDEAU, J. PORTIER et B. TANGUY, J. Solid.  
State Chemistry, (soumis à publication).
  - [ 8] T. MODESTOVA et T.N. SUMAROKOVA, Zhur. Neorg. Khim., 3,  
1988, p. 1656 - 1662.
  - [ 9] A. RABENAU et H. RAU, Z. Anorg. Allg. Chem., 369, 1969,  
p. 295 - 305.
  - [10] B. KREBS, Z. Anorg. Allg. Chem. 896, 1978, p. 137 - 151.
  - [11] J. WONG et C.A. ANGELL, "Glass structure by spectroscopy",  
1976, p. 136, Marcel Dekker, New-York.
-

## CONCLUSION GENERALE

---

Le but de ce travail était la recherche de nouveaux verres transparents dans l'infrarouge. Nous avons dirigé nos recherches sur la base d'une analyse définissant d'une part les caractéristiques physicochimiques que doivent posséder les critères de vitrification. Cette analyse nous a conduit à rechercher un compromis entre les halogénures les plus favorables à la transmission infrarouge et les sulfures lourds générateurs de verre.

De nouveaux verres thiohalogénés à base de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et PbS ont été élaborés.

Les verres à base de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  présentent une "coupure infrarouge" à  $14,5 \mu\text{m}$  ; la présence des halogénures en forte quantité déplace la fenêtre de transparence vers le visible ( $0,6 \mu\text{m}$ ) contrairement aux verres purement sulfurés qui sont opaques dans cette région. On peut envisager l'application de ces verres sous forme de pièce d'optique ou de fibre opérant dans le moyen infrarouge, la longueur d'onde correspondant aux pertes optiques minimales ( $10^{-3}$  dB/km) atteignant  $8 \mu\text{m}$ .

La vitesse critique de trempe élevée des verres à base de PbS ne permet pas leur utilisation sous forme de pièce d'optique. Par contre, le remplacement de PbS par de nouveaux composants a permis d'obtenir des verres de fabrication aisée. Les hautes performances optiques de ces matériaux donnant lieu à la prise d'un brevet, nous ne pouvons pas diffuser à l'heure actuelle les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Tout au long de cette étude, nous nous sommes efforcés d'obtenir des informations sur la structure des verres élaborés. Pour les verres à base de PbS, le plomb posséderait trois types d'environnement thiohalogénés ; cette diversité de coordination expliquant la formation vitreuse.

L'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge des verres thiohalogénés d'antimoine et de plomb a permis de montrer le rôle différent joué par le brome et l'iode. Leur édifice vitreux pourrait être constitué d'un mélange de groupements de pyramides  $\text{SbS}_3$  plus ou moins polymérisées dans lesquelles s'inséreraient des polyèdres de plomb fortement iodé et d'enchaînements  $(\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Br}_4)_n^{2-}$  interconnectés par des ions  $\text{Pb}^{2+}$  environnés en majorité de brome ; la présence de liaisons Sb-S même pour des fortes concentrations d'halogénures de plomb étant responsable de la limite de transparence infrarouge à 14  $\mu\text{m}$ .



# A N N E X E S

-----

## A N N E X E    A

### TECHNIQUES D'HYPERTREMPE

#### A - 1 Vitrification d'un liquide

Il est bien connu que l'état vitreux est métastable ; sa formation à partir d'un liquide surfondu dépend de la cinétique de refroidissement. La vitesse de trempe joue donc un rôle important. Elle doit être suffisamment rapide pour éviter tout processus de germination et de croissance des cristaux. Pour un formateur de verre comme  $\text{SiO}_2$ , un refroidissement spontané à température ambiante est suffisant. Dans les cas extrêmes tels que celui de  $\text{NaCl}$ , la vitrification sera obtenue pour une vitesse de trempe très élevée de l'ordre de  $10^9$  °C/s [1]. Certains composés ne peuvent donc être vitrifiés par des méthodes classiques de refroidissement. Il faut faire appel à des techniques telles que l'hypertrempe.

