



HAL
open science

Verres thiohalogenes de mercure et de plomb transparents dans l' IR. Synthèse, nouvelles compositions, structure

Eric Harfmann

► **To cite this version:**

Eric Harfmann. Verres thiohalogenes de mercure et de plomb transparents dans l' IR. Synthèse, nouvelles compositions, structure. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10538 . tel-00143241

HAL Id: tel-00143241

<https://theses.hal.science/tel-00143241>

Submitted on 24 Apr 2007

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.

N° d'ordre : 1279

THÈSE

PRESENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par : **Eric HARFMANN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITÉ : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATÉRIAUX

**Verres thiohalogénés de mercure et de plomb transparents dans l'IR,
Synthèse, Nouvelles compositions, Structure.**

Soutenue le : 28 février 1995

Après avis de : **MM. M. POULAIN** Professeur Université de Rennes I Rapporteurs
P. LECANTE Chargé de Recherches au CNRS

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU	Professeur	Président
G. LE FLEM	Directeur de Recherches au CNRS	Rapporteur
J.P. COUTURES	Directeur de Recherches au CNRS	Examineurs
P. LECANTE	Chargé de Recherches au CNRS	
M. POULAIN	Professeur	
J.J. VIDEAU	Chargé de Recherches au CNRS	

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS nouvellement Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) à l'Université de Bordeaux I.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur J. Etourneau, son Directeur, pour l'accueil qu'il m'a réservé et d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je voudrait également exprimer toute ma reconnaissance aux autres membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail :

Monsieur P. Lecante, Chargé de Recherches au CEMES-LOE (CNRS) à Toulouse, et Monsieur M. Poulain, Professeur à l'Université de Rennes I, ont accepté de sacrifier un peu de leur temps pour donner leur appréciation de ce mémoire ; qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Monsieur J.P. Coutures, Directeur de Recherches au CRPHT (CNRS) à Orléans et Monsieur G. Le Flem, Directeur de Recherches à ICMCB (CNRS) ; je tiens à les remercier pour le vif intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Enfin, Monsieur J.J. Videau, Chargé de Recherches à ICMCB (CNRS) qui a assuré l'encadrement de cette thèse. Je n'épiloguerai pas sur les qualités humaines de l'homme de compromis qui a su me laisser la liberté d'action la plus totale tout en veillant à la rigueur scientifique de ce travail. Ma gratitude lui est acquise.

Je tiens également à remercier tous ceux (et toutes celles) qui par leur expérience, leurs connaissances, leur collaboration et leur travail ont participé à divers titres à cette étude et m'ont été d'une aide précieuse : P. Lecante, E. Fargin, J.L. Mutz, J. Portier, G. Campet, G. Le Flem ainsi que les stagiaires S. André, D. Robert et B. Parenteau.

De même je remercie tous les membres du laboratoire (chercheurs, ingénieurs, techniciens, secrétaires) pour leur sympathie, leur bonne (ou parfois mauvaise) humeur et qui dans le plus parfait esprit de collaboration ont su me trouver, me prêter, me donner ou me fabriquer le "machin" qu'il me fallait absolument : B. Lestienne, F. Guillen, L. Lozano, G. Leduc, J.M. Tallon, F. Lastère, B. Guillaume et L. Audeguil.

Je ne saurais oublier les étudiants, thésards ou ex-thésards, les amis, les copains et copines de "promo" : Etienne (& Laurence), Sylvie, Jean-Luc, Mireille, Jeff (du 4^{ième}), Jeff (l'autre), Aline, Arlette, Hélène, Patricia, Fabrice Anne, Thierry, Yann, Claire, Frank, Nadine, Stan, Eric (pas moi l'autre), Maher...

A tous, pour tout, Merci.

Sommaire

I. INTRODUCTION GENERALE	5
II. MATERIAUX POUR L'OPTIQUE INFRA-ROUGE (IR)	7
II.1 LE RAYONNEMENT IR.....	8
<i>II.1.1 Caractéristiques du rayonnement IR</i>	<i>8</i>
<i>II.1.2 Sources de rayonnement IR.....</i>	<i>8</i>
<i>II.1.3 Domaines d'applications.....</i>	<i>10</i>
II.2 MATERIAUX TRANSMETTEURS EXISTANTS.....	13
<i>II.2.1 Matériaux cristallins.....</i>	<i>13</i>
<i>II.2.2 Matériaux vitreux</i>	<i>13</i>
II.2.2.1 Définition d'un verre.....	15
II.2.2.2 Contraintes chimiques.....	18
II.2.2.3 Contraintes physiques	19
II.2.2.4 Etude critique des systèmes vitreux existants	21
II.3 VERRES THIOHALOGENES DE MERCURE ET DE PLOMB - DES MATERIAUX PROMETTEURS.....	25
II.4 CONCLUSION.....	28
II.5 BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II.....	29
III. AMELIORATION DES VERRES THIOHALOGENES DE MERCURE ET DE PLOMB - EXTENSION A DE NOUVELLES COMPOSITIONS	31
III.1 EVALUATION DE LA STABILITE VITREUSE.....	32

III.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	35
<i>III.2.1 Synthèse</i>	35
III.2.1.1 Produits de départ.....	35
III.2.1.2 Verres	38
<i>III.2.2 Caractérisations physico-chimiques</i>	41
III.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (RX).....	41
III.2.2.2 Mesures thermiques.....	42
III.2.2.3 Mesures optiques.....	43
III.2.2.4 Analyse chimique des verres	43
III.3 INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELABORATION SUR LES VERRES DE BASE.....	44
<i>III.3.1 Influence sur le domaine vitreux</i>	44
<i>III.3.2 Influence sur les températures caractéristiques</i>	46
<i>III.3.3 Influence sur la transmission optique</i>	48
<i>III.3.4 Conclusion</i>	52
III.4 INFLUENCE DE LA COMPOSITION.....	53
<i>III.4.1 Influence de la composition cationique</i>	53
<i>III.4.2 Influence de la composition anionique</i>	55
III.4.2.1 Influence du rapport soufre / halogènes	55
III.4.2.2 Influence du rapport brome / iode.....	57
<i>III.4.3 Conclusion</i>	58
III.5 EFFETS D'ADDITION.....	60
<i>III.5.1 Choix des composés d'addition</i>	60
<i>III.5.2 Addition d'halogénures</i>	62
<i>III.5.3 Addition de sulfures</i>	64
<i>III.5.4 Conclusion</i>	66
III.6 OPTIMISATION DES VERRES DANS LE SYSTEME Sb_2S_3 -HGS-PBBR ₂	69

III.7 CONCLUSION	73
III.8 BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III.....	74
IV. ETUDE STRUCTURALE DES VERRES THIOHALOGENES DE MERCURE ET DE PLOMB	76
IV.1 DESCRIPTION D'UNE STRUCTURE VITREUSE.....	78
IV.2 TECHNIQUES D'INVESTIGATION	80
<i>IV.2.1 Spectroscopie de vibrations IR.....</i>	<i>80</i>
<i>IV.2.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	<i>81</i>
<i>IV.2.3 Spectroscopie d'absorption X - EXAFS</i>	<i>83</i>
<i>IV.2.4 Diffusion des RX.....</i>	<i>85</i>
IV.3 CARACTERISATION STRUCTURALE.....	87
<i>IV.3.1 Etude par spectroscopie de vibrations IR.....</i>	<i>87</i>
<i>IV.3.2 Etude par RMN</i>	<i>90</i>
<i>IV.3.3 Etude par spectroscopie EXAFS</i>	<i>95</i>
IV.3.3.1 Etude au seuil L _{III} du mercure	95
IV.3.3.2 Etude au seuil L _{II} du plomb	97
<i>IV.3.4 Etude par diffusion des RX</i>	<i>99</i>
<i>IV.3.5 Discussion</i>	<i>101</i>
<i>IV.3.6 Conclusion</i>	<i>102</i>
IV.4 MODELISATION.....	104
<i>IV.4.1 Reverse Monte Carlo Simulation (RMC).....</i>	<i>104</i>
IV.4.1.1 Principe de la RMC.....	104
IV.4.1.2 Programmation.....	106
<i>IV.4.2 Application au verre 40 HgS 60 PbBr₂.....</i>	<i>109</i>

<i>IV.4.3 Conclusion</i>	114
IV.5 CONCLUSION	116
IV.6 BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV	119
V. CONCLUSION GENERALE	121
VI. ANNEXE	
OPTIMISATION MULTI DIMENSIONNELLE PAR RECUIT SIMULE	123
VI.1 ALGORITHME DE METROPOLIS	124
VI.2 ALGORITHME UTILISANT LES EQUATIONS DE LANGEVIN.....	125
VI.3 ALGORITHME DE RECUIT SIMULE PAR SIMPLEX.....	126
VI.4 BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE	127

I. Introduction générale

Connu depuis la plus haute antiquité, le verre était élaboré par les Egyptiens et les Perses à des fins essentiellement décoratives. Le verre commun, composé en majeure partie de silice et obtenu par refroidissement d'une fonte liquide, n'a pas connu de réel développement avant le XIX^{ème} siècle. L'intérêt de ce verre réside dans quelques propriétés principales : résistance mécanique, stabilité chimique, transparence dans le visible et plasticité à chaud permettant l'élaboration d'objets de toutes formes. Ainsi, le verre constituait un matériau de prédilection pour la réalisation de pièces d'optique (vitres, lentilles,...) mais utilisable, seulement, dans le domaine du visible en raison du seul détecteur existant : l'oeil humain.

Depuis près d'un siècle, le développement des connaissances et des techniques a considérablement élargi le champ des applications potentielles de ces matériaux. Les verres classiques s'avèrent rapidement limités et le besoin de matériaux nouveaux s'est fait fortement ressentir. Grâce à la découverte de nouvelles compositions vitreuses, nous disposons actuellement d'une large gamme de produits dont les propriétés permettent de répondre aux exigences technologiques les plus variées. Du verre à vitre ou de flaconnage en passant par les matériaux composites et les matériaux d'isolation thermique et phonique, les verres ont su s'imposer comme matériaux de choix.

Dans le domaine de l'optique, en particulier dans l'infra-rouge, de nouvelles sources et détecteurs ont été développés. Malheureusement, faute de matériaux transmetteurs adaptés, notamment dans le domaine du moyen infra-rouge, ces dispositifs restent largement sous-exploités. Les matériaux traditionnels, tels que les verres silicatés, ou même les verres d'oxydes lourds, ne transmettent pas au-delà du proche infra-rouge. Le problème devient encore plus délicat si les dispositifs envisagés requièrent l'utilisation de fibres optiques.

Ainsi, dans le domaine du moyen infra-rouge, les matériaux mono ou polycristallins à base d'halogénures lourds conviennent parfaitement pour la réalisation de fenêtres ou de lentilles, mais sont en pratique inutilisables sous forme de fibre. Les verres fluorés, transparents du visible jusqu'à une longueur d'onde de $8\mu\text{m}$ sous forme massive, voient leur transmission limitée à $4\mu\text{m}$ lorsqu'ils sont fibrés. Enfin, bien que les fibres de verres de chalcogénures transmettent jusqu'à $15\mu\text{m}$ en théorie, leurs pertes sont importantes et leur longueur ne peut dépasser quelques mètres.

Nous voyons donc qu'il n'existe pas actuellement de matériaux fibrables suffisamment performants utilisables au-delà des 4 à 5 μ m, pour des applications autres que les télécommunications. Dans ce contexte, la découverte récente au laboratoire, de verres thiohalogénés de mercure et de plomb, transparents du visible à environ 13 μ m, semble très prometteuse.

Au cours de ce travail, mené en concertation avec le Centre d'Etude des Matériaux Avancés de Rennes et la société *Le Verre Fluoré*, nous avons entrepris de caractériser et d'améliorer ces matériaux et d'approfondir notre connaissance sur cette nouvelle famille de verres.

Dans un premier temps, nous situerons cette recherche dans son contexte scientifique et technique. Après avoir défini la notion de verre, nous exposerons les contraintes spécifiques liées au développement de ce type de matériaux et procéderons à une rapide étude comparative des matériaux existants. En fin de ce **chapitre II**, nous résumerons les principales caractéristiques des verres thiohalogénés de mercure et de plomb, succinctement déterminées lors de travaux antérieurs.

Dans un deuxième temps, ce travail se poursuivra par l'amélioration de ces verres, tant du point de vue des caractéristiques de transmission optique que de leur stabilité vitreuse. Après avoir présenté un critère d'évaluation de la stabilité vitreuse, ainsi que les techniques d'élaboration et de caractérisation de nos verres, la majeure partie du **chapitre III** sera consacrée aux études de l'influence des conditions de synthèse, d'une part, et de la composition chimique, d'autre part, sur les propriétés physico-chimiques des verres.

Enfin, nous aborderons une partie plus fondamentale : l'étude structurale de ces verres. Sur la base des résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation (spectroscopie d'absorption infra-rouge, résonance magnétique nucléaire et techniques d'absorption et de diffusion de rayons X) une approche structurale qualitative sera menée. Pour conclure ce **chapitre IV**, nous tenterons une modélisation par *Reverse Monte Carlo Simulation*, afin de proposer un modèle plus global de la structure vitreuse pour les compositions les plus simples.

II. Matériaux pour l'optique infra-rouge (IR)

Au cours des dernières décennies, la communauté scientifique comme les milieux industriels ont porté un intérêt croissant pour les matériaux transmetteurs dans l'IR. Les progrès réalisés en matière de détecteurs, mais aussi la découverte de nouvelles sources de rayonnement, notamment des sources laser compactes, ont permis d'étendre le domaine d'application du rayonnement IR. Ces nouvelles technologies tirent toutes profit des caractéristiques propres du rayonnement IR.

II.1 Le rayonnement IR

II.1.1 Caractéristiques du rayonnement IR

Découvert en 1800 par Herschel, le rayonnement IR, invisible à l'oeil, couvre le domaine des fréquences optiques comprises entre le visible et les micro-ondes. Il est lui-même découpé en plusieurs zones: le proche IR, le moyen IR et le lointain IR. Leurs limites approximatives sont mentionnées dans le tableau II-I.

Tableau II-I : Domaines spectraux dans l'IR.

	0.8 μm	2.5 μm	25 μm	500 μm	
Visible	Proche IR	Moyen IR	Lointain IR	Micro ondes	
	12500 cm^{-1}	4000 cm^{-1}	400 cm^{-1}	20 cm^{-1}	

Se propageant dans l'atmosphère, le rayonnement IR peut être absorbé par les constituants gazeux ou diffusé par des aérosols. Les domaines de fréquences pour lesquelles l'absorption est minimale sont appelées fenêtres atmosphériques (fig. II-1). Un rayonnement IR, dont la fréquence est comprise dans l'une de ces fenêtres, pourra donc se propager à travers l'atmosphère sur des distances importantes.

II.1.2 Sources de rayonnement IR

Le rayonnement IR naturel est lié à un processus d'origine thermique. En effet, tout corps émet un rayonnement dont la fréquence et l'intensité ne dépendent que de sa température et de son émissivité. Cette propriété a été très étudiée au siècle dernier. Dans le cas du corps noir, un absorbeur parfait, cette émission peut être décrite par la loi de Planck. La figure II-2 montre l'évolution de l'émittance spectrale du corps noir en fonction de la fréquence pour différentes températures. Plus la température est faible, plus l'émittance est faible et plus son maximum est repoussé vers les basses fréquences (grandes longueurs d'onde). Pour les températures comprises entre l'ambiante et quelques centaines de degrés C°, ce maximum se situe dans le domaine du moyen IR.

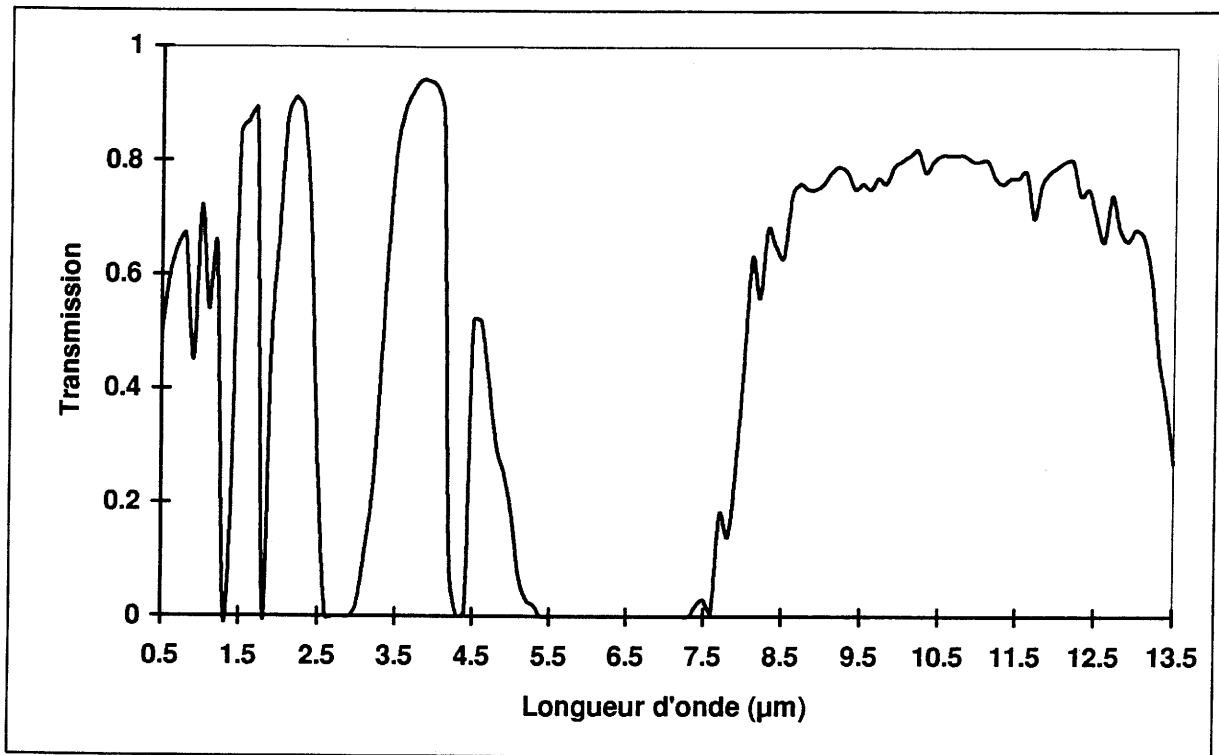


Figure II-1 : Spectre de transmission atmosphérique.

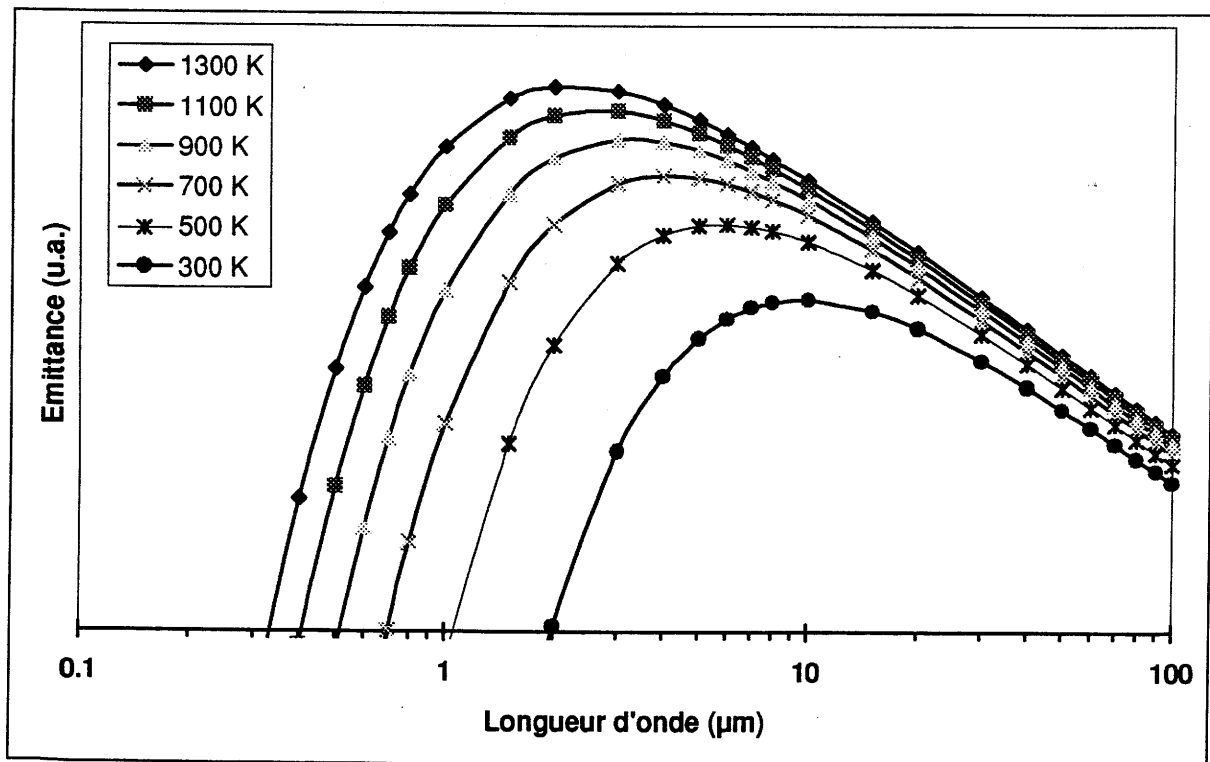


Figure II-2 : Emittance du corps noir en fonction de la température.

Outre ce rayonnement naturel, il existe de nombreuses sources artificielles telles que les lampes à incandescence, les photodiodes (fig. II-3) et les sources par émission stimulée (laser gaz ou solide, diodes laser,...). Ces systèmes laser émettent des rayonnements intenses et constituent donc une catégorie de sources IR très intéressantes (cf. tab. II-II).

II.1.3 Domaines d'applications

L'émission thermique de rayonnement IR est à la base de tous les systèmes d'imagerie et de thermographie IR très utilisés en météorologie et climatologie ou en pyrométrie optique. Cette propriété trouve aussi ses applications dans le domaine militaire et notamment dans les systèmes de guidage de missiles. Le missile, une fois lancé, est "attiré" par le rayonnement IR émis par les pièces moteurs chaudes (tuyères de réacteurs, échappements,...) d'un engin adverse. D'autres systèmes, plus sophistiqués, n'utilisent pas l'émission naturelle d'une pièce chaude mais la réflexion d'un rayon laser sur la cible.

La bonne propagation du rayonnement IR, notamment dans la fenêtre atmosphérique comprise entre 1.13 et 1.38 μm , peut être mise à profit de façon tout à fait différente. Le radar optique LIDAR, par exemple, balaye son champ d'observation avec un rayon laser IR. Grâce au décalage de fréquence produit par effet Doppler, on peut ainsi suivre des objets mobiles à plusieurs kilomètres de distance. Plus pacifiquement mais non moins redoutable, on peut concevoir sur ce même principe des systèmes de mesure et de contrôle tachymétrique. L'optique IR est aussi employée dans les télécommunications pour l'édification de liaisons moyennes et longues distances par fibres optiques de même que pour des applications aujourd'hui très banales telles que la lecture des disques optiques.

Lors de l'interaction matière-rayonnement IR, ce dernier peut, non seulement, être réfléchi ou transmis comme le montrent les exemples précédents, mais aussi être absorbé. Ces absorptions sont sélectives et se produisent pour des fréquences bien précises, caractéristiques des molécules ou phases constitutives du matériau irradié. Ainsi, les techniques de spectroscopie IR constituent un puissant outil d'analyse chimique.

Au cours d'une de ces absorptions, l'énergie captée est transformée en chaleur provoquant un échauffement du matériau. Si l'on dispose d'une source de rayonnement assez

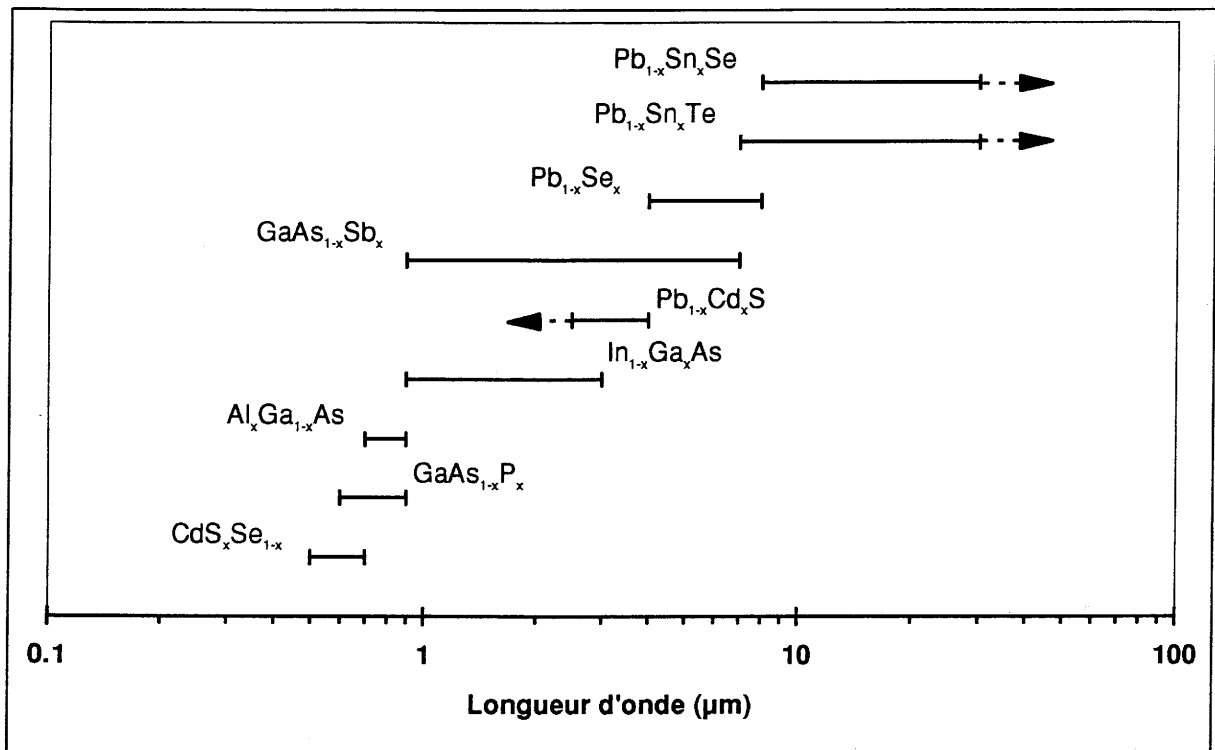


Figure II-3 : Longueur d'onde d'émission pour quelques composés semi-conducteurs.

Tableau II-II : Longueur d'onde d'émission des principaux lasers gaz et solides dans l'IR.

Source laser	Longueur d'onde d'émission (µm)
CO ₂	10.6
CO	5.5
He-Ne	3.4
Yag:Er	2.9
HF	2.8
He-Ne	1.15
Yag:Nd	1.06

puissante et concentrée, typiquement une source laser, il est possible d'atteindre rapidement des températures très élevées. L'échauffement peut être suffisamment important pour provoquer la fusion du matériau cible, voire sa volatilisation. Cette propriété est d'ores et déjà exploitée dans des dispositifs de soudage, de découpage ou d'abrasion par laser.

Des systèmes analogues sont utilisés en médecine comme bistouri. Les tissus vivants absorbent fortement le rayonnement IR, la pénétration du laser est faible et la chaleur dégagée intense. Lors de l'intervention, la surface des tissus irradiés est nécrosée et il ne se produit quasiment aucun saignement. Cette technique est très employée pour la rectification du voile du palais, pour l'ablation de petites tumeurs ou excroissances sur les cordes vocales et, d'une façon générale, au cours de nombreuses interventions par endoscopie.

II.2 Matériaux transmetteurs existants

Quelles qu'en soient les applications, le rayonnement IR doit être produit, guidé, transmis, collecté et détecté. Si les techniques de production et détection sont bien maîtrisées, l'optique IR manque encore de matériaux transmetteurs performants. Cependant, des matériaux utilisables existent.

II.2.1 Matériaux cristallins

Mono ou polycristallins, les matériaux cristallins peuvent être élaborés par diverses méthodes : croissance cristalline, frittage, hot pressing, etc... Certains peuvent être fibrés par extrusion. Le tableau II-III précise les principales caractéristiques de transmission de quelques fibres cristallines les plus courantes.

Convenant en théorie pour la plupart des applications IR, ces matériaux possèdent, néanmoins, de nombreux inconvénients qui limitent fortement leur utilisation. D'une part, certains -comme les halogénures de thallium- sont très toxiques ; leur résistance chimique est souvent faible (solubles dans l'eau) et, sous forme de fibre, ils sont mécaniquement très fragiles. D'autre part, leurs propriétés optiques sont, en pratique, rapidement limitées par des phénomènes de diffusion dus à des défauts de cristallisation ou des joints de grains.

II.2.2 Matériaux vitreux

L'emploi de matériaux vitreux en optique permet d'allier les propriétés de transmission de la lumière à des caractéristiques de mise en oeuvre, de fibrage et d'homogénéité plus satisfaisantes que celles des matériaux cristallins. Cependant, deux types de contraintes conditionnent leur utilisation et dirigent les recherches dans ce domaine : d'une part, les contraintes physiques relatives aux propriétés de transmission et d'autre part, les contraintes chimiques qui traduisent en fait les particularités structurales et thermodynamiques des verres et de l'état vitreux en général.

Tableau II-III : Propriétés de transmission IR de quelques fibres cristallines.

Nature de la fibre m : mono-, p : poly- cristalline	Limite de transmission dans l'IR (μm)	Atténuation à 10.6 μm (dBm^{-1})
AgCl-AgBr (p)	20	6
CsBr (m)	40	5
CsI (m)	50	10
TlBr-TlI (p)	35	0.3

II.2.2.1 Définition d'un verre

Dans son acception la plus usuelle, le terme de verre désigne un matériau transparent et fragile, obtenu le plus souvent par figeage d'une fonte liquide, composée majoritairement de silice. Dans un contexte scientifique, cette définition est à la fois trop restrictive et trop floue. Une définition globale ne peut se faire qu'en tenant compte des propriétés spécifiques de ces matériaux.

◇ Propriétés structurales

La particularité structurale des matériaux vitreux est justement de ne pas posséder de structure, du moins dans le sens cristallographique du terme. Ceci ne signifie pas pour autant l'absence de toute forme d'organisation. Pratiquement, et quelque soit la nature du matériau considéré, on distingue généralement trois types d'ordre : l'ordre à courte distance, l'ordre à moyenne distance et l'ordre à longue distance.

- **Ordre à courte distance**

L'ordre à courte distance couvre le domaine des distances comprises entre 0 et 5Å environ. Il caractérise l'arrangement local autour d'un atome donné et décrit en fait les différents polyèdres de coordination qui sont les unités structurales de base de tout matériau.

- **Ordre à moyenne distance**

L'ordre à moyenne distance couvre les distances de 5 à 20Å environ et caractérise l'arrangement relatif des différentes unités structurales de base. Il s'applique donc plus particulièrement aux solides covalents formant des unités moléculaires présentant une structure précise telle que des cycles, des chaînes ou des chaînons (borates, phosphates, ...) pour lesquels un angle dièdre entre unités voisines peut être défini.

- **Ordre à longue distance**

Contrairement aux solides cristallisés qui se caractérisent par leur structure périodique, il n'existe pas d'ordre à longue distance au sein des verres. Les seules

entités présentant un ordre structural au delà de 20-30Å sont associées à des inhomogénéités comme des inclusions, des séparations de phases, des cristallites, des microbulles, etc.

La différenciation de ces ordres structuraux est bien sûr quelque peu arbitraire mais elle permet de fixer des ordres de grandeur et d'introduire la notion de *structure vitreuse*. On entend par structure vitreuse l'ensemble des corrélations structurales courtes et moyennes distances apparaissant au sein du verre.

D'un point de vue structural, on peut donc définir un verre comme un "solide non cristallin" [1]. Cependant pour obtenir une définition plus rigoureuse, il faut tenir compte des propriétés thermiques des verres.

◇ Propriétés thermiques

La figure II-4 compare l'évolution de l'enthalpie d'un verre et d'un solide cristallisé de même composition en fonction de la température.

Dans le cas du composé cristallisé, l'enthalpie présente une discontinuité caractéristique de la fusion. Dans le cas du verre, cette discontinuité n'existe pas. Le verre est à l'état de liquide surfondu. En deçà d'une certaine température, dite température de transition vitreuse (T_g), les enthalpies du verre et du cristal varient de façon parallèle. A cette température, le verre passe alors de l'état de liquide surfondu à celui de liquide figé et adopte donc un état solide.

Ce phénomène de transition vitreuse est caractéristique des matériaux vitreux indépendamment de leur formulation chimique ou de leur mode de préparation. On notera que, quelle que soit la température, l'enthalpie du verre est toujours supérieure à celle du cristal. L'état vitreux est donc un état métastable de la matière et seules des barrières cinétiques empêchent l'évolution du matériau vers un état stable, i.e. l'état cristallin.

Lors de la transformation d'une phase homogène (liquide ou verre) en phase cristallisée, on distingue classiquement deux étapes : la germination (ou nucléation) et la croissance [1]. Pendant l'étape de germination se créent, au gré des fluctuations structurales produites par l'agitation thermique, soit de façon homogène, soit de façon

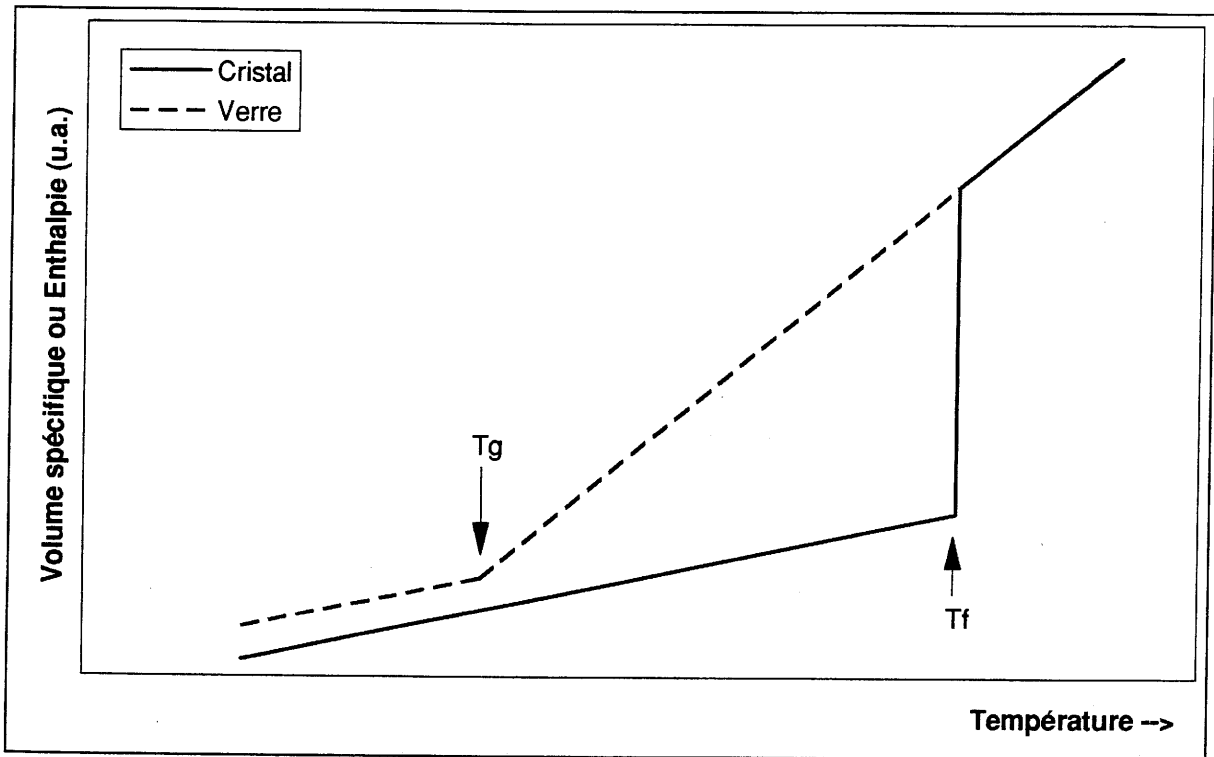


Figure II-4 : Evolution comparée de l'enthalpie (ou du volume spécifique) d'un verre et d'un cristal de même composition chimique en fonction de la température.

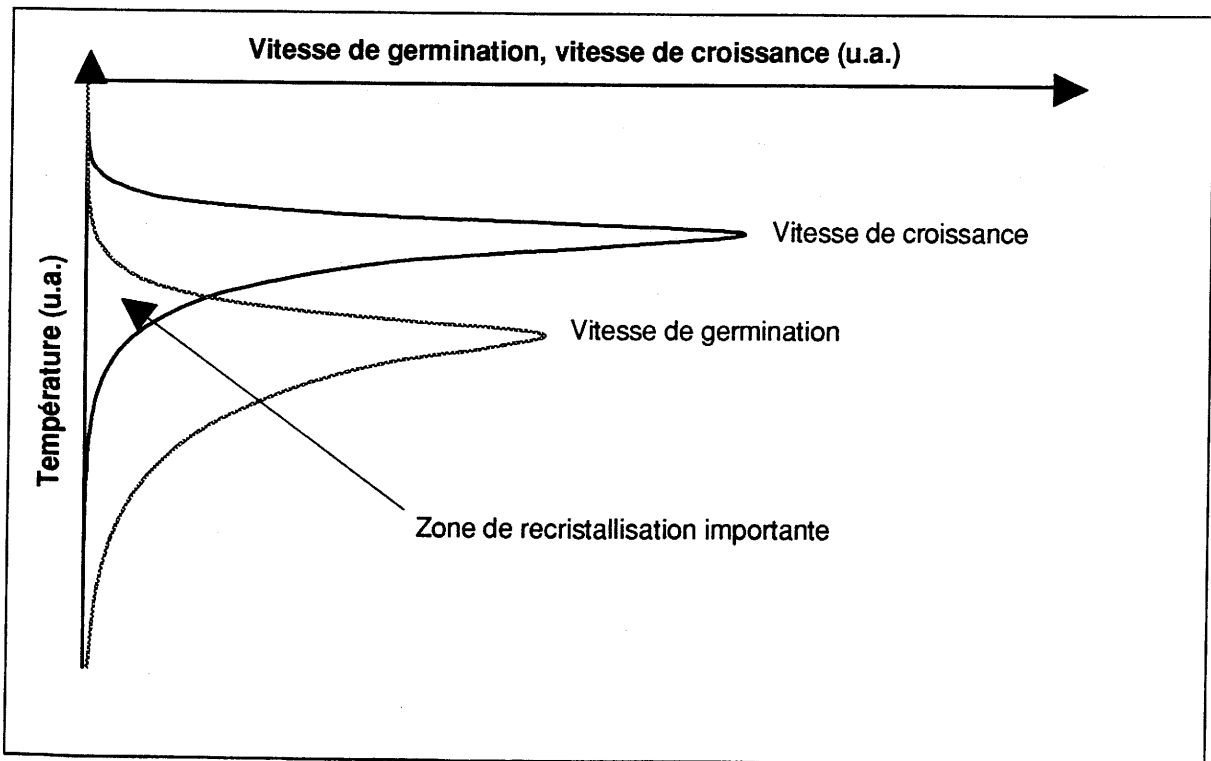


Figure II-5 : Evolution schématique des vitesses de germination et de croissance en fonction de la température.

hétérogène, des amas atomiques ou embryons qui, s'ils dépassent une certaine taille critique, forment alors des germes (ou nucléus) à partir desquels la cristallisation pourra se développer.

Au cours de l'étape de croissance, les germes grossissent par addition successives de couches d'atomes prélevés au sein de la phase liquide ou vitreuse avoisinante et conduisent finalement à la formation de particules cristallines.

La vitesse de germination et la vitesse de croissance dépendent, toutes deux, de la température. Une cristallisation rapide et importante ne pourra se développer que dans le domaine de température où la vitesse de germination et la vitesse de croissance sont élevées (fig. II-5). Si l'on souhaite limiter la cristallisation, il faut traverser ce domaine de température le plus vite possible.

Pratiquement, on ne pourra donc obtenir un verre par figeage d'une phase liquide qu'à condition de respecter une vitesse de refroidissement ou de trempe minimale en relation étroite avec l'aptitude que possède la fonte à vitrifier. Cette vitesse de trempe devant, par ailleurs, rester compatible avec les capacités du matériau à supporter sans dommage les chocs thermiques. Un traitement thermique approprié (recuit) pourra être pratiqué pour éliminer les contraintes mécaniques résiduelles.

II.2.2.2 Contraintes chimiques

Du point de vue de la chimie, la difficulté essentielle réside dans le fait qu'il n'existe pas de critère à priori, réellement prédictif, de la formation et de la stabilité vitreuse. La théorie de Zachariasen [2] permettant de classer les composants d'un verre en trois catégories (formateurs, modificateurs et intermédiaires) constitue sûrement la première tentative en ce sens. Toutefois, ce modèle ne s'applique, presque exclusivement, qu'aux verres d'oxydes.

Cependant, quelques idées directrices générales existent. Ainsi, l'existence de liaisons mixtes (iono-covalentes) semble nécessaire à la vitrification. Les liaisons fortement covalentes sont trop dirigées pour permettre un désordre structural et des liaisons trop ioniques sont propices aux réarrangements atomiques au sein du liquide ou du verre, favorisant la cristallisation.

Suivant ce principe, différents auteurs [3-5] proposent diverses méthodes d'évaluation ou de classification de l'aptitude à la vitrification d'un composé ou d'un mélange de composés en fonction de leurs enthalpies de formation ou de dissociation, de la charge des cations, de leurs pouvoirs polarisants, etc... Cependant, l'emploi de ces tables reste d'une utilité assez limitée.

On peut, aussi, effectuer une approche cinétique du problème en adoptant le point de vue qu'un verre est un liquide dont on a fortement empêché la cristallisation. Malheureusement, dans l'immense majorité des cas, les données initiales nécessaires à une telle approche (mesures de viscosité, cinétiques de germination et de croissance cristalline,...) sont incomplètes ou inconnues. Leurs déterminations sont longues et, en général, font l'objet d'études à part entière [6, 7].

La découverte de nouveaux systèmes vitreux reste donc le fruit de nombreuses recherches systématiques guidées, pour une large part, par l'expérience et l'intuition du chimiste.

II.2.2.3 Contraintes physiques

Dans le cadre d'une application des verres à l'optique IR, les contraintes concernent évidemment les propriétés de transmission du matériau. Trois types de phénomènes intrinsèques conditionnent cette transmission : l'absorption électronique, l'absorption multiphonon et les phénomènes de diffusion.

◇ L'absorption électronique

Due à des transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction, l'absorption électronique limite la fenêtre de transmission vers les hautes fréquences. La fréquence de *cut on* au-delà de laquelle le verre absorbe le rayonnement, peut être calculée par la relation :

$$\nu_g = \frac{E_g}{h.c}$$

où E_g représente l'énergie du gap, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.

Une valeur de E_g élevée favorisera donc la transmission vers les hautes fréquences.

◇ L'absorption multiphonon

L'absorption multiphonon limite la transmission dans le domaine des basses fréquences. Ce phénomène est dû à l'interaction entre les photons du rayonnement incident et les modes de vibrations du réseau atomique du verre. Le mode de vibrations de plus haute fréquence peut être approché à l'aide d'un simple modèle de molécule diatomique dont la fréquence de vibration est donnée par :

$$\nu_d = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où k est la constante de force de la liaison et μ la masse réduite des deux atomes.