Un matériau donné est caractérisé par une vitesse critique de trempe. Elle dépend de la température de fusion  $T_m$ , du temps de relaxation des atomes à  $T_m$ , de la viscosité du liquide surfondu ou du coefficient d'auto-diffusion. Sarjeant et al. ont suggéré une relation à partir de laquelle on peut estimer la vitesse critique de trempe [2] :

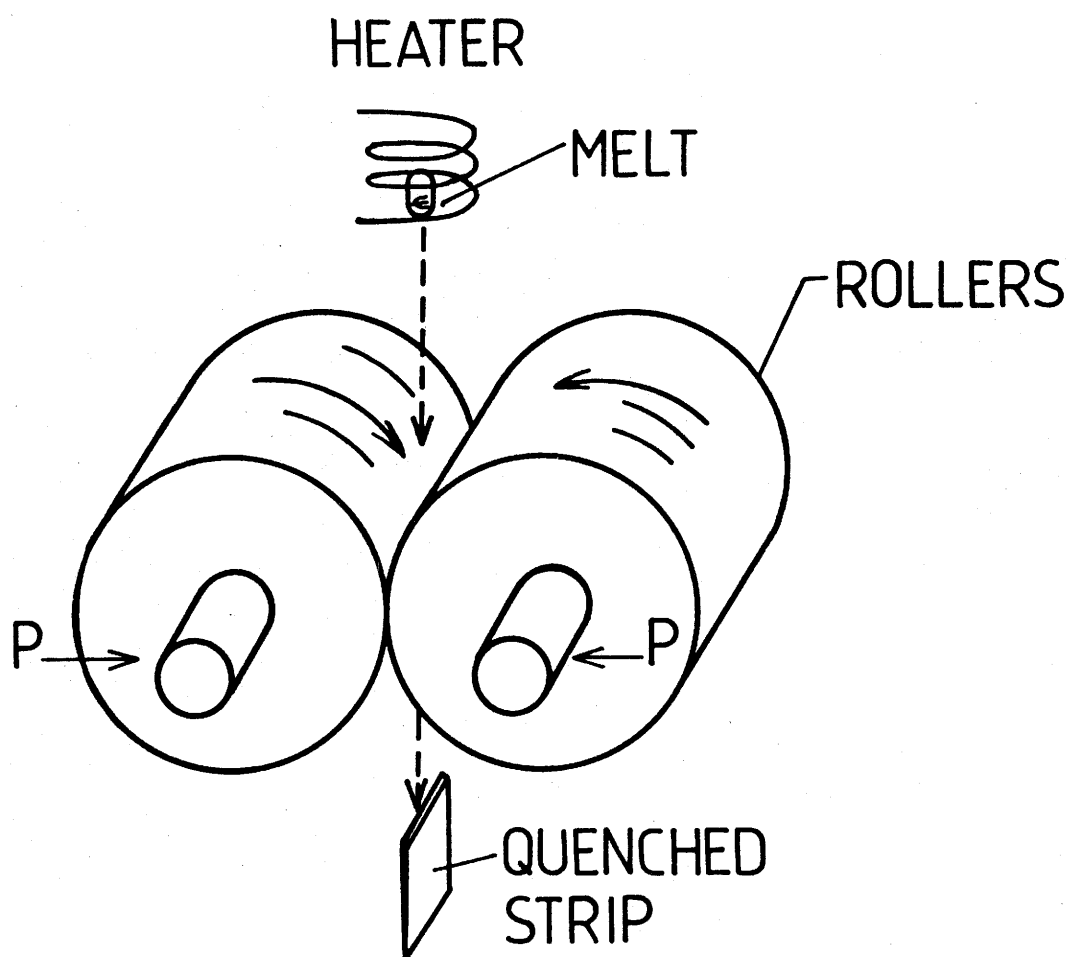
$$Q = \frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot k \cdot (T_m)^2}{a^3 \cdot \eta} \quad (1)$$

où  $Q$  est la vitesse critique de trempe ( $^{\circ}\text{C/s}$ ),  $T_m(\text{K})$  la température de fusion,  $\eta$  la viscosité du liquide fondu à  $T_m$  (poise);  $a^3$  le volume des groupements moléculaires présents dans le liquide et  $k$  la constante de Boltzmann.

L'équation (1) montre que la vitesse critique de trempe est fortement liée à  $T_m$  et inversement proportionnelle à  $a^3$  et à  $\eta$ . D'après cette relation, si la vitesse de trempe est supérieure à  $Q$ , un verre sera probablement obtenu.

## A - 2 Historique

Depuis 1960, de nombreuses techniques de trempe ont été développées. On peut citer par exemple, la trempe des liquides à fort pouvoir calorifique par une coulée suivie d'un laminage entre deux plaques métalliques : le "splat cooling". Une des techniques de trempe rapide la plus utilisée est celle mise au point par Duwez et al. en 1960 [3]. Elle consiste à fondre l'échantillon dans un creuset possédant un orifice de diamètre tel que le liquide ne puisse s'écouler naturellement : quand la température désirée est atteinte, le liquide est propulsé hors du creuset par un gaz comprimé sur les rouleaux métalliques en rotation. La vitesse de trempe ainsi obtenue se situe entre  $10^6$  et  $10^9$   $^{\circ}\text{C/s}$ . En 1970, Chen et Miller ont développé la technique dite du "splat - roller quenching" (fig. 1) [4]. Elle consiste à injecter le liquide entre deux rouleaux en alliage Cu-Be disposés tangentielllement et en rotation (300 - 1800 t.p.m.). En supposant que le liquide se solidifie au moment où il passe entre les rouleaux, la vitesse de trempe



**Figure 1** : Schéma de l'appareil de H.S. CHEN [4].

Q1 peut être estimée par la relation suivante :

$$Q1 = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{(T_t - T_g)}{d/v} = \frac{(T_t - T_g).v}{d}$$

où  $T_t$  est la température initiale du liquide ( $T_t \geq T_{\text{fusion}}$ ),  
 $T_g$  la température de transition vitreuse,  $\Delta t \neq d/v$  la durée  
pendant laquelle le liquide reste en contact avec les rouleaux,  
 $v$  la vitesse linéaire de ces derniers et  $d$  la distance parcourue  
par le liquide au cours de la solidification. Par exemple, pour  
un matériau fondant à  $1000^\circ\text{C}$ , conduisant à un verre dont le  
 $T_g$  est de  $200^\circ\text{C}$ , la distance du creuset aux rouleaux étant de  
 $0,5 \text{ mm}$  et la vitesse linéaire de ces derniers étant de  $785 \text{ mm/s}$ ,  
la vitesse de trempe sera de  $1,2.10^6^\circ\text{C/s}$ .

### A - 3 Méthode expérimentale

L'appareillage utilisé est représenté à la figure 2.  
Il a été réalisé au laboratoire par L. Rabardel. Le mélange à  
hypertremper est broyé, pastillé, puis introduit, sous atmos-  
phère d'argon, dans un creuset de graphite. Il est ensuite porté  
à fusion entre  $500^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  selon les compositions, à l'aide  
d'un four à induction. Pendant la montée en température, une  
aiguille d'alumine obstrue un orifice de  $0,8 \text{ mm}$  de diamètre  
percé au fond du creuset. A la fusion, elle en est retirée par  
un système de levage permettant l'écoulement du liquide qui  
est propulsé grâce à la pression d'argon créée dans le creuset.  
Le liquide est laminé par passage entre deux rouleaux mis en  
contact par un système pneumatique et tournant à  $3000 \text{ trs/mm}$ ,  
(vitesse linéaire =  $8 \text{ m/s}$ ). La température du creuset est