La fréquence effective de fin de fenêtre de transmission (*cut off*) est le plus souvent un multiple de ν_d fonction du nombre de phonons (quanta d'ondes de vibrations de réseau) mis en jeu lors du phénomène. D'une façon générale, les matériaux constitués d'atomes lourds, formant des liaisons ioniques (k faible et μ élevé), possèdent une basse fréquence de cut off.

◇ Les phénomènes de diffusion

Les phénomènes de diffusion rendent compte des pertes subies par un rayonnement dans un verre dues à des variations de densité ou d'indice. Pour un rayonnement de longueur d'onde λ donnée, suivant la taille des centres diffusants, on peut distinguer trois cas :

1. Si la taille des centres diffusants est très inférieure à λ , on peut appliquer la théorie de la diffusion de Rayleigh. L'intensité diffusée varie alors proportionnellement à $1/\lambda^4$.
2. Si la taille des centres diffusants est de l'ordre de λ (bulles, inclusions, microcristallites), on observe alors une diffusion dite de Mie.
3. Si les centres diffusants sont de taille supérieure à λ , la diffusion devient alors indépendante de la longueur d'onde et l'intensité diffusée bien plus importante.

Outre ces mécanismes dits intrinsèques, des causes dites extrinsèques au matériau peuvent être à l'origine de nombreuses pertes de transmission. La présence d'impuretés, telles que des éléments de transitions ou des terres rares, des traces d'eau, des groupements

hydroxyle, sulfate ou autres, provoque l'apparition de bandes d'absorption qui altèrent la fenêtre de transmission.

La recherche et le développement de matériaux vitreux doit tenir compte de toutes ces contraintes. Dans l'optique d'une application pour la transmission IR, on privilégie donc des matériaux isolants avec un gap optique suffisant, constitués d'atomes lourds formant des liaisons au caractère ionique marqué. Cette dernière condition n'est pas de nature à favoriser la vitrification des systèmes envisageables. Néanmoins, ces matériaux doivent posséder une résistance à la dévitrification suffisamment grande pour limiter, lors de traitements thermiques ultérieurs, l'apparition de cristallites ou microcristallites qui provoqueraient d'importantes pertes par diffusion. Enfin, les méthodes de préparation et de mise en oeuvre choisies doivent permettre d'éviter toute contamination par des impuretés qui entraîneraient l'apparition de bandes d'absorption parasites.

II.2.2.4 Etude critique des systèmes vitreux existants

Il existe actuellement de nombreux systèmes vitreux envisageables pour l'optique IR. Le tableau II-IV présente quelques compositions vitreuses ainsi que leurs limites de transmission dans l'IR. Ces systèmes peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leurs compositions chimiques.

◇ Les verres d'oxydes lourds

Dérivant directement des verres d'optique classiques, ces systèmes vitrifient facilement. Ces verres possèdent, dans l'ensemble, des propriétés optiques et mécaniques très satisfaisantes. Toutefois, leur fenêtre de transmission est limitée dans l'IR à environ $6\mu\text{m}$. Il ne transmettent donc pas dans la fenêtre atmosphérique comprise entre 8 et $13.5\mu\text{m}$.

◇ Les verres de fluorures

La fabrication des verres de fluorures est, de nos jours, bien maîtrisée. Leurs propriétés mécaniques ainsi que leur résistance à la dévitrification sont bonnes. En outre, ils possèdent une très grande transparence et leur fenêtre de transmission couvre le domaine de l'UV-visible aux environs de $8-9\mu\text{m}$ dans l'IR.

Tableau II-IV : Limites de transmission dans l'IR de différents systèmes vitreux.

Systèmes vitreux	Limite de transmission IR (μm)	Référence
GeO ₂ -PbO	5.5	8
Ga ₂ O ₃ -SrO-PbO	6	8
TeO ₂ -Bi ₂ O ₃	6.3	9
As ₂ O ₃ -PbO-Bi ₂ O ₃	5.7	8
ZrF ₄ -BaF ₂ -YbF ₃	8	10
ThF ₄ -BaF ₂ -YbF ₃ -ZnF ₂	9	11
HfF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃	8.5	12
AlF ₃ -BaF ₂ -CaF ₂ -YF ₃	5.2	13
LnF ₃ -BaF ₂ -MnF ₂	9.5	14
CdF ₂ -BaF ₂ -ZnF ₂	8.5	15
BiCl ₃ -KCl	14	16
CdCl ₂ -BaCl ₂ -KCl	25	15
ZnBr ₂	23	17
CdI ₂ -CsI-TlI	28	18
As ₂ S ₃	12	19
GeS ₃	11	20
Ge-Sb-Se	15	21
Ge-As-Te	16	22
As ₂ S ₃ -BiCl ₃ -KCl	11	23
Sb ₂ Se ₃ -CuI	18	24
Ge-S-I	10	25
Te-S-Br	13	23

◇ Les verres d'halogénures

Ces verres possèdent une excellente transparence et une fenêtre de transmission très large. Elle s'étend de l'UV-visible à $14\mu\text{m}$, voire $20\mu\text{m}$ et plus pour les plus performants. Malheureusement, ces verres sont généralement hygroscopiques, de tenue mécanique faible et possèdent une forte tendance à la dévitrification. Ils apparaissent, de plus en plus, comme des "curiosités de laboratoire" sans aucune possibilité réelle de développement.

◇ les verres de chalcogénures

Dans l'optique d'une application dans l'IR, les verres de chalcogénures sont parmi les solutions les plus anciennement envisagées. Ils vitrifient aisément ; leur stabilité dans le temps et en température est bonne et leur domaine de transmission s'étend jusqu'à 15 ou $16\mu\text{m}$ dans l'IR. Cependant, hormis quelques systèmes à très forte teneur en As_2S_3 , ils ne transmettent pas dans le visible. Dans la pratique, cette absence de transmission dans le visible gêne considérablement le développement et la mise en oeuvre de ces matériaux qui présentent encore des pertes notables par diffusion.

◇ Les verres chalcohalogénés

A l'intersection entre les verres d'halogénures et les verres de chalcogénures, les verres chalcohalogénés sont, en quelque sorte, les derniers nés de la recherche fondamentale. Dans l'ensemble, leurs propriétés mécaniques et optiques sont intermédiaires entre celles des verres d'halogénures et celles des verres de chalcogénures. Certains possèdent une fenêtre de transmission très large allant du visible au moyen IR, ouvrant des perspectives prometteuses.

Cette revue montre la diversité des compositions vitreuses utilisables pour l'optique IR. Dans la pratique, le domaine du proche IR peut être couvert soit par les verres d'oxydes (verres de silice inclus), soit par les verres fluorés. Ces matériaux sont techniquement au point et d'ores et déjà commercialisés. Pour des applications visant la dernière fenêtre atmosphérique ($8\mu\text{m} > \lambda > 13.5\mu\text{m}$), l'emploi de matériaux tels que les verres d'halogénures, de chalcogénures ou des verres chalcohalogénés peut être envisagé. Leur forte tendance à la dévitrification ou leurs pertes par diffusion trop importantes n'ont, jusqu'à présent, pas permis de dépasser le stade du prototype. Les verres chalcohalogénés constituent cependant

une voie très intéressante. De part leur composition chimique, on peut espérer découvrir des compositions alliant les qualités optiques des verres d'halogénures à la stabilité des verres de chalcogénures.

II.3 Verres thiohalogénés de mercure et de plomb - des matériaux prometteurs

Les verres thiohalogénés de mercure et de plomb ont été découverts, en 1987, au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS par J.J. Videau *et al.* [26]. Dans le cadre d'une application dans la dernière fenêtre atmosphérique, ces verres présentent, des propriétés optiques et thermiques de nature à faciliter leur développement et leur mise en oeuvre ultérieure. Ainsi, ils ont fait l'objet d'une prise de brevet commun entre l'université de Bordeaux I et la société *Le Verre Fluoré*. Nous rappellerons ici leurs caractéristiques principales.

◇ Domaine vitreux

Issus du pseudo ternaire $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$, ces verres appartiennent à la famille des verres chalcobalogénés. Le domaine vitreux, grossièrement centré autour de la composition 40 HgS 40 PbBr_2 20 PbI_2 , est représenté sur la figure II-6. Les compositions, à l'intérieur de ce domaine, vitrifient assez facilement et permettent d'obtenir des échantillons vitreux massifs d'une taille de quelques centimètres.

◇ Températures caractéristiques

Les températures de transition vitreuse (T_g) et de recristallisation (T_c) de ces verres sont respectivement comprises entre 84 et 136°C et 128 et 182°C. La fusion des phases cristallisées se produit à environ 275°C. La différence T_c-T_g , variant de 40 à 55°C suivant la composition, indique une assez bonne stabilité thermique, corroborant ainsi la bonne aptitude à la vitrification observée lors de la préparation.

◇ Fenêtre de transmission

De couleur rouge à orangé suivant la composition, ces verres possèdent une fenêtre de transmission qui s'étend typiquement de 0.65 μm dans le visible à environ 13 μm dans l'IR. Ces verres peuvent donc être utilisés dans la dernière fenêtre atmosphérique. On peut les coupler à des laser CO et CO_2 mais aussi à un laser émettant dans le visible tel que le laser He-Ne.

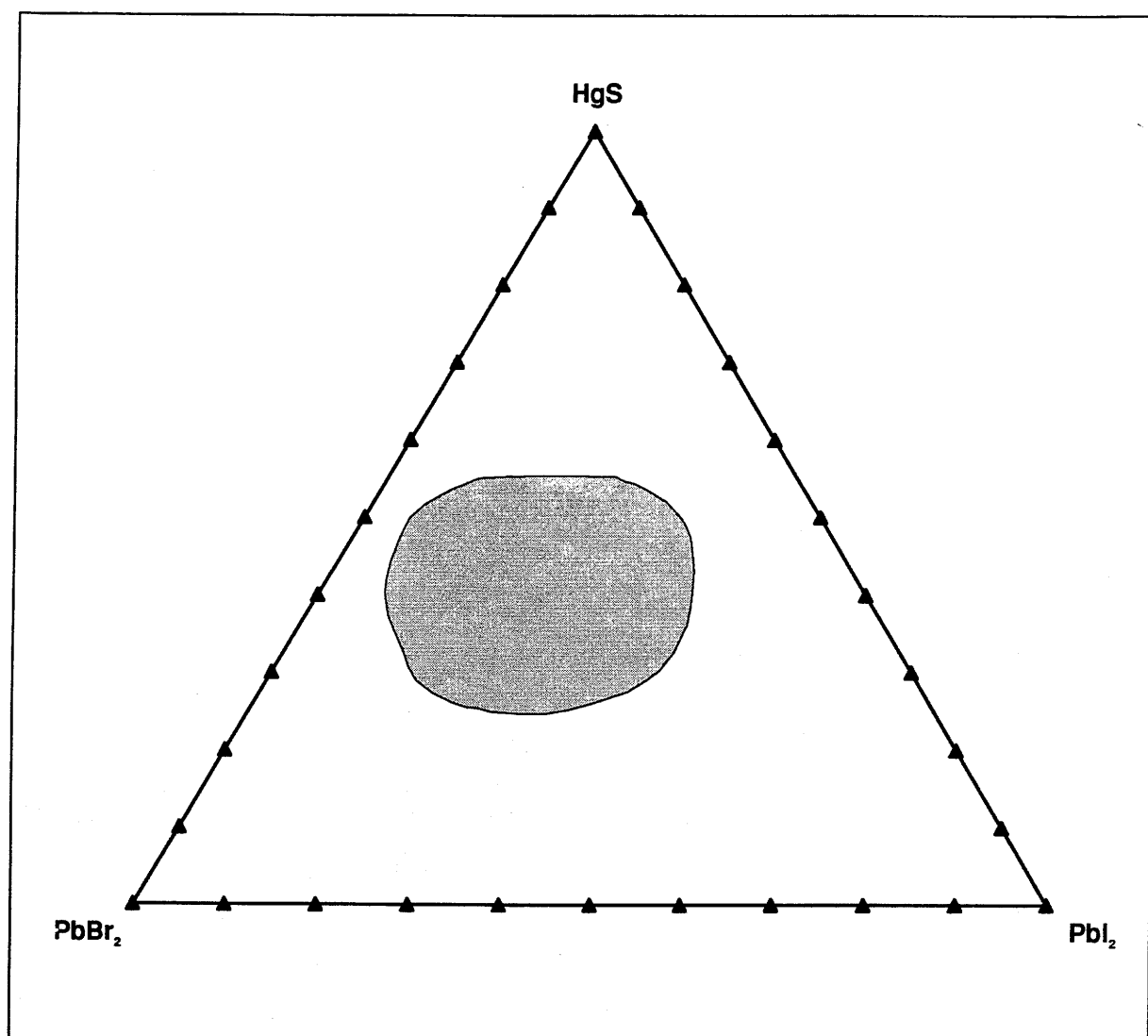


Figure II-6 : Domaine vitreux dans le système pseudo ternaire HgS-PbBr₂-PbI₂, d'après [26].

Cette transparence dans le visible est de nature à faciliter considérablement le développement des techniques d'élaboration des verres ou des fibres optiques mais aussi leur utilisation.

Dès lors qu'il est facile d'identifier les défauts, de les dénombrer, de suivre leur multiplication ou disparition en fonction de la composition et des processus de synthèse utilisés, on peut établir des corrélations entre les données observables et les mesures spectrométriques, et ainsi, améliorer rapidement la qualité optique du matériau.

L'utilisation d'un laser émettant dans le visible permettra de visualiser le point d'impact du rayonnement IR et simplifiera ainsi les problèmes d'alignement dans les montages optiques.

II.4 Conclusion

En conclusion, il apparaît que le rayonnement IR offre de vastes champs d'applications, malheureusement limités par l'absence de matériaux transmetteurs adéquats.

Comme nous venons de le voir, la plupart des matériaux existants, tant cristallisés que vitreux, ne satisfont pas pleinement aux exigences technologiques, notamment dans la fenêtre de 8-12 μm . Cependant, la découverte récente de verres thiohalogénés de mercure et de plomb offrant, à la fois, un domaine de transmission allant du visible à plus de 10.6 μm , une stabilité vitreuse convenable et une bonne tenue chimique vis-à-vis des agents atmosphériques, constituent une nouvelle classe de matériaux prometteurs.

Nonobstant, entre une découverte scientifique prometteuse et son utilisation pratique, de nombreux obstacles doivent encore être surmontés. Les verres thiohalogénés de mercure et de plomb, malgré leurs qualités indéniables, n'échappent pas à cette règle. Ces verres possèdent encore de nombreuses imperfections telles que la présence de bulles, d'inclusions et d'impuretés de toutes sortes et de larges bandes d'absorption qui parasitent la fenêtre de transmission. En outre, il n'est pas certain que leur résistance à la dévitrification soit suffisante pour permettre l'élaboration de pièces ou de fibres de très bonne qualité optique.

Dans le chapitre qui suit, nous nous efforcerons donc de mettre au point un procédé de synthèse qui permette de minimiser les imperfections qui altèrent la fenêtre de transmission. Ensuite, nous rechercherons de nouvelles compositions vitreuses dérivant de celles des verres thiohalogénés de mercure et de plomb possédant une meilleure stabilité vitreuse.

II.5 Bibliographie chapitre II

- 1 Zarzycki J.,
Le verre et l'état vitreux, ed. Masson (Paris) (1982)
- 2 Zachariasen W.H.,
J. Amer. Chem. Soc., **54**, 10, 3841 (1932)
- 3 Sun K.H.,
J. Amer. Ceram. Soc., **30**, 9, 277 (1947)
- 4 Portier J.,
J. Non Cryst. Solids, **112**, 15 (1989)
- 5 Tsobny B.,
Thèse Université Bordeaux I (1989)
- 6 Turnbull D., Cohen M.H.,
J. Chem. Phys., **34**, 120 (1961)
- 7 Uhlmann D.R.,
J. Non Cryst. Solids, **7**, 337 (1972)
- 8 Donald I.W., McMillan P.W.,
J. Mat Science, **13**, 2301 (1978)
- 9 Ulrich D.,
J. Amer. Ceram. Soc., **47**, 11, 595 (1964)
- 10 Poignant H., Le Mellot J.,
Mat. Res. Bull., **17**, 829 (1982)
- 11 Fonteneau G. *et al.*,
J. Non Cryst. Solids, **50**, 61 (1982)
- 12 Drexhage M.G. *et al.*,
Mat. Res. Bull., **15**, 213 (1980)
- 13 Kanamori T. *et al.*,
Jap. J Appl. Phys., **20**, 5, 326 (1981)

- 14 Page Y. *et al.*,
Mat. Res. Bull., **17**, 647 (1982)
- 15 Mateck M. *et al.*,
J. Non Cryst. Solids, **56**, 81 (1983)
- 16 Angel C.A., Ziegler D.C.,
Mat. Res. Bull., **16**, 279 (1981)
- 17 Hu J. *et al.*,
J. Non Cryst. Solids, **51**, 269 (1983)
- 18 Cooper E.I., Angel C.A.,
J. Non Cryst. Solids, **56**, 75 (1983)
- 19 Gannon J.R.,
J. Non Cryst. Solids, **42**, 239 (1980)
- 20 Shibata S.,
Mat. Res. Bull., **16**, 703 (1981)
- 21 Winter A.,
Verres et réfractaires, **36**, 2, 357 (1982)
- 22 Savage J.A.,
J. Non Cryst. Solids, **47**, 101 (1982)
- 23 Gan Fuxi,
J. Non Cryst. Solids, **140**, 184 (1992)
- 24 Xiujian Zhao *et al.*,
J. Non Cryst. Solids, **167**, 70 (1994)
- 25 Seddon A.B., Hemingway M.A.,
Phys. Chem. Glasses, **35**, 210 (1994)
- 26 Videau J.J. *et al.*,
Mat. Res. Bull., **36**, 375 (1991)

III. Amélioration des verres thiohalogénés de Mercure et de Plomb - Extension à de nouvelles compositions

Comme nous l'avons montré les verres thiohalogénés de mercure et de plomb sont des matériaux d'optique IR très prometteurs. Cependant, ils souffrent encore de défauts majeurs qui empêchent leur utilisation. Parmi ceux ci, les deux plus importants sont, d'une part, une certaine faiblesse de la stabilité vitreuse ou résistance à la dévitrification due à une nucléation homogène non négligeable et d'autre part, la présence d'impuretés qui, non seulement, altèrent la fenêtre de transmission du matériau mais aussi favorisent une nucléation hétérogène.

Il apparait donc important de mettre au point, en priorité, un procédé d'élaboration utilisant des produits de départ épurés et permettant de réaliser de façon reproductible des échantillons vitreux de bonne qualité optique. Dans ces conditions, il sera indispensable de vérifier et, s'il y a lieu, de redéfinir les limites du domaine vitreux du système $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$.

Afin de sélectionner la (ou les) meilleure(s) composition(s) vitreuse(s) dans ce domaine, il est nécessaire d'adopter auparavant un critère simple, mais néanmoins efficace, d'évaluation de la stabilité vitreuse des échantillons synthétisés.

Enfin, l'amélioration de la stabilité vitreuse passe inévitablement par la recherche de nouvelles compositions. La façon la plus commune de procéder consiste à modifier une composition vitreuse donnée -on choisit généralement la plus stable- pour la rendre plus complexe. Ainsi, suivant le principe de confusion de Poulain [1], on peut espérer obtenir de nouvelles compositions vitreuses plus stables que le verre d'origine par addition ou substitution partielle d'un ou plusieurs composés. Cependant, la diversité des compositions envisageables est telle que ce genre de recherche peut rapidement s'avérer fastidieux. Nous avons donc opté pour une approche en deux étapes :

1. par addition à une composition de base donnée, rechercher et sélectionner le (ou les) composé(s) favorisant la stabilité vitreuse tout en conservant les propriétés optiques du verre ;
2. optimiser les compositions vitreuses obtenues par substitution totale ou partielle d'un composant d'origine par un des composés sélectionnés.

III.1 Evaluation de la stabilité vitreuse

La stabilité vitreuse est un concept assez général et plutôt flou, englobant de façon indifférenciée les divers aspects permettant de juger de l'aptitude qu'a un composé donné d'adopter et de conserver un état vitreux. Il réunit donc les notions de *pouvoir vitrifiant* et de *résistance à la dévitrification*. Ces deux notions, bien qu'intimement liées, recouvrent néanmoins deux aspects distincts du passage de l'état liquide visqueux à l'état cristallisé.

Le pouvoir vitrifiant qualifie l'aptitude d'un composé d'adopter, à partir de l'état liquide et par refroidissement, un état vitreux. La résistance à la dévitrification, quant à elle, qualifie la capacité d'un verre de supporter un réchauffement à une température supérieure à sa température de transition vitreuse pendant un temps prolongé, sans recristalliser pour autant.

Malheureusement, il est difficile d'associer à la résistance à la dévitrification ou au pouvoir vitrifiant une grandeur physique représentative. La seule façon objective de les quantifier, un temps soit peu, nécessite l'étude de la cinétique de recristallisation [2,3]. Ces études, généralement délicates, impliquent un grand nombre de manipulations et sont donc plutôt longues. Pour notre part, nous avons préféré choisir un critère moins rigoureux mais plus facilement déterminable.

L'analyse thermique d'un verre fait typiquement apparaître trois phénomènes : la transition vitreuse, la recristallisation du verre et la fusion de la (ou les) phase(s) cristallisée(s) (cf. fig. III-1). Les températures auxquelles se produisent ces transitions (respectivement T_g , T_c et T_f) sont aisément mesurables.