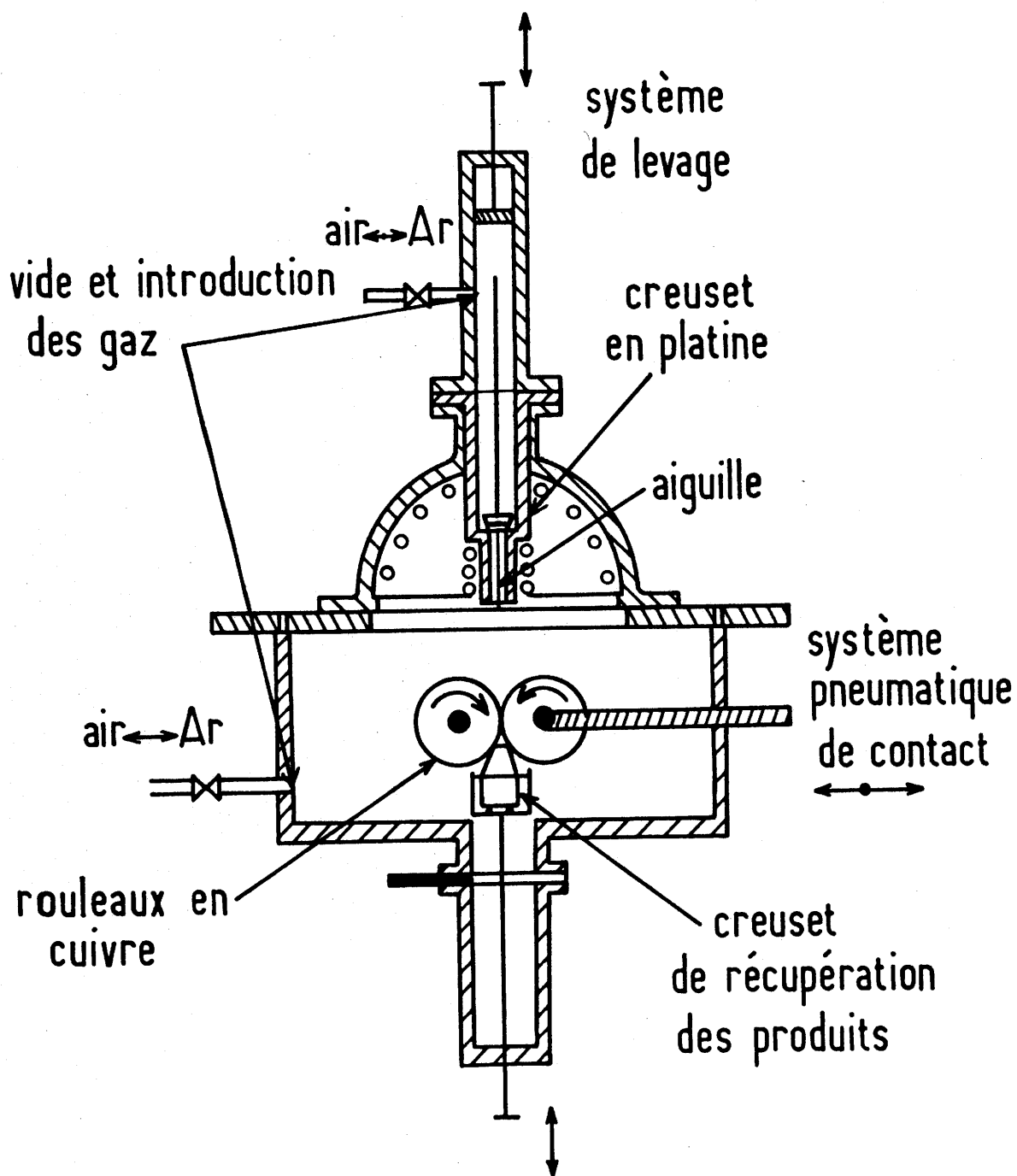


Figure 2 : Appareillage d'hypertrempe utilisé pour nos échantillons.

contrôlée par un thermocouple chromel-alumel. De fins copeaux d'environ 10 à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 0,5 mm à 5 mm de longueur sont recueillis dans un réceptacle situé à la base de l'appareil.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

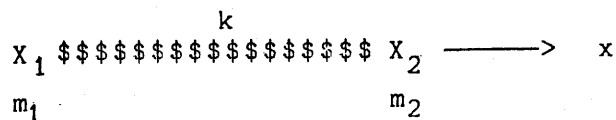
- [1] SUN HONG WEI, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I,  
(1986).
- [2] P.T. SARJEANT and RUSTUM ROY, Mat. Res. Bull. 3, 265,  
(1968).
- [3] R. DUWEZ, O.H. WILLENS and W. KLEMENT, J. Appl. Physics,  
31, 1136, (1960).
- [4] H.S. CHEN and C.E. MILLER, Rev. Sci. Instrum., 41, 1237,  
(1970).



## A N N E X E    B

### ABSORPTION INFRAROUGE

Au-dessus de 0°K les édifices atomiques sont en mouvement et possèdent donc une certaine énergie. Dans le cas des vibrations harmoniques, on assimile les groupements atomiques à des vibreurs dont l'énergie peut être quantifiée. Considérons le modèle simple d'une molécule diatomique ; deux masses ponctuelles  $m_1$  et  $m_2$  sont reliées entre elles par un ressort caractérisé par une constante de force  $k$  :



On définit la masse réduite du vibreur  $\mu$  par la relation :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

L'énergie du vibreur est quantifiée sous la forme :

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \cdot h / 2\pi \cdot (\frac{k}{\mu})^{\frac{1}{2}}$$

où  $v = 0, 1, 2, \dots, n$  est le nombre quantique de vibration.