Plus T_c est élevée, comparativement à T_g , plus il faut fournir d'énergie au verre pour provoquer la cristallisation. La différence $T_c - T_g$ donne donc une estimation de la résistance à la dévitrification du verre.

Au voisinage et au delà de T_c , la vitesse de recristallisation est grande. Lors de la fabrication d'un verre, partant de l'état liquide, il faudra donc atteindre le plus rapidement possible une température inférieure à T_c si l'on veut éviter une recristallisation importante.

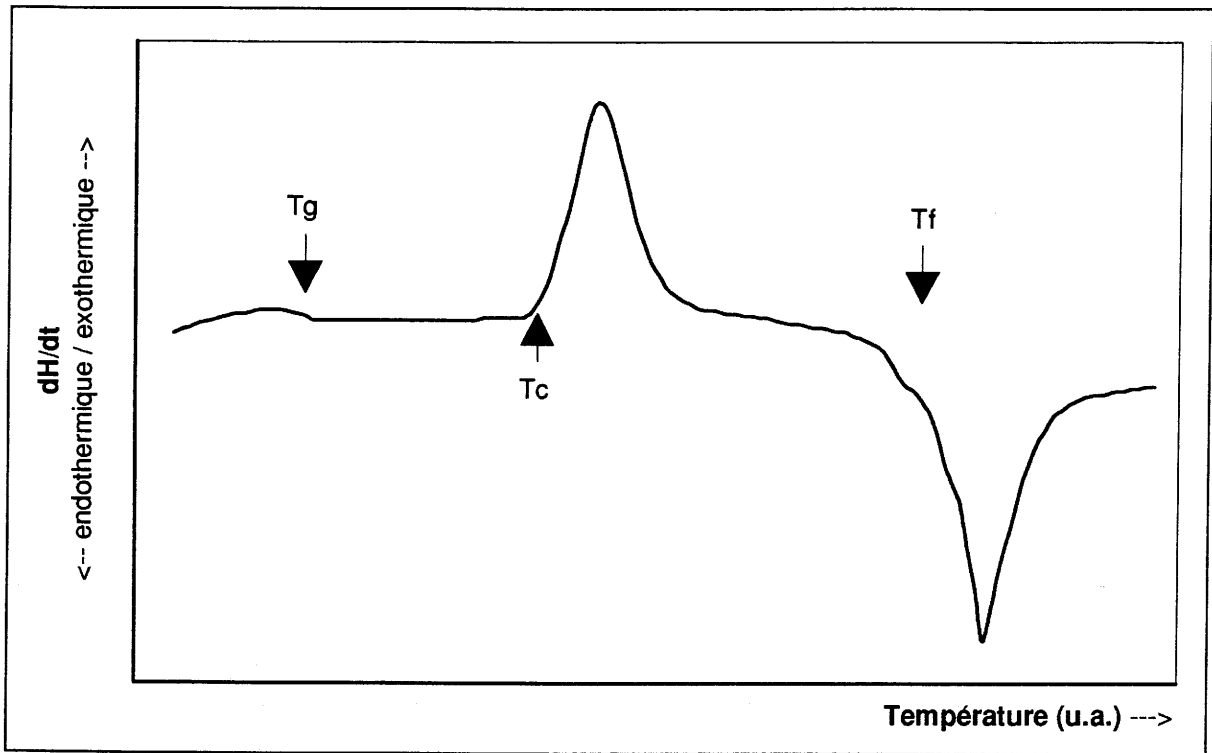


Figure III-1 : Thermogramme typique d'un verre.

Ceci est d'autant plus facile que la différence $T_f - T_c$ est réduite. Cette différence donne donc une idée de la facilité avec laquelle on obtiendra un verre et donc une estimation du pouvoir vitrifiant.

A partir de ces considérations Hruby [4] introduisit le facteur de stabilité H défini par :

$$H = \frac{T_c - T_g}{T_f - T_c}$$

En fait, sur ces mêmes considérations, d'autres critères du même genre ont été introduits comme, par exemple, le critère de Hruby simplifié H' ou le facteur S de Poulain et Saad [5].

Cependant, certaines réserves doivent être faites quant à l'utilisation de ce genre de critères. Aucun de ces facteurs ne tient, d'une façon ou d'une autre, réellement compte de la cinétique de recristallisation. Ils ne forment donc, en aucun cas, un critère d'évaluation absolu de la stabilité vitreuse. Ils permettent, tout au plus, de comparer entre eux des verres de compositions voisines, élaborés et étudiés dans les mêmes conditions.

La validité de ces critères, ainsi que l'ensemble des limitations qui s'y rattachent, ont été confirmées très récemment par Weinberg [6]. Par comparaison entre la stabilité vitreuse, évaluée en terme de résistance à la dévitrification à partir des cinétiques de recristallisation, et les valeurs calculées d'après les différents facteurs de stabilité pour des verres de compositions chimiques voisines, Weinberg montre qu'il existe qualitativement une bonne corrélation, sous réserve de conserver une viscosité du même ordre de grandeur. Quantitativement, aucune corrélation n'a pu être établie. Cependant, quel que soit le facteur considéré, il évolue toujours dans le même sens que la stabilité vitreuse.

III.2 Techniques expérimentales

III.2.1 Synthèse

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, tous les verres synthétisés jusqu'alors présentaient d'importantes pertes de transmission dans le moyen IR, dues à la présence de larges bandes d'absorption parasites. Ces bandes sont révélatrices d'un certain nombre d'impuretés contenues dans les verres, conséquence directe de traces d'eau ou d'hydroxydes résiduels présents dans les produits de départ. L'eau comme les hydroxydes peuvent réagir de multiples façons avec les constituants en fusion pour former de nouveaux hydroxydes, oxydes ou sulfates ou bien des gaz tels que H₂S et SO₂. Ces composés, piégés ou dissous dans le verre, absorbent fortement dans le moyen IR et provoquent l'apparition de nombreuses hétérogénéités (micro bulles, inclusions, infondus) qui constituent autant de sources potentielles de nucléation et favorisent ainsi la recristallisation du verre. En conséquence, la présence de ces impuretés altère à la fois la qualité optique (transmission, diffusion) et la stabilité vitreuse des échantillons.

Les procédés de synthèse à mettre en oeuvre doivent donc permettre d'obtenir des produits de départ aussi purs que possible, exempts de trace d'eau, d'oxyde et d'hydroxyde et d'éviter toute contamination lors de la fabrication du verre.

III.2.1.1 Produits de départ

Les composés de départ étaient, soit des produits commerciaux, soit étaient préparés en laboratoire. Le tableau III-I présente de façon non exhaustive les composés employés et leur provenance.

Trois produits ont été préparés en laboratoire :

◇ Le bromure de plomb :

PbBr₂ était obtenu par précipitation en solution aqueuse suivant la réaction :

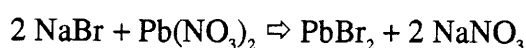


Tableau III-1 : Provenance et qualité des principaux produits chimiques commerciaux utilisés.

Produits	Désignation commerciale
Hg(CH ₃ COO) ₂	Aldrich 98%
Pb(NO ₃) ₂ , KI	Merck 99.5%
NaBr, AgI, CdI ₂	Aldrich 99%
TlI, TlBr, CdS, As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃	Ventron Ultrapure
SbI ₃ , SbBr ₃ , SnBr ₂	Ventron 99%
CdBr ₂ , PbCl ₂	Johnson-Matthey 98%

Le PbBr_2 présentant une solubilité dans l'eau, importante à chaud (4.36 g/L à 95°C) et faible à froid (0,45 g/L à 0°C) [7], a pu être purifié par recristallisation.

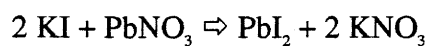
Le processus de synthèse comportant plusieurs étapes peut se résumer de la façon suivante :

- Dissolution à température ambiante de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et de NaBr dans l'eau distillée,
- Mélange des deux solutions et précipitation du PbBr_2 ,
- Filtrage et lavages répétés du filtrat à l'eau distillée,
- Redissolution à chaud du PbBr_2 dans l'eau distillée, filtrage des insolubles et recristallisation du PbBr_2 par refroidissement lent de la solution saturée,
- Filtrage, lavage et séchage du PbBr_2 recristallisé.

Sous l'action de la lumière solaire, PbBr_2 se décompose lentement en plomb métallique et brome. Il doit donc être conservé à l'abri du jour.

◇ L'iodure de plomb :

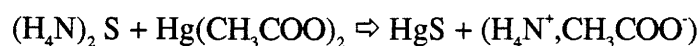
PbI_2 était synthétisé de façon analogue à PbBr_2 suivant la réaction :



Peu soluble dans l'eau, même chaude (0,42 g/L à 100°C) [7], PbI_2 n'a pu être purifié par recristallisation.

◇ Le sulfure de mercure :

HgS était préparé par précipitation à partir d'une solution d'acétate de mercure et de sulfure d'ammonium suivant la réaction :



Le HgS précipite sous sa forme noire métacinabre. Après filtration et lavages répétés à l'eau distillée, le sulfure de mercure était séché dans l'étuve à 110°C.

D'une façon générale, tous les produits étaient desséchés sous vide dynamique ($\approx 10^{-3}$ Torr) pendant 4 heures à une température comprise entre 80°C et 180°C selon la nature du produit.

Comme nous le verrons dans un paragraphe suivant, ces méthodes se sont néanmoins avérées insuffisantes pour éliminer toutes les traces d'eau ou d'hydroxydes. Nous avons finalement soumis les composants principaux des verres (essentiellement HgS et PbBr₂) à un traitement de purification supplémentaire par balayage gazeux.

Les produits étaient introduits dans une enceinte chauffante et portés à une température inférieure de 50°C à leur température de fusion (ou sublimation) sous courant d'argon sec. Ils étaient ensuite traités pendant 2 heures sous un mélange Ar + H₂S pour les sulfures et Ar + Br₂ pour les bromures avant d'être refroidis lentement.

Afin de prévenir tout problème de contamination par des agents atmosphériques, les produits de départ, après purification, étaient conservés et manipulés exclusivement en boîte sèche sous atmosphère d'argon (taux H₂O < 2ppm, taux O₂ < 2ppm).

III.2.1.2 Verres

Même en utilisant des produits de départ de grande pureté, il n'est pas pour autant évident d'obtenir des verres de bonne qualité ; soit parce que le traitement thermique est inapproprié, soit parce qu'en cours de synthèse, il se produit des réactions parasites entraînant une modification de la composition de la fonte et gênant la vitrification. Parmi les méthodes qui permettent d'éviter ce genre de problèmes, nous avons choisi la synthèse en ampoule de silice scellée sous vide.

Cette technique, couramment utilisée pour la synthèse des verres de chalcogénures, possède deux avantages. Le milieu réactionnel étant complètement isolé du milieu extérieur, ceci élimine donc, d'une part, toute réaction avec des agents extérieurs tels que l'oxygène de l'air et l'humidité ambiante et, d'autre part, évite aussi toute modification de composition chimique de la fonte due au départ intempestif de certains composés volatiles tels que, par exemple, HgI₂ ou SbI₃ dans notre cas, aux températures habituelles de synthèse. En contrepartie, l'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait qu'elle retient aussi les

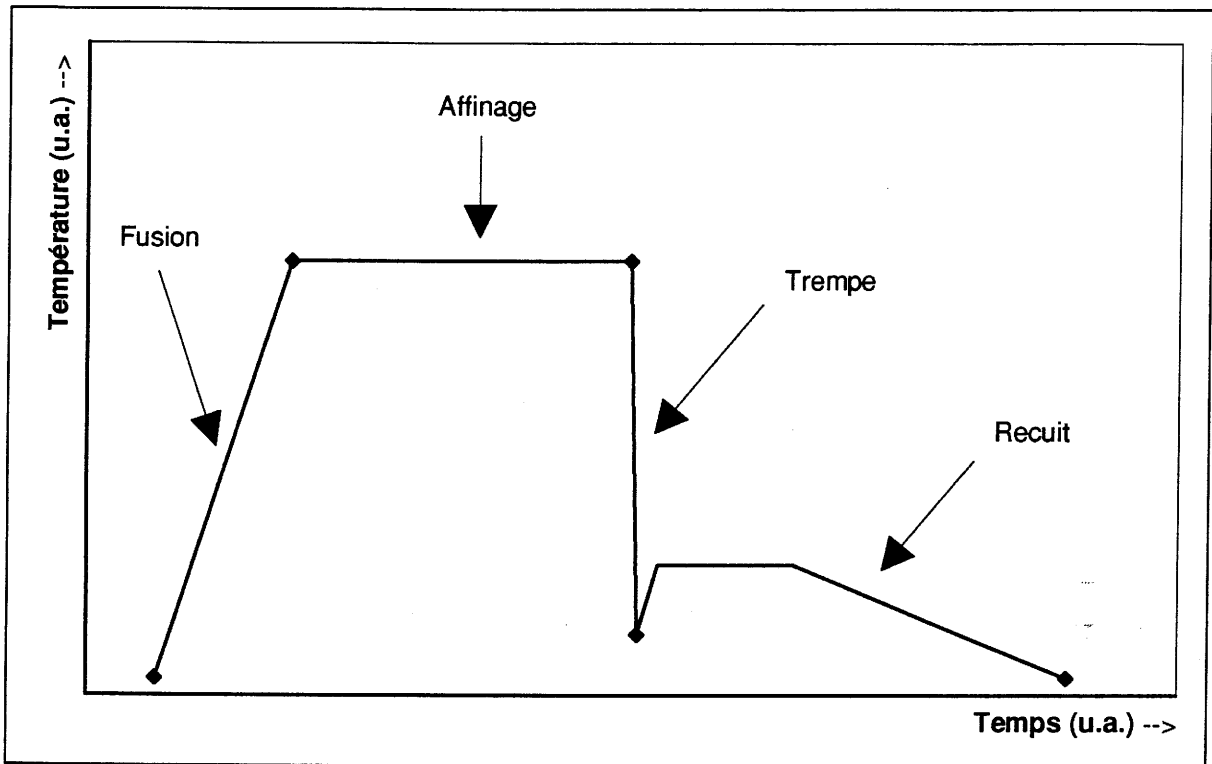


Figure III-2 : Profil thermique complet de la synthèse d'un verre.

impuretés volatiles ou gaz résiduels adsorbés qui, piégés, peuvent donc réagir avec la fonte et dégrader le futur verre.

Tous nos verres ont donc été préparés de la façon qui suit. En boîte sèche, les quantités désirées de produits de départ, finement broyés et mélangés, étaient introduits dans une ampoule de silice muni d'un robinet et préalablement traitée avec une solution d'acide fluorhydrique à 40% vol. pendant 15 minutes, afin d'éliminer les particules de silice déposées sur les parois lors de leur fabrication. L'ampoule était ensuite tirée sous vide dynamique ($\approx 10^{-3}$ Torr) pendant 1 heure puis scellée. Les ampoules, prêtes pour la synthèse des verres, étaient introduites dans le dispositif de fusion. Cet appareillage a été conçu de façon à autoriser une introduction et une extraction rapide de l'ampoule de synthèse de l'enceinte chauffante. Cette dernière, entièrement transparente, permettait de suivre de visu l'évolution des préparations tout au long des différentes étapes du traitement thermique.

Typiquement, le profil thermique nécessaire à l'obtention d'un verre se décompose en quatre étapes (cf. Fig. III-2) : la fusion, l'affinage, la trempe et le recuit.

Le mélange de poudres est réchauffé progressivement jusqu'à fusion complète. Cette étape peut être plus ou moins longue suivant la vitesse de chauffe utilisée. Une fois la fusion réalisée, la fonte est maintenue à une température dite température d'affinage.

Durant la période d'affinage, les mouvements de convection brassent le liquide en permanence. Le temps d'affinage est choisi assez long de façon à assurer une parfaite homogénéité de la fonte. Dans notre cas, pour une température d'affinage comprise entre 450°C et 550°C, la fonte étant très fluide, un temps d'affinage de 4 à 6 heures était suffisant.

Passé l'affinage, la fonte devait être brusquement refroidie pour la figer et obtenir le verre. C'est l'étape de trempe. Un refroidissement rapide provoque inévitablement l'apparition d'importantes contraintes mécaniques au sein du verre. Les verres obtenus sont donc très fragiles et quasiment inmanipulables s'ils ne subissent pas immédiatement un traitement de recuit. Le verre est porté à une température proche de sa T_g , pendant un temps plus ou moins long, puis refroidi doucement jusqu'à température ambiante, éliminant ainsi les contraintes résiduelles.

La température de transition vitreuse, fonction de la composition, ne nous étant pas connue à l'avance, il nous était impossible de procéder au recuit des verres immédiatement

après la trempe. Pour limiter les contraintes internes, nous avons donc délibérément opté pour une trempe moins brutale, c.a.d. par simple refroidissement à l'air de l'ampoule scellée.

Après détermination du T_g , le verre était recuit pendant 2 heures à la température de $T_g-20^\circ\text{C}$.

Toujours dans le but d'éliminer les dernières traces d'eau dans les verres, une méthode dite de multifusion a été essayée. Elle consistait à synthétiser le verre exactement dans les conditions décrites précédemment. Le verre obtenu, démoulé, finement broyé et réintroduit dans une ampoule neuve, subissait de nouveau le même traitement thermique. Cette étape pouvait être répétée autant de fois qu'on le souhaitait. L'intérêt de cette méthode résidait dans le fait qu'elle permettait de simuler, plus ou moins, une fusion en creuset ouvert mais sans pour autant poser tous les problèmes de perte de matière et donc de déplacement de composition chimique.

Tous les échantillons préparés se présentaient sous forme de blocs cylindriques de 8 à 9mm de diamètre et d'environ 20mm de longueur.

III.2.2 Caractérisations physico-chimiques

Certaines caractérisations ont été conduites de façon quasi systématique sur tous les échantillons vitreux et produits de départ synthétisés.

III.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (RX)

La technique d'analyse radiocristallographique sur poudre a été utilisée pour le contrôle systématique de la pureté des produits de départ synthétisés au laboratoire. L'indexation des raies de diffraction X et la comparaison avec les fiches ASTM a permis, d'une part, de s'assurer de la nature chimique du produit et, d'autre part, de déceler voire d'identifier certaines impuretés telles que l'hydroxybromure de plomb (PbOHBr) dans le bromure de plomb.

La limite de détection étant de l'ordre de quelques pour-cents, cette analyse est restée essentiellement qualitative. Elle nous servait surtout à vérifier, qu'à priori, aucun accident majeur altérant la qualité de nos produits de départ n'était survenu en cours de manipulation.

De même nous avons systématiquement contrôlé chaque verre synthétisé par diffraction des RX sur poudre. L'absence de toute raie de diffraction confirmait la nature vitreuse des échantillons.

Toutes ces analyses ont été réalisées en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre sur un spectrogoniomètre de marque Philips équipé d'un monochromateur arrière graphite.

III.2.2.2 Mesures thermiques

Les températures caractéristiques des différents phénomènes de transition de chacun des échantillons vitreux ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle.

Une quantité d'environ 50mg de poudre de verre pilé était introduite dans un creuset en acier inoxydable. Le creuset, serti hermétiquement, était ensuite placé dans l'enceinte de mesure de l'appareillage avec pour référence un creuset identique vide. Ils étaient ensuite chauffés sous argon jusqu'à 550°C à une vitesse de 5°C/min. Cette vitesse permettait une bonne détection des différents phénomènes endo et exothermiques.

Les températures déterminées (T_g , T_c et T_f) sont des températures dites "on set". Elles ont été mesurées au point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion de la courbe du flux thermique. Sauf spécification contraire, seul le premier phénomène représentatif de chaque type de transition a été pris en compte. Ainsi, si le thermogramme d'un verre faisait apparaître, par exemple, deux pics de fusion -ce qui était une chose courante- la température de fusion retenue était celle correspondant au premier pic.

Bien qu'assistée par informatique, la construction de la ligne de base et des tangentes est laissée, en partie, à l'appréciation de l'expérimentateur. Ainsi les températures de transition déterminées peuvent donc être légèrement différentes d'un expérimentateur à l'autre. De plus, l'incertitude sur les températures caractéristiques dépend de l'allure générale des thermogrammes et de la netteté des transitions. Dans nos conditions opératoires, nous avons pu évaluer l'incertitude globale sur les différentes températures à $\pm 5^\circ\text{C}$. Cette valeur constitue, en fait, la limite supérieure du plus grand écart observé sur deux échantillons de même composition. L'incertitude la plus probable est plutôt de l'ordre de $\pm 3^\circ\text{C}$.

Ces analyses thermiques et leur exploitation ont été effectuées sur des appareillages de marque Sétaram type DSC 92 et Seiko DSC 320.

III.2.2.3 Mesures optiques

Les spectres de transmission des échantillons de verres ont été enregistrés dans le domaine de longueur d'onde compris entre $0.4\mu\text{m}$ (25000cm^{-1}) et $25\mu\text{m}$ (400cm^{-1}). Cette large gamme de mesure nous a conduit à utiliser deux appareils différents : un spectrophotomètre double faisceaux UV-Vis-proche IR Carry 2415 pour l'exploration du domaine de $0.4\mu\text{m}$ à $2.5\mu\text{m}$ et un spectrophotomètre dispersif Perkin Elmer 983 double faisceaux dans le domaine de $2.5\mu\text{m}$ à $25\mu\text{m}$. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons massifs de verre à faces parallèles et polies, d'une épaisseur variant entre 4 et 8 mm.

Cette technique nous permettait de suivre l'influence des modifications de composition et d'élaboration sur la transmission optique des verres. En outre, comme le rayonnement IR moyen interagit fortement avec les molécules ou groupements moléculaires, la spectroscopie d'absorption IR est un excellent moyen pour mettre en évidence et identifier les impuretés piégés dans le verre.

Cette technique a aussi été essayée pour le contrôle de la pureté des produits de départ. Malheureusement, elle s'est avérée trop peu sensible pour déceler les faibles quantités d'impuretés dans ces produits.