En définissant la coordonnée interne de vibration :

$$q = x_2 - x_1$$

où  $x_2$  et  $x_1$  représentent les déplacements des deux masses  $m_2$  et  $m_1$  par rapport à leur position d'équilibre, la fréquence de vibration peut être calculée à partir de l'équation de

Newton :

$$F = m \delta = m \frac{d^2 q}{dt^2}.$$

En posant  $F = -k.q$ , on a :

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + \frac{k}{\mu} q = 0$$

dont les solutions sont :

$$q = q_0 \cdot \cos 2\pi \sigma t \quad \text{et} \quad \sigma = 1/2 \pi \cdot (k/\mu)^{1/2}.$$

$\sigma$  est appelé fréquence classique du vibreur et on exprime alors l'énergie du vibreur quantique sous la forme :

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h \sigma_{\text{classique}}$$

Si on considère une molécule polyatomique à  $N$  atomes, qui pourra avoir au plus  $3N - 6$  vibrations, l'énergie de vibration est :

$$E_{\text{vibr}} = \sum_{i=1}^{i=3n-6} h \sigma_i (v_i + \frac{1}{2})$$

où  $\sigma_i$  est la fréquence d'une vibration  $i$  du système.

L'interaction matière-rayonnement IR rend donc compte de ces mouvements de vibrations ; on peut remonter ainsi aux diverses liaisons, voire à la structure elle-même.

Un spectre d'absorption correspond à des transitions entre les divers niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition sera permise si le moment de transition n'est pas nul :

$$[\mu]_{if} = \int f^* \mu f dq \neq 0$$

où  $\mu$  est la fonction représentant le moment dipolaire de l'édifice atomique.

De plus, c'est la fréquence de vibration  $\sigma_1$  de plus haute énergie qui va limiter la transparence d'un matériau dans l'IR. Si le processus d'absorption met en jeu un

seul phonon, la limite de transparence sera située à  $\sigma_1$  ;  
si par contre ce processus est multiphonons, le nombre de  
phonons mis en jeu étant  $n_{ph}$ , la transmission se limitera  
à  $\sigma_1 / n_{ph}$ .

## A N N E X E C

### DETERMINATION DES PERTES OPTIQUES DANS L'INFRAROUGE

Pour estimer la transparence d'un matériau, on peut tenter de calculer les pertes dues aux divers types d'absorption du matériau supposé sans défauts et sans impuretés à l'aide de modèles mathématiques ou semi-empiriques. On ne s'intéresse pas ici aux pertes dues à l'absorption électronique.

#### Pertes relatives à l'absorption multiphonons :

Si  $I_i$  est l'intensité du rayonnement incident traversant un matériau d'épaisseur  $d$  et  $I_t$  l'intensité du rayonnement transmis, le pourcentage de transmission  $T_r$  s'exprime par la relation :

$$T_r = \frac{I_t}{I_i} = \exp(-\alpha \cdot d)$$

l'absorbance est alors :

$$A = \text{Log} \left[ \frac{1}{T_r} \right]$$

On en déduit le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{A}{d}$$

$d$  étant exprimé en cm et  $\alpha$  en  $\text{cm}^{-1}$ . L'atténuation optique en dB/km est :

$$P = \frac{10}{d} \log \left( \frac{1}{T_r} \right)$$

$d$  étant cette fois exprimé en Km

ou encore :

$$P = 0,434 \cdot 10^6 \cdot \alpha$$

$\alpha$  étant exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour s'affranchir des pertes par réflexion, on procède par mesures différentielles de  $T_r$ . On place un échantillon d'épaisseur  $d_1$  dans le faisceau référence du spectromètre et un autre, d'épaisseur  $d_2$  ( $d_1 < d_2$ ) dans le faisceau de mesure. On obtient la transmission :

$$T_m = \exp [- \alpha . \Delta d ], \quad \Delta d = d_2 - d_1$$

et donc les pertes optiques :

$$P = \frac{10}{\Delta d} \log \left[ \frac{1}{T_m} \right]$$

### Pertes relatives à la diffusion Rayleigh :

L'expression donnée par Rayleigh du coefficient d'absorption n'est applicable en toute rigueur qu'aux verres contenant un seul composant. Pour les verres silicatés multicomposants, les pertes calculées peuvent être jusqu'à dix fois plus faibles que les pertes mesurées. Les verres étudiés dans ce travail contiennent de nombreux composants ; la relation de Rayleigh est donc inexploitable. Nous n'en tenons pas compte dans cette étude.