III.2.2.4 Analyse chimique des verres

Afin de vérifier que la composition réelle des verres synthétisés correspondait bien à leur composition nominale, nous avons fait procéder à une analyse élémentaire de certains échantillons. Ces analyses ont été effectuées au Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux Gradignan (CENBG) en utilisant des méthodes d'analyse nucléaires comme la diffusion Rutherford (RBS) et la technique PIXE (Particle Induced X-ray Emission) [8].

III.3 Influence des conditions d'élaboration sur les verres de base

Les conditions d'élaboration des échantillons, telles qu'elles ont été présentées précédemment, ne sont pas les conditions adoptées ab initio et fixées une fois pour toute. Au contraire, elles résultent d'un certain nombre d'aménagements, d'adaptations et de modifications successives introduites pour améliorer la qualité générale des verres. Cette démarche ne constitue, en aucun cas, un processus d'optimisation des verres thiohalogénés de mercure et de plomb. Une réelle optimisation nécessiterait une étude approfondie de l'influence de la vitesse de trempe et des conditions de recuit. Il s'agissait plutôt, pour nous, de déterminer les conditions nécessaires ou, le cas échéant, d'indiquer les voies à suivre pour améliorer les propriétés de transmission et assurer la reproductibilité de ces verres. Cet objectif passait toujours par l'amélioration de la stabilité vitreuse.

III.3.1 Influence sur le domaine vitreux

Le domaine vitreux dans le système pseudo ternaire $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$ tel qu'il a été déterminé à l'origine par Videau et al. [9] recouvre les compositions molaires contenant de 15% à 55% de PbBr_2 et 7% à 45% de PbI_2 .

Les modifications du procédé de synthèse nous ont permis d'élaborer des échantillons vitreux comportant des taux d'iode de plus en plus faibles et d'étendre le domaine vitreux vers des compositions plus riches en PbBr_2 . Nous avons pu pousser l'expérience jusqu'à réaliser des verres complètement exempt d'iode et ainsi mettre en évidence l'existence d'un étroit domaine vitreux dans le système pseudo binaire HgS-PbBr_2 . Ces verres sont de couleur jaune orangé et le domaine vitreux est compris entre les compositions molaires limites centésimales 50 HgS 50 PbBr_2 et 40 HgS 60 PbBr_2 .

Des tentatives similaires d'étendre le domaine vitreux vers des compositions comparativement plus riches en PbI_2 ou plus riches ou plus pauvres en HgS ont échouées. Dans tous les autres cas, les limites du domaine vitreux observé correspondaient assez fidèlement à celles annoncées précédemment [9]. Le domaine vitreux final est représenté à la figure III-3.

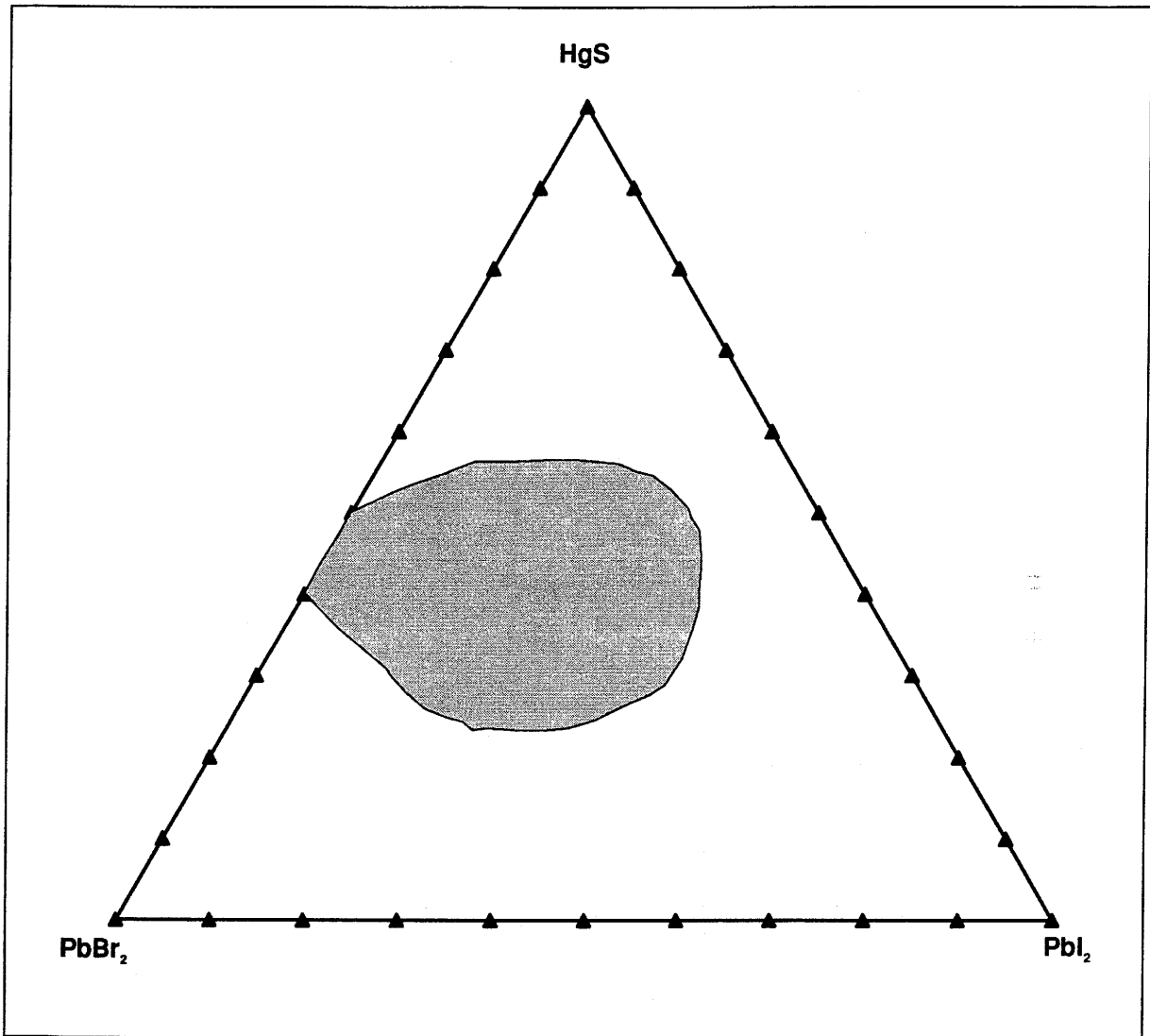


Figure III-3 : Domaine vitreux dans le système HgS-PbBr₂-PbI₂.

Nos conditions de trempe étant comparables à celles utilisées par Videau et al. [9], l'extension du domaine vitreux ne résulte essentiellement que de l'amélioration de la pureté des produits de départ et de l'utilisation de meilleures conditions d'affinage.

La composition chimique de quelques verres sélectionnés a été vérifiée par RBS et PIXE. Le tableau III-II regroupe les résultats obtenus.

Ces analyses montrent l'absence de tout élément étranger à la composition nominale du verre, du moins dans les limites de détection de ces techniques. Compte tenu de la grande disparité entre les masses atomiques des différents éléments, la proportion de soufre n'a pas pu être déterminée par RBS, bien que l'élément ait pu être détecté. Cependant, la très bonne concordance entre les rapports atomiques déterminés, expérimentaux et théoriques, indique clairement que la composition réelle des échantillons correspond bien, aux erreurs de pesée près, à leur composition nominale.

III.3.2 Influence sur les températures caractéristiques

L'utilisation des nouvelles conditions d'élaboration ne semble pas avoir d'incidence sur les températures caractéristiques des verres du pseudo ternaire, même si quelques différences ont pu être observées, notamment sur les températures de fusion, entre nos verres et ceux synthétisés antérieurement [9]. Ces écarts n'ont rien de systématique et aucune tendance générale ne semble se dessiner.

Les verres issus du pseudo binaire HgS-PbBr_2 possèdent les températures caractéristiques les plus élevées de tous les verres du système $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$. Cette particularité, très intéressante du point de vue des applications, n'est cependant pas associée à une meilleure stabilité vitreuse. Le faible écart entre la température de transition vitreuse et la température de recristallisation, associé à une température de fusion élevée, indique, au contraire, une stabilité vitreuse plus faible que la plupart des autres verres du ternaire $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$ (cf. fig. III-4) [9].

D'après le critère de Hruby, le verre binaire le plus stable correspond à la composition centrale 45 HgS 55 PbBr_2 du domaine vitreux du binaire et confirme ainsi la règle empirique qui veut que, dans l'immense majorité des cas, les compositions vitreuses les plus stables

Tableau III-2 : Résultats d'analyse par RBS et PIXE de quelques verres.

Echantillon	Composition (%)			[Hg]/[Pb]		[Br]/[Hg+Pb]	
	HgS	PbBr ₂	PbI ₂	théorique	exp (±0.02)	théorique	exp (±0.005)
AB2	40	60	0	0.667	0.67	1.200	1.191
AB1	45	55	0	0.818	0.84	1.100	1.098
AB3	50	50	0	1.000	1.06	1.000	1.003
AT1	40	40	20	0.667	0.67	0.800	0.807
AT7	50	33.3	16.7	1.000	1.03	0.667	0.664

Echantillon	Composition (%)			[I]/[Br]		[I]/[Hg+Pb]	
	HgS	PbBr ₂	PbI ₂	théorique	exp (±0.005)	théorique	exp (±0.005)
AT1	40	40	20	0.500	0.508	0.400	0.403
AT7	50	33.3	16.7	0.500	0.506	0.333	0.329

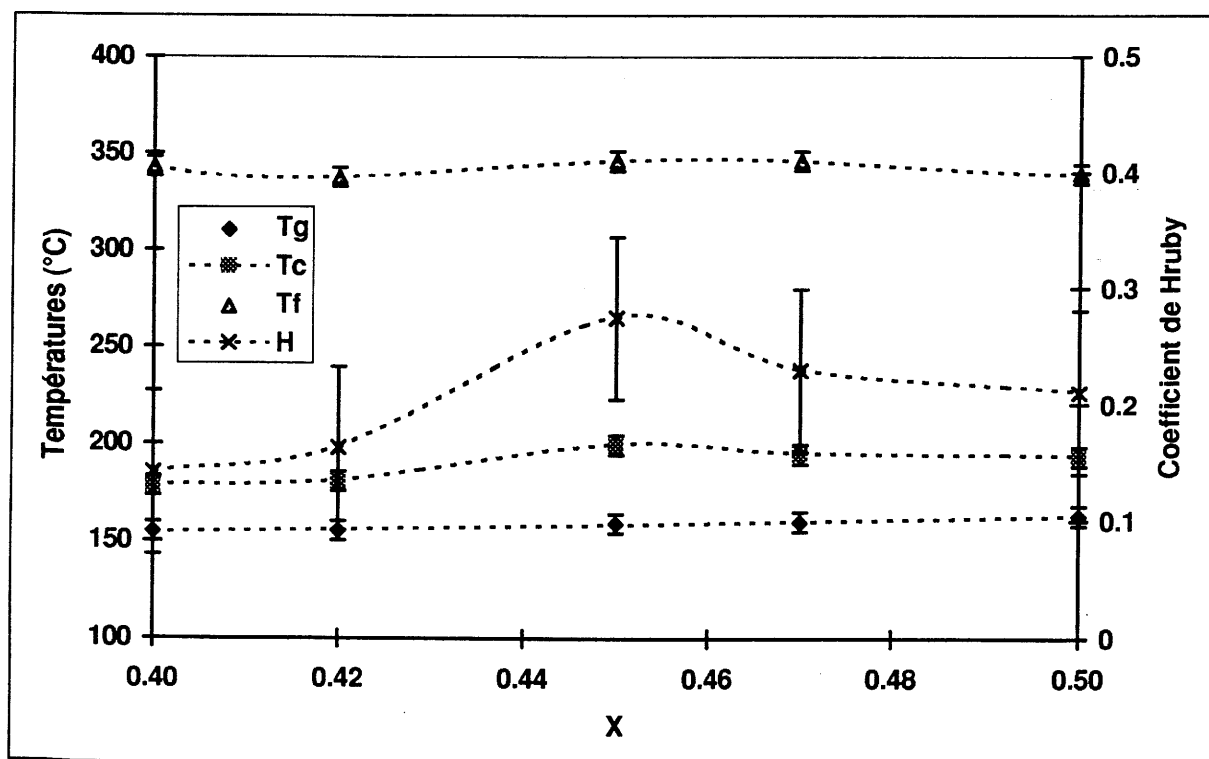


Figure III-4 : Evolution de Tg, Tc, Tf et H pour des verres de composition x HgS (1-x) PbBr₂.

soient au centre du domaine vitreux. Sa stabilité reste cependant nettement inférieure à celle du verre de composition 40 HgS 40 PbBr₂ 20 PbI₂.

III.3.3 Influence sur la transmission optique

De façon générale, la limite de transmission optique des verres dans l'IR n'est affectée, ni par les conditions de préparations, ni par la variation de composition. Par contre, la fréquence de coupure dans le visible, apparemment peu affectée elle aussi par le mode de préparation, varie sensiblement avec la teneur en PbI₂. Les verres issus du système HgS-PbBr₂ présentent la fenêtre de transmission la plus large s'étendant de 0.55µm à 12.5µm.

La figure III-5 représente le spectre de transmission typique d'un verre (verre A) dans l'IR, obtenu en utilisant des produits de départ simplement desséchés sous vide dynamique.

Ce spectre se caractérise par la présence de larges bandes d'absorption dans la fenêtre optique. Les groupements moléculaires à l'origine de ces bandes ont été identifiés [10-14] et sont listés dans le tableau III-III. Hormis la bande d'absorption située à 670cm⁻¹ (≈15µm), les autres bandes sont toutes révélatrices d'impuretés, notamment de traces d'eau, contenues dans le verre.

Malgré une augmentation du temps de desséchage (24 heures), aucune diminution significative de l'intensité de ces bandes n'a pu être observée.

La bande à 670cm⁻¹, que l'on observe sur tous les spectres, semble, au contraire, être de nature intrinsèque. Plusieurs travaux antérieurs confirment cette hypothèse. Comme l'ont montrés Zallen et Lucovsky [15], la variété cinabre de HgS présente un certain nombre de modes de vibrations fondamentaux de réseau dont les fréquences sont comprises entre 333cm⁻¹ et 357cm⁻¹. En accord avec l'hypothèse formulée par Howard [16] dans le cas des verres au sulfure d'arsenic, l'absorption à 670cm⁻¹ peut très bien résulter de la combinaison d'un ou plusieurs de ces modes de vibrations fondamentaux. Cette interprétation est d'autant plus intéressante que de nombreux composés sulfurés tels que AgGaS₂ ou AgInS₂, présentent tous une bande d'absorption analogue, située entre 710cm⁻¹ et 625cm⁻¹, attribuée à la superposition de plusieurs bandes résultant de différents processus d'absorption biphonons [17].

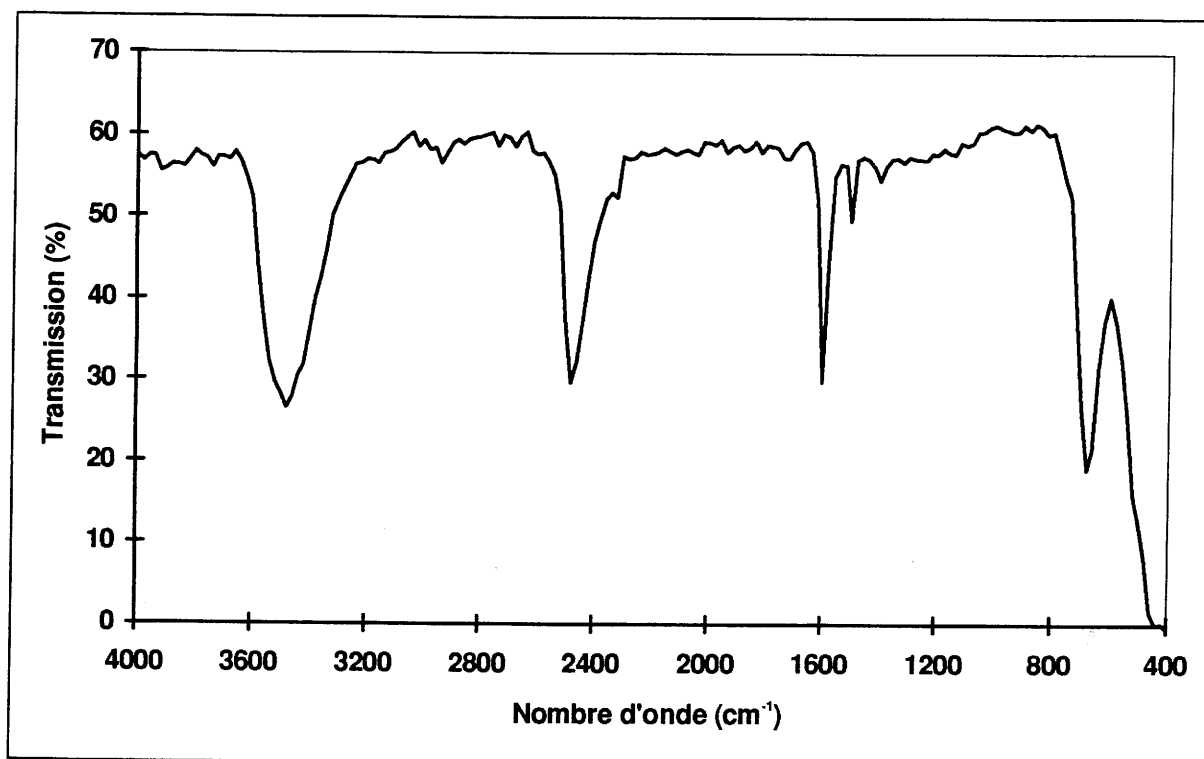


Figure III-5 : Spectre de transmission IR du verre A.

Tableau III-3 : Fréquences et attributions des groupements responsables des absorptions dans la fenêtre de transmission des verres.

Fréquence d'absorption (en cm^{-1})	Groupe moléculaire à l'origine de l'absorption
3440	-OH
3235	-NH, -SH
2480	H_2S
1580	H_2O
1415	NH_3 , $-\text{NO}_3$, -SH
1158	$-\text{SO}_4$

Une première amélioration de la transmission optique a été obtenue en utilisant la méthode dite de multifusion.

Comme le montre le spectre IR du verre *B* (cf. fig. III-6), ce procédé entraîne l'élimination de la bande d'absorption à 3500cm^{-1} accompagnée d'une augmentation de l'intensité des bandes d'absorptions à 2500cm^{-1} et 1400cm^{-1} . Compte tenu des attributions précédentes (cf. tab. III-III), cette méthode permet donc une élimination totale des traces d'eau mais provoque, en contre partie, une augmentation des groupes S-H. L'explication la plus plausible est que, lors du deuxième cycle de synthèse, après broyage et dégazage, l'eau résiduelle dissoute dans la poudre de verre réagit pendant la refonte avec les composés soufrés pour former des groupements S-H supplémentaires. Intimement liées aux constituants du verre, ces groupements ne peuvent pas être éliminés par cette méthode.

Le verre *C*, enfin, a été synthétisé suivant le procédé d'élaboration tel qu'il a été décrit précédemment, c.a.d. en traitant les produits de départ sous courant gazeux.

Son spectre de transmission IR (cf. fig. III-7) ne présente plus de bandes d'absorption intenses. Seule une petite bande d'absorption, proche de 3500cm^{-1} , montre qu'il existe encore quelques faibles traces d'eau. Par contre, une bande d'absorption non négligeable, centrée à environ 2550cm^{-1} (H_2S), persiste et que nous n'avons, à ce jour, pas pu éliminer .

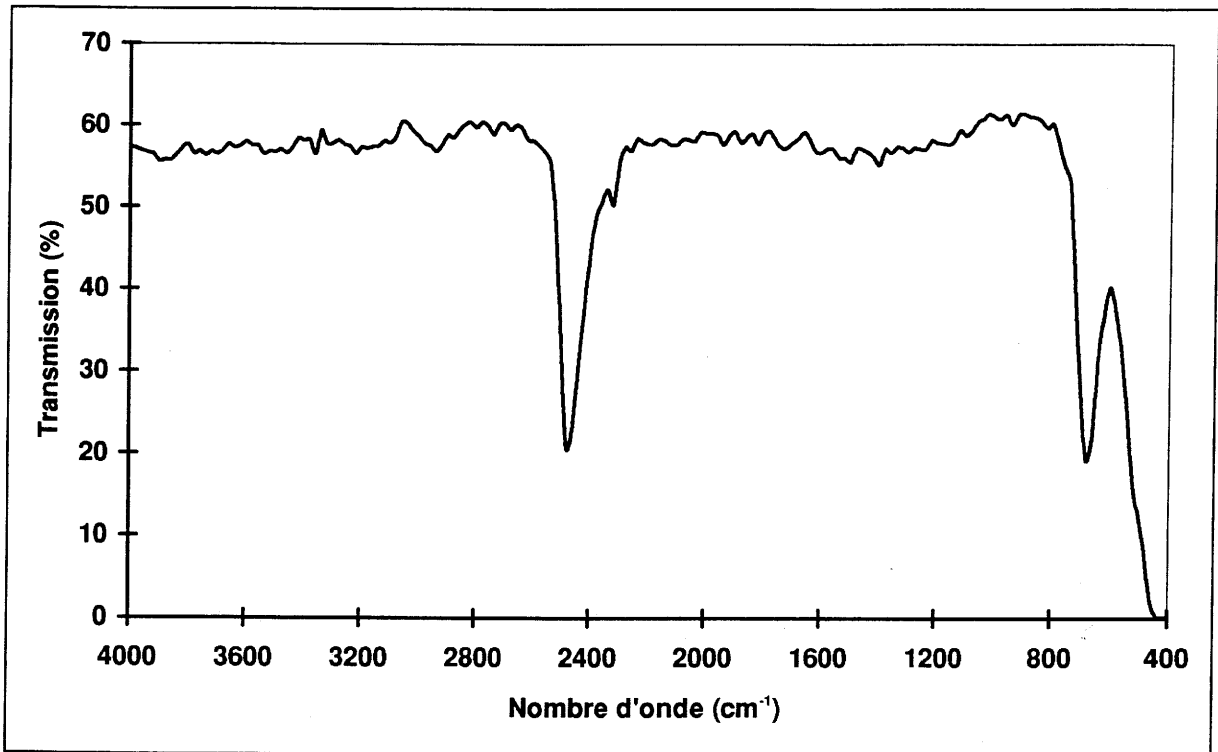


Figure III-6 : Spectre de transmission du verre B.

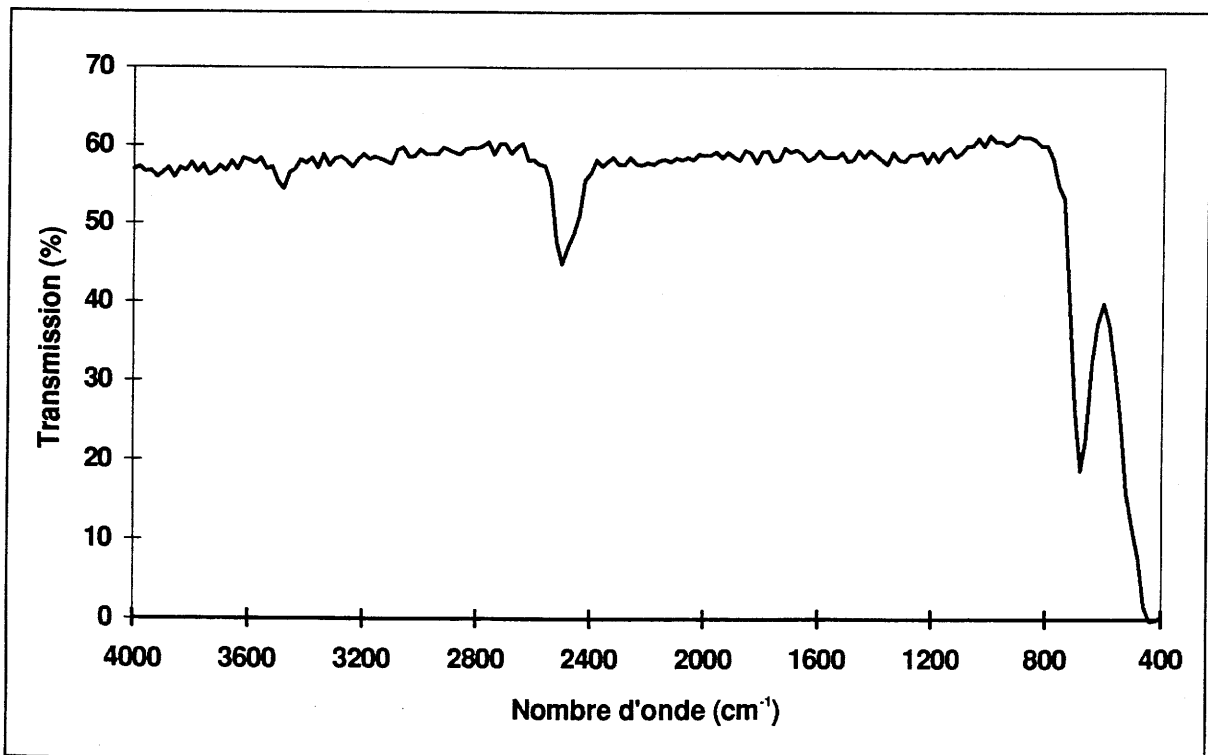


Figure III-7 : Spectre de transmission du verre C.

III.3.4 Conclusion

L'amélioration de la pureté des composants de départ et des conditions opératoires de synthèse ont permis à la fois d'étendre le domaine vitreux jusqu'au pseudo binaire HgS-PbBr₂ et d'améliorer sensiblement la transmission optique dans l'IR. En revanche, aucune amélioration de la stabilité vitreuse n'a été observée. L'utilisation de la multifusion ne permet pas d'éliminer l'eau résiduelle sans provoquer la formation de groupements S-H altérant tout autant la fenêtre de transmission.

La solution de la synthèse en creuset ouvert étant à écarter pour des raisons de reproductibilité de composition, une voie incluant une étape de réchauffement progressif sous vide dynamique jusqu'à fusion du mélange permettrait, dans des conditions spécifiques qui doivent être déterminées, d'extraire probablement la majeure partie de l'eau résiduelle. Une distillation de la fonte pourrait parfaire la qualité du verre et permettre de s'affranchir des traces d'oxydes et autres infondus sources de cristallisation hétérogène lors de la formation du verre.

III.4 Influence de la composition

Comme indiqué par Videau et al. [9], dans le système pseudo ternaire HgS-PbBr₂-PbI₂, les verres de composition molaire proche de 40 HgS 40 PbBr₂ 20 PbI₂ semblent posséder la meilleure stabilité vitreuse. Ces verres correspondent, en fait, aux compositions centrales du domaine vitreux dont on sait par expérience qu'elles sont, en général, les plus stables.

Dans le cas de verres obtenus à partir d'une fonte liquide, on admet généralement que la nature chimique exacte des composés de départ n'importe pas ; seule compte la composition finale. De fait, un verre de composition 40 HgS 40 PbBr₂ 20 PbI₂ est tout à fait équivalent à un verre de formulation 40 PbS 40 HgBr₂ 20 PbI₂. Le domaine vitreux des verres thiohalogénés de mercure et de plomb ne se limite donc pas forcément au domaine vitreux observable dans le pseudo ternaire HgS-PbBr₂-PbI₂. Il peut donc s'avérer intéressant de quitter l'espace des compositions de ce dernier et d'étudier des systèmes adjacents tels que PbS-HgBr₂-PbI₂ ou PbS-HgBr₂-HgI₂.

Quelques expériences effectuées en ce sens ont rapidement montrées que les domaines vitreux observables étaient extrêmement réduits, voire inexistant, et se limitaient en fait à quelques compositions particulières, équivalentes à celles du ternaire HgS-PbBr₂-PbI₂.

Lorsqu'on se limite à des compositions comprises dans le système pseudo ternaire HgS-PbBr₂-PbI₂, on fixe inévitablement les rapports molaires entre mercure et soufre et entre plomb et halogènes. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier spécifiquement l'influence de la composition cationique et anionique sur la stabilité vitreuse pour le verre de composition 40 HgS 40 PbBr₂ 20 PbI₂.

III.4.1 Influence de la composition cationique

Le verre de composition 40 HgS 40 PbBr₂ 20 PbI₂ a pour formulation équivalente Hg₂Pb₃S₂Br₄I₂. Tout verre obtenu à partir de cette composition, par simple modification de la composition cationique, a pour formule générale : Hg_{2+x}Pb_{3-x}S₂Br₄I₂ avec $-2 \leq x \leq 3$.

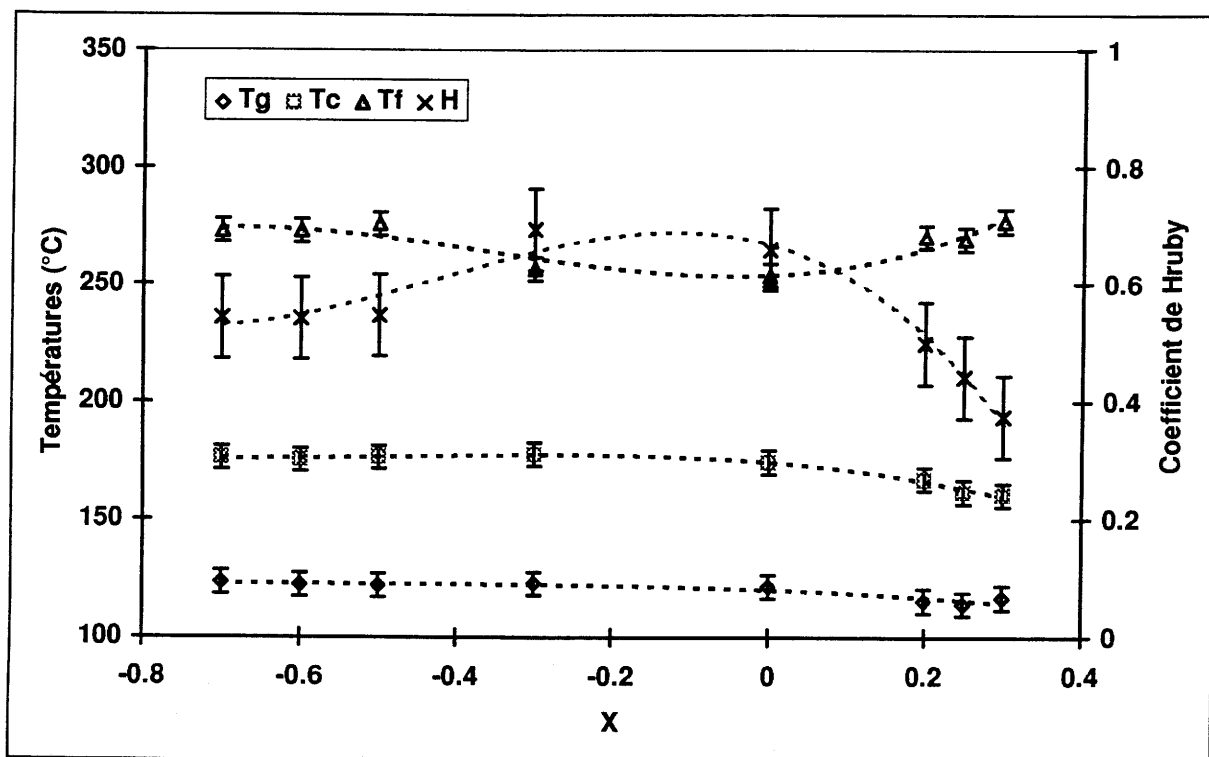


Figure III-8 : Evolution de Tg, Tc, Tf et H pour des verres de composition $\text{Hg}_{2+x}\text{Pb}_{3-x}\text{Br}_4\text{L}_2$.

Le domaine vitreux observé est très étroit. Compris entre les valeurs de $x = -0.7$ et $x = 0.3$, il est donc légèrement plus étendu vers les compositions riches en plomb.

La coloration de ces verres varie du rouge clair pour les compositions riches en mercure ($x > 0$), au rouge foncé, voire au noir, pour les compositions les plus riches en plomb. Cette évolution traduit en fait une nette diminution du pouvoir de transmission des verres dans le visible. L'étude spectrophotométrique montre, cependant, que la transmission dans l'IR n'est pas affectée. La longueur d'onde de cut off reste inchangée et se situe toujours à environ $12.5\mu\text{m}$.

La figure III-8 représente l'évolution des températures caractéristiques ainsi que du coefficient de Hruby pour différentes valeurs de x .

D'une façon générale, on notera que T_g et T_c ne sont que faiblement affectées par la modification de composition cationique. Elles sont, en moyenne, très légèrement supérieures à celles de la composition de base pour les compositions riches en plomb ($x < 0$), alors que l'augmentation du taux de mercure s'accompagne d'une diminution légère, mais nette, tant de T_g que de T_c . La température de fusion, au contraire, augmente assez sensiblement dès que l'on s'éloigne de la composition initiale ($x = 0$).

Globalement, la meilleure stabilité vitreuse est observée pour des compositions proches de la composition de base ou très légèrement plus riches en plomb, soit pour des valeurs de x comprises entre $x = 0$ et $x = -0.3$. La valeur maximale de 0.69 du coefficient de Hruby pour $x = -0.3$, semble indiquer un effet stabilisant du plomb. Compte tenu des incertitudes sur les températures de transitions, H est donné à ± 0.07 près. L'augmentation de H est donc trop faible pour être réellement significative.

III.4.2 Influence de la composition anionique

III.4.2.1 Influence du rapport soufre / halogènes

De façon analogue, nous avons étudié le système de composition $\text{Hg}_2\text{Pb}_3\text{S}_{2+y}[\text{Br}_4\text{I}_2]_{(1-1/3y)}$ avec $-2 \leq y \leq 3$.

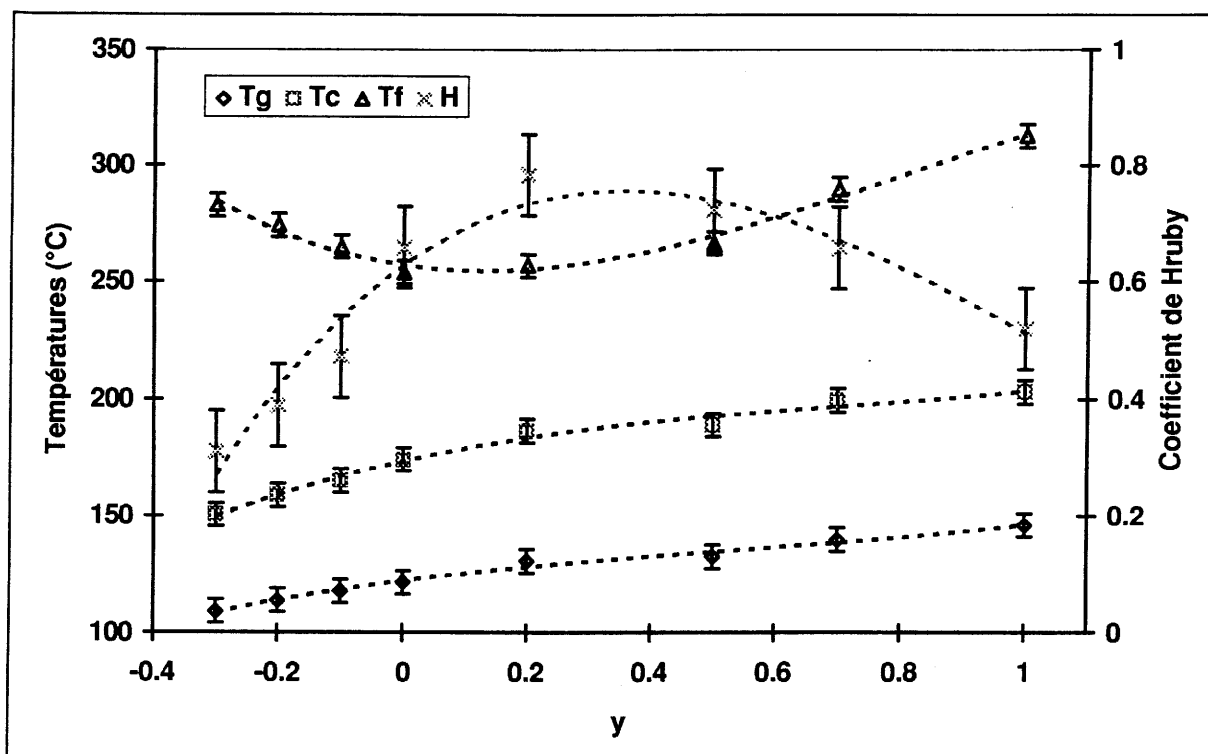


Figure III-9 : Evolution de Tg, Tc, Tf et H pour des verres de composition $Hg_2Pb_3S_{2+y}[Br_{4-2L}]_{1-1/3y}$.

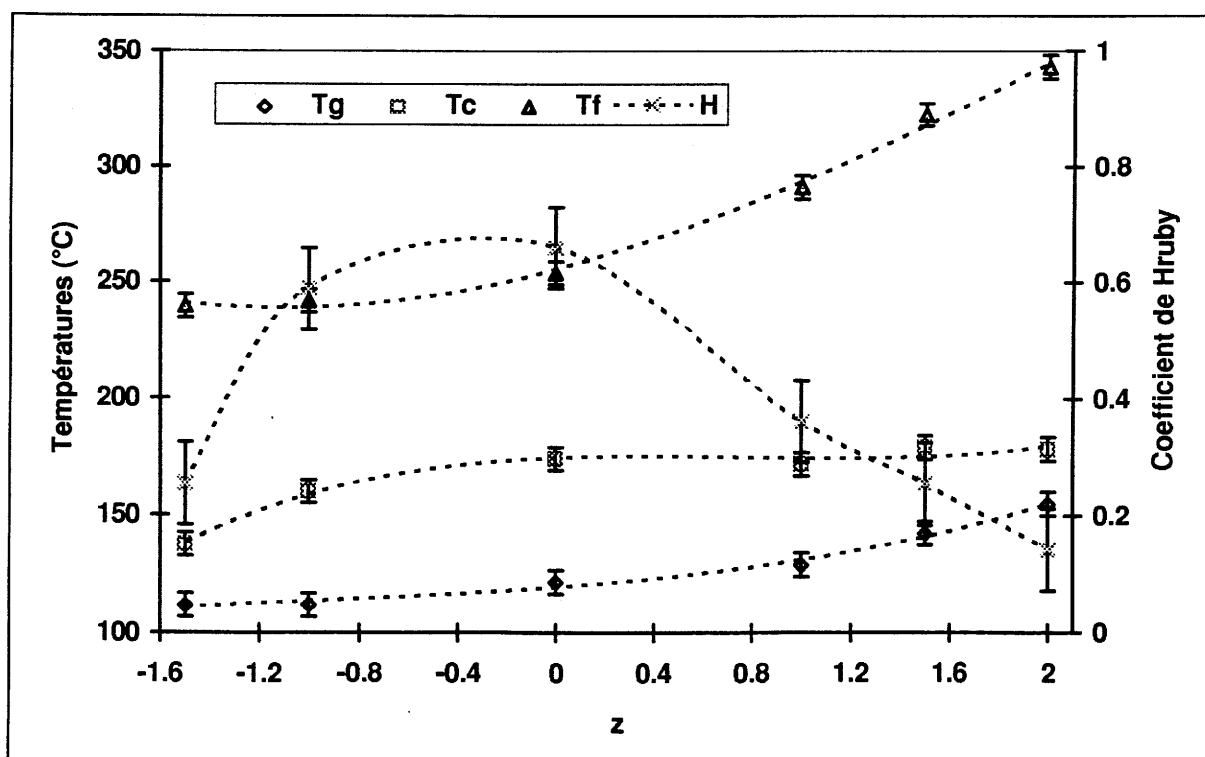


Figure III-10 : Evolution de Tg, Tc, Tf et H pour des verres de composition $Hg_2Pb_3S_2Br_{4+z}L_{2-z}$.

Comparé au système précédent, le domaine vitreux observé est légèrement plus étendu. Il est compris entre les valeurs de $y = -0.3$ et $y = 1$. Il recouvre donc essentiellement des compositions plus riches en soufre que celle du verre de base.

Là aussi, la coloration des verres varie beaucoup. Elle passe du rouge clair au rouge cerise pour des teneurs en soufre croissantes. Dès que le taux de soufre dépasse celui du verre de base ($y = 0$), les verres foncent très rapidement et s'opacifient complètement pour une valeur de $y \geq 0.2$. Comme pour les verres du système précédent, la transmission dans l'IR n'est pas modifiée.

Comme le montre la figure III-9, les températures caractéristiques varient de façon assez importantes avec la composition. T_g et T_c semblent assez étroitement corrélées avec la teneur en soufre. Elles croissent régulièrement avec la valeur de y et passent respectivement de 109°C et 150°C pour $y = -0.3$ à respectivement 146°C et 203°C pour $y = 1$. Ceci indique globalement un renforcement de la structure vitreuse.

Par contre, T_f de l'ordre de 276°C pour les compositions riches en halogènes, passe par un minimum à environ 254°C pour la composition de base ($y = 0$), puis croit à plus de 300°C pour les compositions riches en soufre.

Les valeurs du coefficient de Hruby les plus élevées sont observées pour les valeurs de y proches de 0.2 indiquant, là aussi, que la stabilité vitreuse maximale pour cette série de verre est obtenue pour des compositions proches de celle du verre de base.

III.4.2.2 Influence du rapport brome / iode

La figure III-10 montre l'évolution des différentes températures de transformation des verres de composition $\text{Hg}_2\text{Pb}_3\text{S}_2\text{Br}_{4+z}\text{I}_{2-z}$ avec $-4 \leq z \leq 2$.

Le domaine vitreux très large est compris entre les valeurs de $z = -1.5$ et $z = 2$. Il recouvre, bien sûr, un certain nombre de compositions déjà connues [9] mais aussi des compositions pauvres et même complètement exemptes d'iode en accord avec le domaine vitreux découvert dans le système pseudo binaire HgS-PbBr_2 .

Dans ce cas, la couleur des verres va du rouge foncé pour les plus forts taux d'iode, à jaune orangé pour la composition sans iode.

Les T_g et T_f diminuent régulièrement avec la teneur en iode. Elles passent respectivement de 154°C et 346°C pour le verre de composition molaire 40 HgS 60 PbBr_2 ($z = 2$), à respectivement 112°C et 239°C pour le verre de composition 40 HgS 25 PbBr_2 35 PbI_2 ($z = -1.5$). Cette diminution de T_g semble indiquer un affaiblissement de la rigidité de la structure vitreuse avec la teneur en iode.

L'évolution de T_c est plus complexe. Globalement, elle suit la même évolution que T_g et T_f : maximale pour $z = 2$ et minimale pour $z = -1.5$. Cependant, on observe une brusque remontée de T_c avec un maximum pour les verres de composition proche de celle du verre de base ($z = 0$).

Ce comportement a aussi pu être observé pour d'autres jeux de compositions. Pour chaque série de verres étudiée, T_c passe par une valeur maximale pour un rapport molaire Br / I proche de 2. Dans le système PbBr_2 - PbI_2 , la composition 2 PbBr_2 1 PbI_2 correspond à la limite du domaine de solution solide de PbI_2 dans PbBr_2 et le début de l'équilibre eutectique [18]. Ces zones sont, par expérience, propices à la formation vitreuse et il n'est donc pas surprenant que ces verres possèdent une stabilité vitreuse maximale.