## A N N E X E    D

### DISPERSION OPTIQUE

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans un matériau entraîne un phénomène de dispersion caractérisée par le paramètre :

$$M = \frac{\lambda}{c} \cdot \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad [1] \quad (1)$$

où  $\lambda$ ,  $c$  et  $n$  représentent respectivement la longueur d'onde, la vitesse de la lumière et l'indice de réfraction. La figure 1 donne l'allure de la courbe de dispersion en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge observée généralement pour les matériaux.

La valeur de la longueur d'onde  $\lambda_0$  pour laquelle la dispersion est nulle ( $M = 0$ ) et la pente  $(dM/d\lambda)$  à  $\lambda_0$  permettent d'évaluer les performances limites du matériau comme guide d'onde ainsi que la largeur de la bande spectrale dans laquelle il est utilisable. Les valeurs  $\lambda_0$  et  $(dM/d\lambda)_{\lambda_0}$  peuvent être obtenues à partir soit de la courbe de dispersion expérimentale, soit des calculs basés sur les concepts de force d'oscillateur optique et d'énergie d'excitation de Wemple [2] et [3].

#### D - 1 Détermination expérimentale

Les valeurs de  $n$  et de  $\lambda$  mesurées dans la première partie de la courbe  $n = f(\lambda)$  (fig.2) sont traitées par un