III.4.3 Conclusion

La modification, soit cationique, soit anionique de la composition chimique du verre de base 40 HgS 40 PbBr_2 20 PbI_2 n'amène pas une amélioration nette de la stabilité vitreuse. Si celle-ci a très légèrement tendance à augmenter avec la teneur en plomb, en soufre ou en iode, c'est au détriment de la transparence dans le visible.

En résumé, les meilleures performances, tant d'un point de vue de la transmission optique que de la stabilité vitreuse, sont obtenues pour des rapports molaires Hg/S et Pb/X ($X = \text{Br}, \text{I}$) voisins respectivement de 1 et 1/2, c'est à dire pour les verres appartenant au pseudo ternaire HgS- PbBr_2 - PbI_2 . A ce stade de l'étude, le verre de composition 40 HgS 40 PbBr_2 20 PbI_2 représente le meilleur compromis. Il allie globalement la meilleure stabilité vitreuse et les propriétés de transmission les plus intéressantes.

Une amélioration substantielle de la stabilité vitreuse ne pourra être obtenue qu'en introduisant des nouveaux composants. A priori, l'addition de nouveaux bromures ou iodures, en quantités modérées, pourrait avoir un effet stabilisant tout en conservant la transmission

dans le visible. L'introduction de sulfure, si elle ne s'accompagne pas d'une opacification du verre, devrait être une voie de recherche prometteuse.

III.5 Effets d'addition

Le but de cette partie de notre étude consiste à explorer, de façon assez succincte, de nouveaux domaines vitreux obtenus par addition de nouveaux composants à un verre de base. Ainsi, en fonction de l'amélioration de la stabilité vitreuse observée, on opérera une sélection rapide des composés d'addition les plus favorables.

Dans un deuxième temps, une étude plus complète des systèmes de composition les plus prometteurs pourra être effectuée.

III.5.1 Choix des composés d'addition

Lorsqu'on recherche des composés capables de stabiliser une composition vitreuse, il est parfaitement inutile de tester tous les composés de la création. Il est, au contraire, bien plus judicieux de travailler sur une sélection de quelques composés satisfaisant aux contraintes physiques et chimiques évoquées dans la première partie de ce mémoire.

Dans notre cas, deux paramètres essentiels étaient à prendre en compte : d'une part, les composés choisis ne devaient, si possible, pas avoir d'incidence négative sur la fenêtre de transmission et, d'autre part, être chimiquement compatibles avec les autres constituants.

Afin d'éviter toute possibilité d'absorption de rayonnement due à des transitions électroniques internes, nous avons éliminé tous les composés contenant des éléments dont les couches électroniques *d* ou *f* sont incomplètes, donc tous les éléments de transitions et les lanthanides. Ces derniers, tels que le Pr ou Nd, présentent néanmoins un grand intérêt comme dopants dans le cadre de l'optique active. Mais ceci n'est pas le propos de notre étude.

Pour ne pas limiter la transmission dans le domaine des basses fréquences, nous avons aussi éliminé les composés comportant des éléments trop légers. De même, nous avons exclu tous les tellurures et sélénures et, de façon générale, tous les composés à gap optique très faible qui limiteraient la transmission vers les hautes fréquences et particulièrement dans le visible.

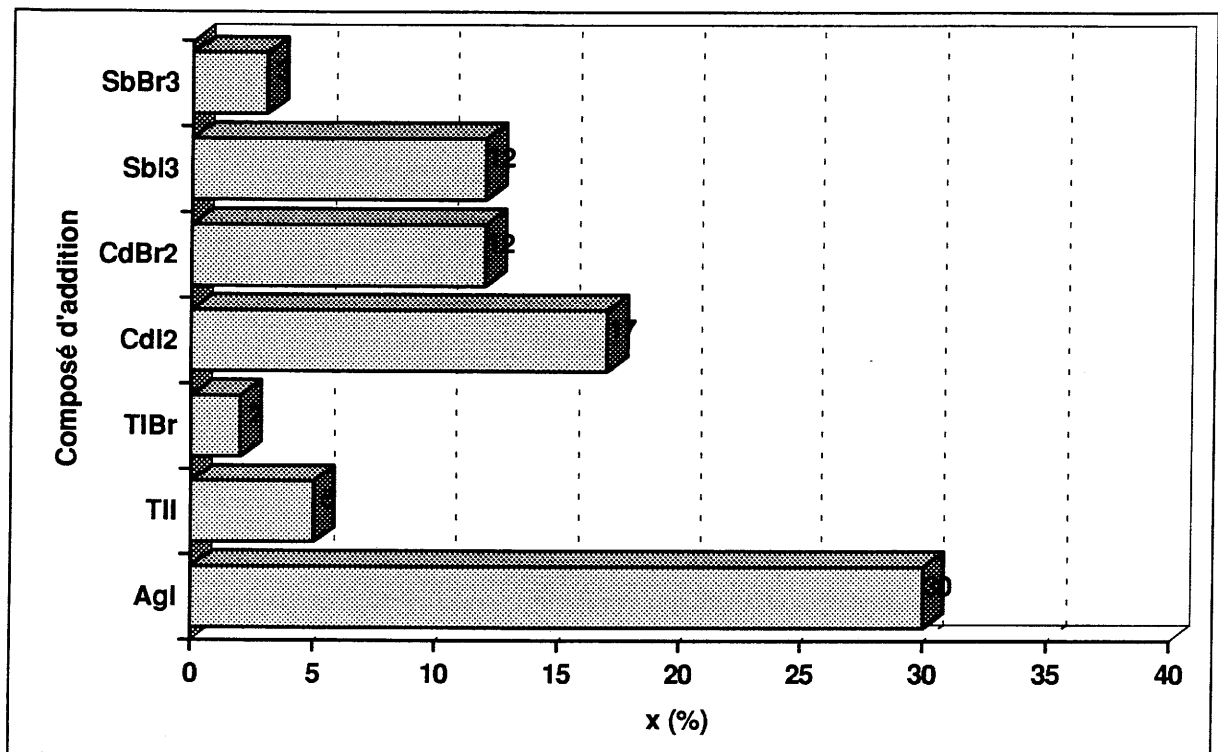


Figure III-11 : Domaines vitreux dans différents systèmes de formulation $x MX_n (1-x) [40 HgS 40 PbBr_2, 20 PbI_2]$.

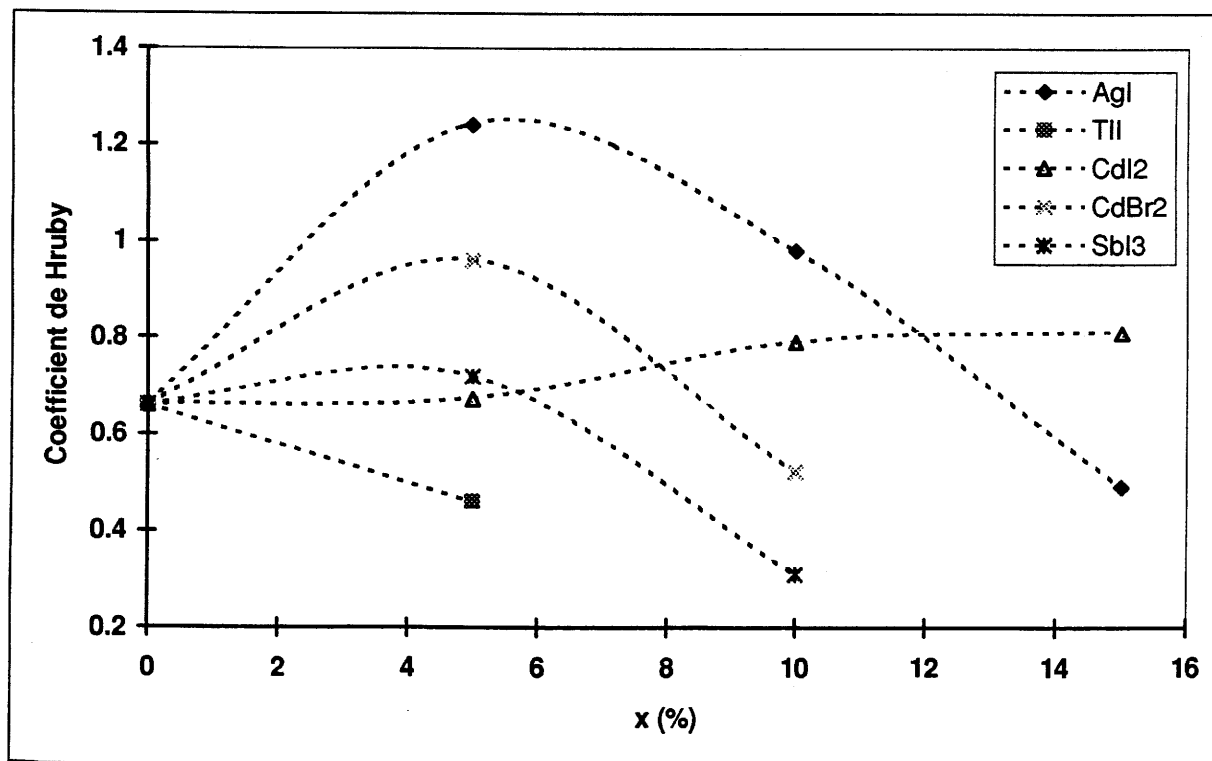


Figure III-12 : Evolution du coefficient de Hruby en fonction de la teneur en composé d'addition.

Compte tenu de toutes ces remarques, nôtre attention s'est plus particulièrement portée sur les sulfures, bromures et iodures des éléments Ag, Cd, Tl, Sn, As et Sb. Ces composés entrent typiquement dans la composition de verres halogénés ou chalcogénés. Certains, tels que le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic, sont connus pour leur rôle stabilisant [9].

III.5.2 Addition d'halogénures

Différents systèmes de formulation générale $x \text{MX}_n (1-x)$ [40 HgS 40 PbBr₂ 20 PbI₂] où Mx_n représente successivement AgI, TlX, CdX₂, SnBr₂, PbCl₂, SbX₃ (X = Br, I) ont été étudiés.

La figure III-11 schématise les domaines vitreux des systèmes contenant au moins 2% d'ajout. Dans l'ensemble, ces domaines ne sont pas très étendus et les taux d'ajout ne dépassent que rarement 15% molaire. D'une façon générale l'addition d'iodures conduit à des domaines vitreux plus étendus que l'addition des bromures correspondants. En fait, seul le système avec AgI possède un domaine vitreux étendu (jusqu'à 30% molaire) mais, dès que la teneur en AgI dépasse 15%, on observe un noircissement rapide des verres, accompagné d'une démixtion partielle.

La figure III-12 montre l'évolution du critère de Hraby pour les systèmes contenant au moins 5% d'ajout. Exception faite des systèmes contenant CdI₂ et TlI, l'évolution de H est tout à fait similaire et indique une augmentation de la stabilité vitreuse jusqu'à un taux d'ajout de l'ordre de 5%. Au delà, seul CdI₂ semble encore posséder un effet favorable ; les autres composés d'addition provoquent tous une diminution de la stabilité vitreuse. Le fait que, dans le cas de AgI, on puisse observer un large domaine vitreux bien au delà de 15%, est très probablement dû à un effet de démixtion. Dans le cas du système contenant TlI, le coefficient de Hraby baisse inexorablement, même pour des taux d'ajout inférieur ou égal à 5%. Ceci reflète une déstabilisation rapide du verre confirmée par la taille réduite du domaine vitreux.

Les mêmes composés ont été ajoutés à une autre composition vitreuse de base choisie dans le pseudo binaire HgS-PbBr₂.

Le tableau III-IV résume les résultats obtenus pour différents systèmes de formulation $x \text{MX}_n (1-x)$ [45 HgS 55 PbBr₂]. On remarquera que l'addition de bromures n'est possible

Tableau III-4 : Limite des domaines vitreux et évolution qualitative de H pour les systèmes $x \text{MX}_n (1-x) [45 \text{HgS } 55 \text{PbBr}_2]$.

Composé d'addition	Limite du domaine vitreux	Evolution du critère de Hruby
AgI	12%	↗ 7% ↘
TlI	< 3%	---
TlBr	< 2%	---
CdI ₂	15%	↗ (faible)
CdBr ₂	< 3%	---
SbI ₃	12%	→ 7% ↘
SbBr ₃	< 2%	---

qu'en très faibles quantités. Par contre, les effets d'addition d'iodures sont tout à fait équivalents à ceux observés dans le cas des systèmes $x \text{MX}_n (1-x)$ [40 HgS 40 PbBr₂ 20 PbI₂].

Dans l'ensemble, l'ajout de faibles quantités d'iodures et aussi de bromures dans le cas des verres pseudo ternaire, favorise la stabilité vitreuse, mais aucun des composants testés n'apporte une amélioration substantielle. Au contraire, ils provoquent, sans exception, une diminution de la température de transition vitreuse qui rend ces verres finalement moins performants que les verres de base.

III.5.3 Addition de sulfures

Les effets d'addition, notamment en ce qui concerne l'influence sur la stabilité vitreuse, ne semblant pas être fondamentalement liés à la présence de PbI₂, nous avons décidé de poursuivre les essais d'addition uniquement avec comme verre de base la composition 45 HgS 55 PbBr₂ afin de ne pas multiplier inutilement le nombre d'expériences. Dans le cas de l'addition de Sb₂S₃, la présence de PbI₂ pourrait même s'avérer gênante. En effet, dans l'ensemble, les verres chalcogénéés à base de sulfure d'antimoine possèdent une transparence dans le visible inférieure à celle de nos verres. De plus, la fréquence de cut on varie fortement en fonction de la nature de l'halogénure. Elle est, par exemple, de 0.65μm pour un verre de composition molaire 60 Sb₂S₃ 40 HgBr₂ et passe à 1.20μm pour le verre de composition 50 Sb₂S₃ 50 PbI₂ [18].

Comme précédemment, nous avons étudié les systèmes de formulation $x \text{M}_n\text{S}_m (1-x)$ [45 HgS 55 PbBr₂] où M_nS_m représente respectivement CdS, As₂S₃ et Sb₂S₃.

Les domaines vitreux observés sont schématisés sur la figure III-13. L'introduction de CdS conduit à un domaine vitreux très réduit. Dans le cas de As₂S₃, un taux d'ajout supérieur à 5% molaire entraîne systématiquement l'explosion de l'ampoule de synthèse nous obligeant à abandonner cette investigation.

Finalement, le domaine vitreux le plus étendu a été observé dans le système $x \text{Sb}_2\text{S}_3 (1-x)$ [45 HgS 55 PbBr₂]. Il donne naissance à des verres dont le noircissement est limité, conservant ainsi une transmission à peu près équivalente à celle du verre de composition 40 HgS 40 PbBr₂ 20 PbI₂, même pour des taux en Sb₂S₃ relativement importants.

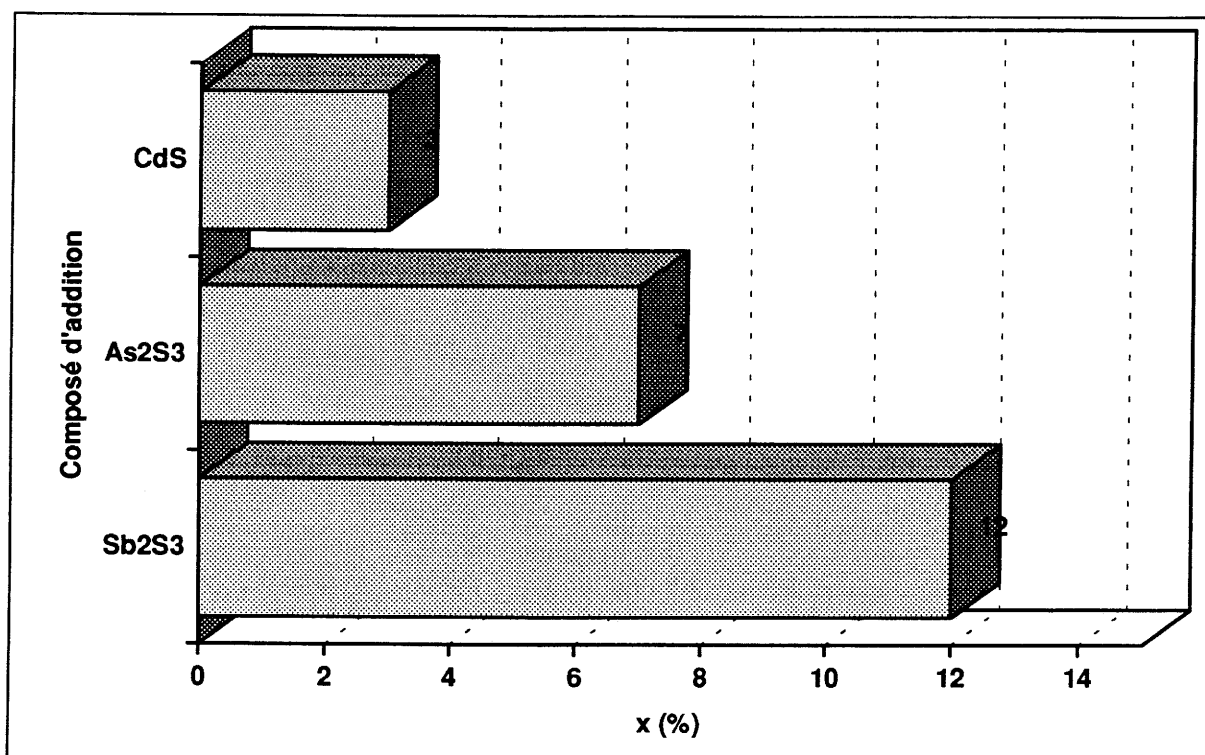


Figure III-13 Domaines vitreux dans les différents systèmes de formulation $x M_n S_m (1-x) [45 HgS 55 PbBr_2]$.

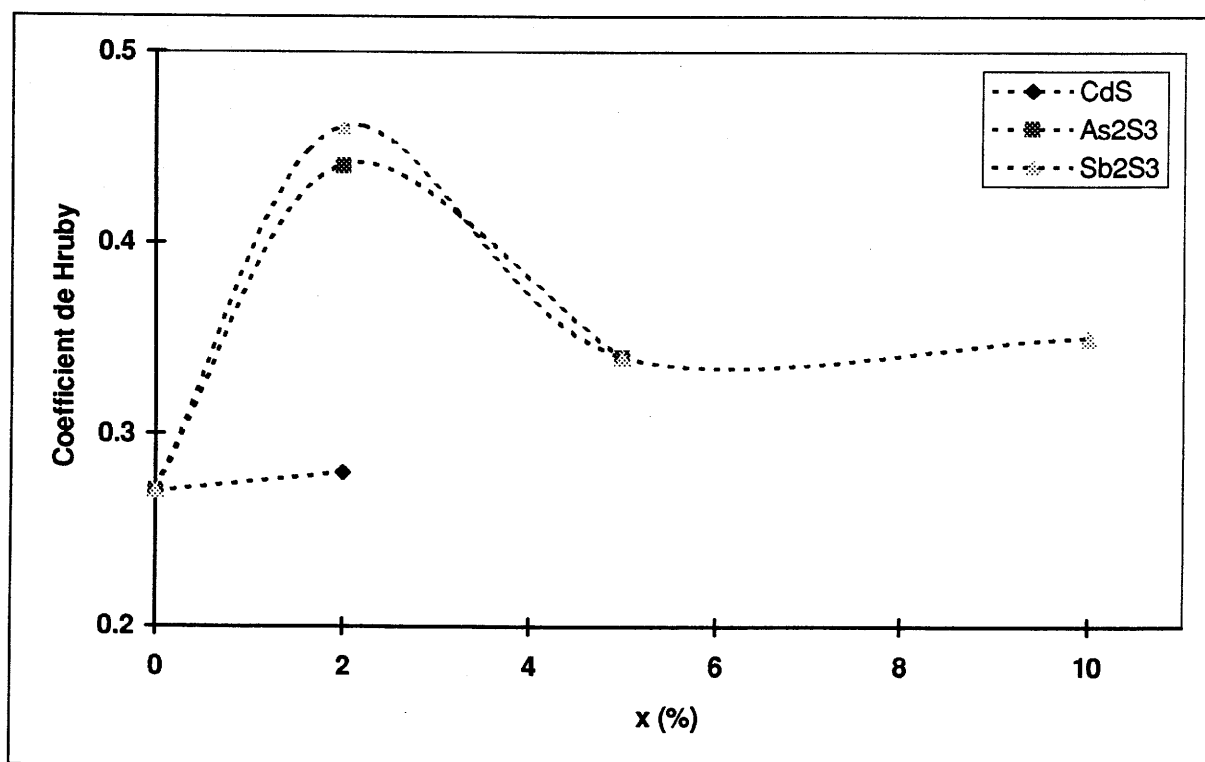


Figure III-14: Evolution du coefficient de Hruby en fonction de la teneur en composé d'addition .

La Tg reste à peu près constante et avoisine les 160°C. Fait original, pour des valeurs de $x \geq 5\%$, l'analyse thermique met en évidence la présence de 2 pics de recristallisation. Le premier, proche de 200°C, est caractéristique de la recristallisation du verre de base 45 HgS 55 PbBr₂. Le second, à environ 220°C, voit sa surface relative augmenter et se déplace légèrement vers des températures plus élevées au fur et à mesure que la teneur en Sb₂S₃ croît. Dans l'intervalle de composition du système $x \text{ As}_2\text{S}_3 (1-x) [45 \text{ HgS } 55 \text{ PbBr}_2]$ que nous avons pu explorer, le même phénomène, mais moins prononcé, a été observé.