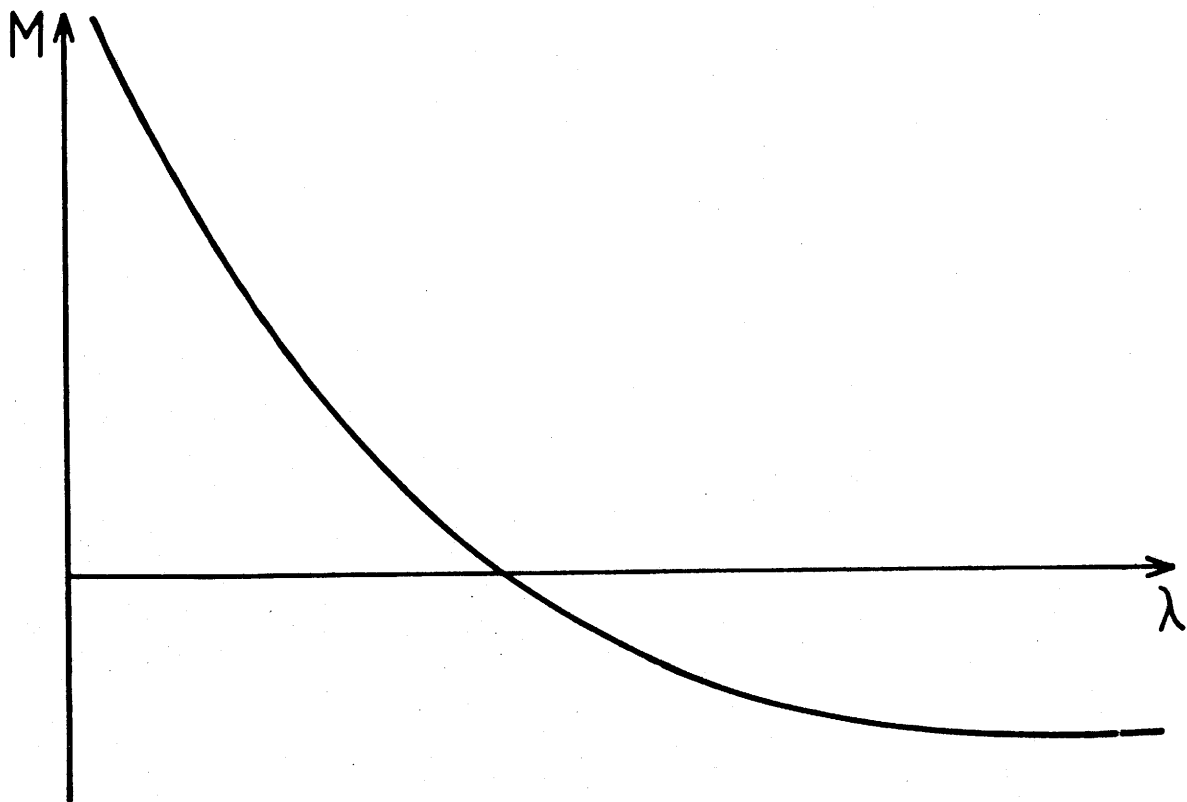


Figure 1 : Variation de la dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

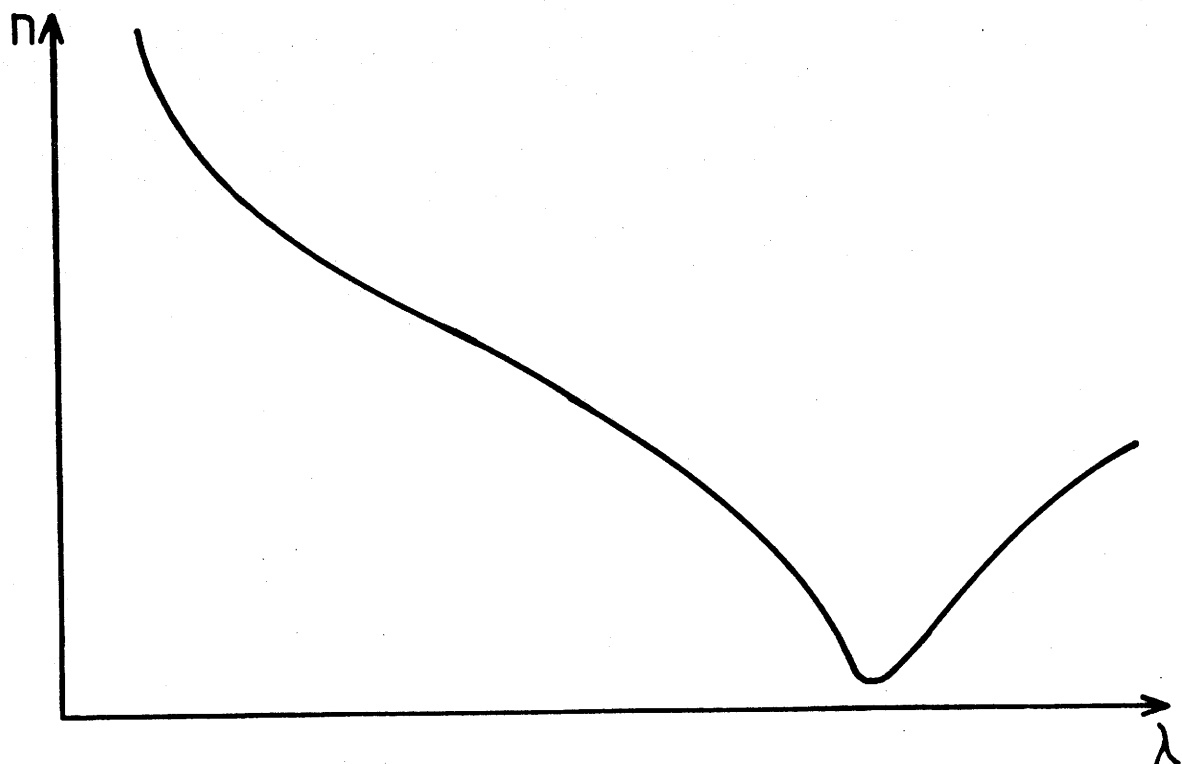


Figure 2 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge.

programme de fonctions polynômiales (logiciel EUREKA). La fonction du 3e ordre,  $n = f(\lambda)$  est affinée par la méthode des moindres carrés avec une erreur absolue de l'ordre de  $10^{-2}$ . Après double dérivation en fonction de  $\lambda$ , les valeurs de  $\lambda_a$  et de  $(dM/d\lambda)_{\lambda_a}$  peuvent être déduites.

## D - 2 Détermination par le calcul

Dans le modèle de Wemple [2], l'expression de  $n$  est la suivante :

$$n^2 - 1 = E_d \cdot E_o / (E_o^2 - w^2) - (E_1^2 / w^2) \quad (2)$$

où  $w(\text{ev})$  est l'énergie du photon,  $E_o(\text{ev})$  l'énergie moyenne d'excitation électronique de Sellmeier,  $E_1$  la force d'oscillation du réseau et  $E_d$  la force d'oscillation électronique.

Après double différentiation de (2) et substitution dans (1), on obtient :

$$M = \left( \frac{10^2 \alpha^2}{n \lambda^3} \right) (E_d/E_o^2) (1 - \Gamma^2) - 2(1+A) - 10^4 (\alpha^{-2}/c_o) (\lambda/n) E_1^2 (1+B) \quad (3)$$

où  $A = (E_o/E_d)(\Gamma^2/c_o)(1-n^{-2})(3n^2+1)$ ,  $B = (E_o/E_d)\Gamma^2(\pi-n^{-1})^2$ .

$\Gamma = \alpha / \lambda E_o$ ,  $\alpha = hc/e = 1,2398 \text{ ev} \cdot \mu\text{m}$ ,  $c_o = 10^{-10} \text{ c (cm/s)} = 2,998$ .

On montre que généralement, les valeurs  $A \approx B \approx \Gamma^2 \approx w^2$  sont négligeables devant l'unité [3]. On déduit  $\lambda_o$  de (3) :

$$\lambda_o = 1,63 (E_d/E_o^3 \cdot E_1^2)^{\frac{1}{4}} \mu\text{m} \quad (4)$$

Avec  $E_o \approx d^{-s}$  ( $2 < s < 3$ ),  $E_1 = 0,86 (N_A/\mu)^{\frac{1}{2}}$ ,  $N_A$  étant la densité volumique des anions et  $E_d = f n_e Z (N_A d^3)$ ,  $n_e$  étant le nombre d'électrons de valence par anion [3], l'équation (4) devient :

$$\lambda_o = 2,96 \left[ \frac{f \mu d^3}{E_o^3 Z} \right]^{\frac{1}{2}}$$



où  $f(\text{ev})$  est le coefficient de force d'oscillateur normalisé,  $Z$  la valence de l'anion,  $d(\text{\AA})$  la longueur de la liaison cation-anion et  $\mu$  la masse réduite du groupement considéré assimilé à une molécule de masse réduite  $\mu = M_A \cdot M_C / (M_C + bM_A)$ ,  $M_A$  et  $M_C$  étant respectivement la masse de l'anion et du cation et  $b$  le nombre de cations par anion. Cette expression a pu être étendue par Nassau [4] aux verres multicomposants. Pour un mélange de  $N$  composants contenant  $x_i$  fraction molaire de chaque composé de formule  $\text{CAr}$  les divers paramètres deviennent :

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N x_i (f_i), \quad \bar{E}_0 = \sum_{i=1}^N x_i (E_{0i}), \quad \bar{Z} = \sum_{i=1}^N x_i (Z_i), \quad \bar{d} = \left( \sum_{i=1}^N x_i d_i^3 \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\bar{b} = \sum_{i=1}^N x_i (b_i)$$

On peut aussi déduire des équations (3) et (4) la pente de la dispersion à  $\lambda_0$  obtenue de la même façon que précédemment :

$$\left( \frac{dM}{d\lambda} \right)_{\lambda_0} = - 3909 \frac{D}{n} \bar{b} \frac{\bar{Z}}{\bar{\mu} \bar{M}}$$

$D$  étant la masse volumique,  $n$  l'indice de réfraction,  $\bar{b}$ ,  $\bar{Z}$ ,  $\bar{\mu}$  et  $\bar{M}$  les valeurs moyennes respectives du nombre d'anions par molécule, de leur degré d'oxydation, de la masse réduite et de la masse par mole de verre.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] D.N. PAYNE and N.A. GAMBLING, Electron. lett., 11, 176, (1975).
- [2] S.H. WEMPLE, J. chem. physics, 67 (5), 2151, (1977).
- [3] S.H. WEMPLE, Applied Optics, 18 (1), 31, (1979).
- [4] K. NASSAU, SPIE, Advances in infrared fibers II, 320, H3 (1982).

**Vu et approuvé**

**Talence, le**

**Le Président de l'Université  
de Bordeaux I**