L'introduction de Sb₂S₃, comme probablement celle de As₂S₃, provoque une modification importante du réseau vitreux se traduisant par la présence de ce second pic de recristallisation reflétant l'existence d'un second réseau vitreux. Celui-ci, manifestement thioantimoné, inclue aussi, très probablement, une partie des autres constituants du verre. Il possède ses propres mécanisme et cinétique de recristallisation, en équilibre avec celui du verre de base. L'absence de démixtion ou d' "effet de sirop" laisse supposer que les deux sous réseaux sont parfaitement miscibles ou du moins coexistent parfaitement l'un avec l'autre.

Dans l'ensemble, le coefficient de Hruby évolue de la même façon que dans le cas de l'addition d'halogénures et la même tendance générale semble se dessiner (cf. fig. III-14). Hormis le cas des verres contenant du CdS qui présente manifestement un effet fortement déstabilisant, on observe une augmentation de la stabilité vitreuse uniquement pour des faibles quantités d'ajout (quelques % molaire).

Dans le cas du système avec Sb₂S₃, cette analyse peut être nuancée. En effet, comme l'indique l'évolution du coefficient de Hruby, la stabilité globale de ces verres, conditionnée par l'ensemble des mécanismes de recristallisation, tend à diminuer. Nonobstant, si l'on considère uniquement le second pic de recristallisation, l'évolution du coefficient de Hruby indique au contraire une augmentation continue de la stabilité vitreuse avec la teneur en Sb₂S₃ (cf. fig. III-15).

III.5.4 Conclusion

L'étude de l'effet d'addition de différents composés sur les verres thiohalogénés de mercure et de plomb ne permet pas une amélioration nette de la stabilité vitreuse. Même si

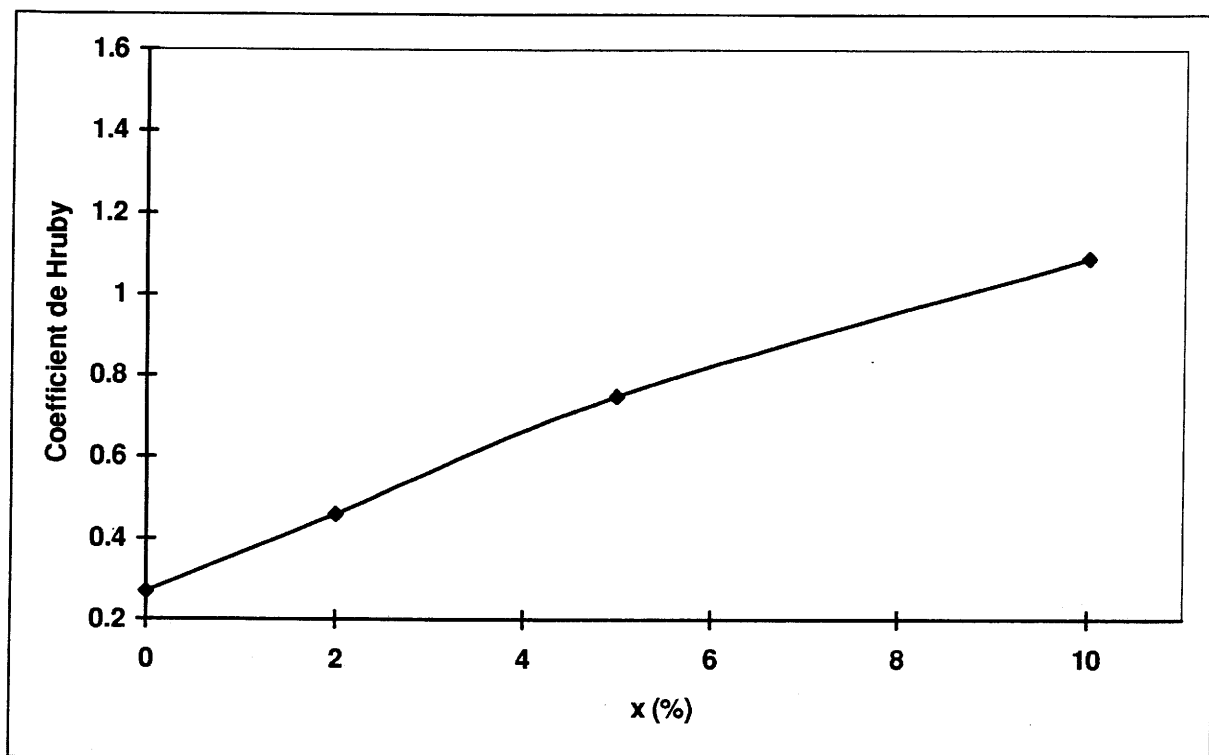


Figure III-15 : Evolution de H en fonction de x pour des verres de composition $x \text{ Sb}_2\text{S}_3 (1-x) [45 \text{ HgS } 55 \text{ PbBr}_2]$ en considérant uniquement le 2nd pic de recristallisation.

pour de faibles quantités de sulfures, d'iodures voire de bromures, on note une faible amélioration, elle s'accompagne, surtout dans le cas des additions d'halogénures, d'une diminution désavantageuse de la température de transition vitreuse.

Cependant l'ajout, de quantités croissantes de Sb_2S_3 , provoque l'apparition d'un second sous réseau vitreux, apparemment plus stable que celui correspondant à la composition de base 45 HgS 55 $PbBr_2$. Dans la mesure où il est possible de favoriser ce second sous réseau vitreux au détriment du premier et donc d'éliminer, d'une façon ou d'une autre, le premier pic de recristallisation, la substitution de PbI_2 par Sb_2S_3 constitue, à priori, la manière la plus sûre d'améliorer la stabilité vitreuse des verres thiohalogénés de mercure et de plomb. En effet, l'introduction de Sb_2S_3 ne s'accompagne pas d'une diminution de la T_g et la dégradation des propriétés de transmission est très limitée.

Un effet comparable devrait probablement aussi être obtenu avec As_2S_3 . Malheureusement, sa tension de vapeur élevée dans les conditions de synthèse utilisées, fait qu'il est impossible d'élaborer des verres contenant des quantités de As_2S_3 suffisantes.

III.6 Optimisation des verres dans le système $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-HgS-PbBr}_2$

Le but évident de cette recherche était, en jouant sur la composition des verres, de trouver une composition ou une zone de composition dans le pseudo ternaire $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-HgS-PbBr}_2$ ne présentant plus qu'un seul pic de recristallisation, situé à une température la plus élevée possible.

La connaissance des limites exactes du domaine vitreux n'étant pas indispensable, nous n'avons pas procédé à une étude exhaustive de ce nouveau système. De toute façon, l'introduction de Sb_2S_3 en forte proportion provoquerait inévitablement une diminution importante de la transparence dans le visible. Ce que nous cherchons à éviter à tout prix.

Nous appuyant sur le domaine vitreux du binaire HgS-PbBr_2 , nous avons ajouté des quantités croissantes de Sb_2S_3 et fait varier le rapport $\text{HgS} / \text{PbBr}_2$ jusqu'à l'obtention du verre présentant les caractéristiques thermiques les plus favorables, tout en conservant des caractéristiques de transmission comparables aux verres du système $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$.

La figure III-16 représente le thermogramme du verre de composition 4 Sb_2S_3 , 40 HgS 56 PbBr_2 . Outre les deux pics de recristallisation à respectivement 203°C et 229°C évoqués précédemment, celui ci présente juste avant la fusion ($\approx 330^\circ\text{C}$), un troisième pic de recristallisation plus faible à environ 270°C .

Dans l'hypothèse où chaque pic de recristallisation est effectivement associé à la recristallisation d'un sous réseau vitreux de composition à peu près fixe, la surface intégrée de chaque pic mesurée par DSC étant proportionnelle à la quantité de phase recristallisée, il est assez facile par quelques calculs simples de déterminer, au moins approximativement, la composition pour laquelle l'un des pics disparaîtra.

Après quelques ajustements, nous avons finalement obtenu la composition 16 Sb_2S_3 , 52 HgS 32 PbBr_2 qui satisfait entièrement à nos objectifs. Ce verre possède une température de transition vitreuse plus élevée ($T_g = 179^\circ\text{C}$) et son thermogramme ne fait plus apparaître qu'un seul phénomène de recristallisation, à environ 261°C , alors que la fusion se produit à une température proche de 316°C (cf. fig. III-17).

La valeur du coefficient de Hruby de ce verre est de 1.53, ce qui représente une augmentation de plus de 500% par rapport au verre le plus stable du binaire HgS-PbBr_2 .

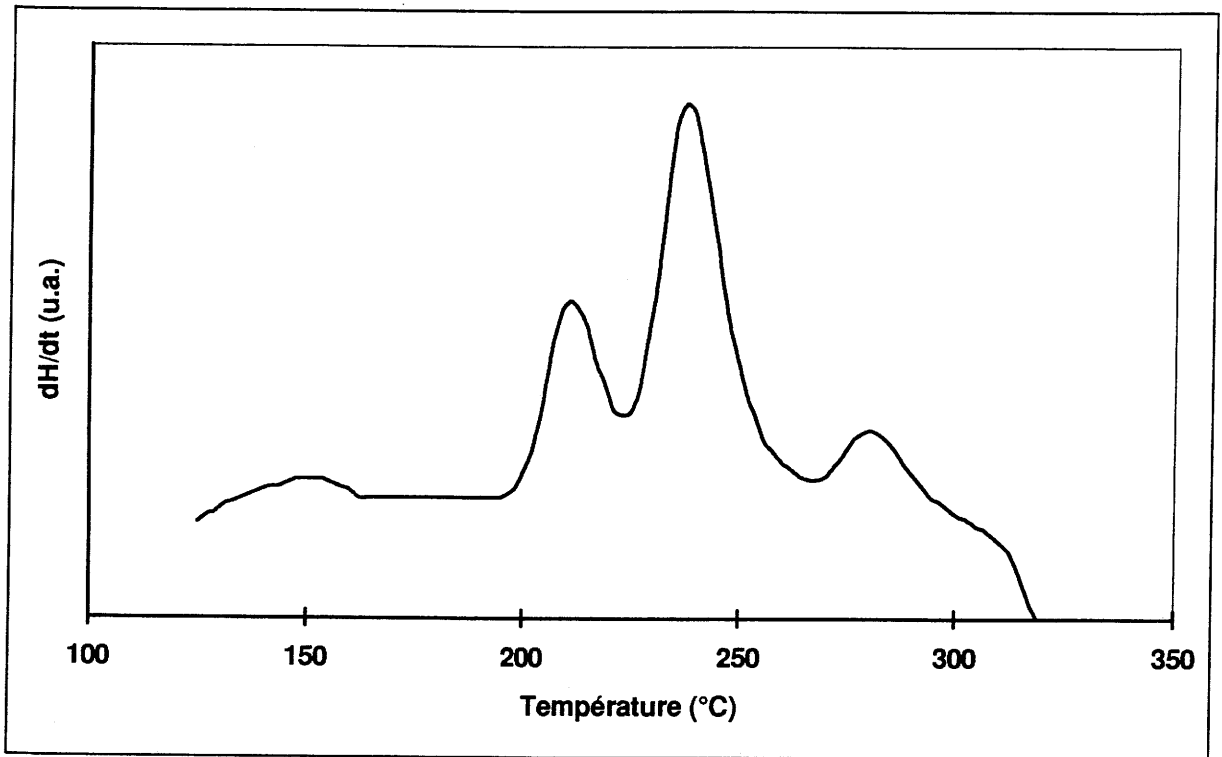


Figure III-16 : Thermogramme du verre 4 Sb_2S_3 40 HgS 56 $PbBr_2$.

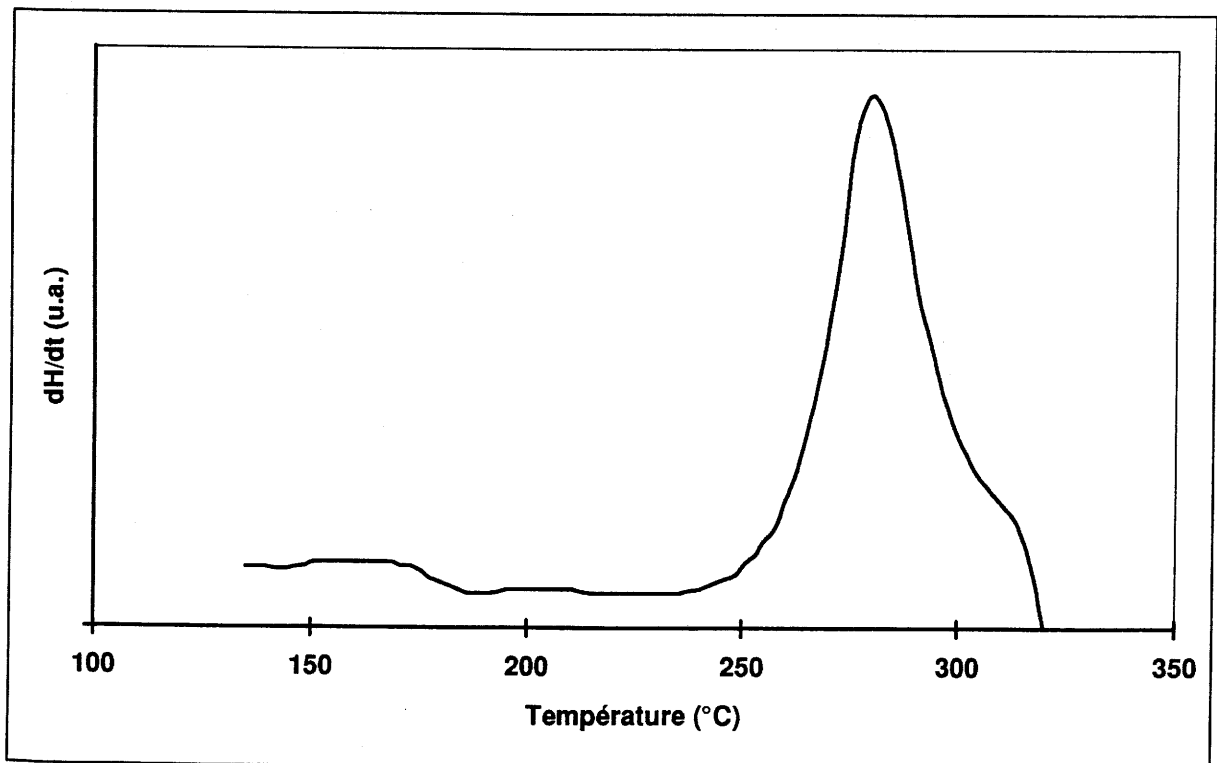


Figure III-17 : Thermogramme du verre 16 Sb_2S_3 52 HgS 32 $PbBr_2$.

La limite de transmission de ce verre, se situant à environ $0.65\mu\text{m}$ (cf. fig. III-18), est tout à fait comparable à celle du verre de base $40 \text{ HgS } 40 \text{ PbBr}_2 20 \text{ PbI}_2$.

Une étude similaire entreprise par J.I. Mutz [19] a donné des résultats équivalents : le meilleur compromis entre stabilité et transmission optique est obtenu pour des compositions contenant environ 15% molaire de Sb_2S_3 . Cependant, dans son cas, l'introduction de Sb_2S_3 ne s'accompagne pas de l'apparition de plusieurs pics de recristallisation et l'effet stabilisateur, surtout pour les faibles taux en Sb_2S_3 , semble plus important.

L'explication la plus plausible de ce phénomène réside sûrement dans l'utilisation de conditions de synthèse différentes. Opérant avec une vitesse de trempe bien inférieure à celle utilisée par Mutz et al., il est très probable que les verres que nous obtenons contiennent un taux de germes de cristallisation bien plus important que leurs homologues synthétisés par Mutz et al. Cette germination plus avancée, couplée à une vitesse de chauffe inférieure ($5^\circ\text{C}/\text{min.}$ au lieu de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$) lors de l'analyse thermique, précipite et provoque la différenciation des phénomènes de recristallisation.

En conséquence, il est normal que nous observions une T_c plus faible pour nos verres et donc comparativement une stabilité vitreuse moindre.

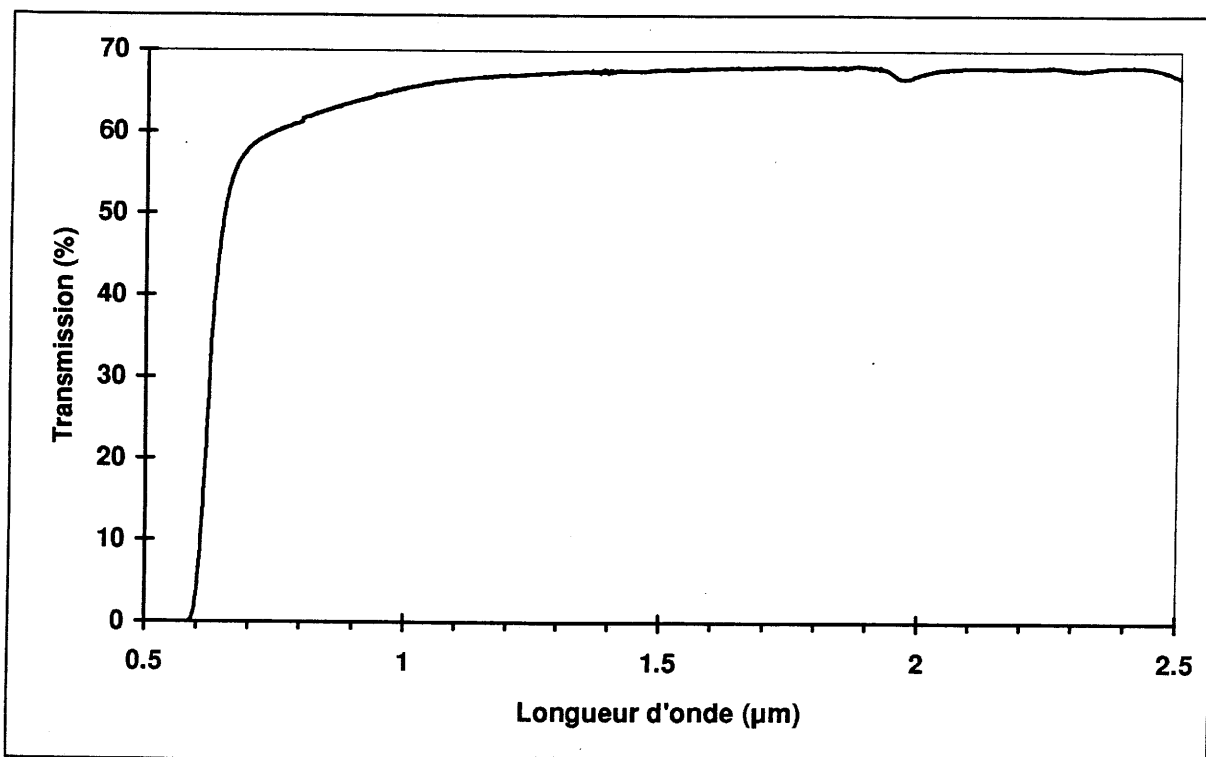


Figure III-18 : Spectre de transmission optique visible et proche IR du verre
16 Sb₂S₃, 52 HgS 32 PbBr₂.

III.7 Conclusion

Cette étude souligne l'importance des conditions générales d'élaboration pour l'obtention de verres thiohalogénés de mercure et de plomb utilisables comme matériaux d'optique IR.

L'amélioration du mode de synthèse et de purification des produits de départ conduit à une élimination quasi totale des bandes d'absorption parasites et donc à une amélioration substantielle des propriétés de transmission de ces verres. Cette purification associée à une adaptation du traitement thermique permet l'extension du domaine vitreux jusqu'à inclure des compositions du pseudo binaire HgS-PbBr_2 .

Une réelle augmentation de la stabilité vitreuse n'a été obtenue que par l'introduction de Sb_2S_3 . Le verre de composition 16 Sb_2S_3 , 52 HgS 32 PbBr_2 possède une stabilité vitreuse, de loin, bien supérieure aux verres thiohalogénés exclusivement de mercure et de plomb, tout en conservant des propriétés optiques quasi identiques.

L'ajout d'autres composants, tels que bromures et iodures, est possible. Dans la mesure où leur quantité ne dépasse pas quelques % molaires, ils favorisent légèrement la stabilité vitreuse. Ils peuvent être utilisés pour moduler les propriétés optiques et thermiques des verres et dans le cadre de la réalisation de fibres optiques, servir à constituer des couples verre de coeur-verre de gaine les plus appropriés. Ils enrichissent ainsi la liste des composants établie par F. Chiquet de la société *Le Verre Fluoré* [19] et complétée par J.L. Mutz du CEMA de Rennes [19].

L'obtention de verres irréprochables d'un point de vue optique, nécessiterait de parfaire la purification des produits de départ mais aussi d'optimiser les traitements thermiques et notamment les conditions de trempe et de recuit des verres.

III.8 Bibliographie Chapitre III

- 1 Poulain M.,
Nature, **293**, 279 (1981)
- 2 Uhlmann D.R.,
J. Non. Cryst. Solids, **7**, 337 (1972)
- 3 Onorato P.K., Uhlmann D.R.,
J. Non. Cryst. Solids, **22**, 367 (1976)
- 4 Hruby H.,
Czech. J. Phys., **B 32**, 1187 (1972)
- 5 Saad M., Poulain M.,
Material Science Forum, **11**, 19 (1987)
- 6 Weinberg M.C.,
Phys and Chem. of Glasses, **35**, 3, 119 (1994)
- 7 Pascal P.,
Traité de Chimie Minérale, **VIII**, ed. Masson (1963)
- 8 Gevers G. *et al.*,
Phys. Stat. Solidi, **A 81**, 105 (1984)
- 9 Videau J.J. *et al.*,
Mat. Res. Bull., **26**, 375 (1991)
- 10 Feltz A.,
J. Non. Cryst. Solids, **129**, 31 (1991)
- 11 Duthler C.J.,
J. Appl.Phys., **45**, 6 (1974)
- 12 Sanghera J.S. *et al.*
J. Non. Cryst. Solids, **103**, 155 (1988)
- 13 Manz W.,
Z. Anorg. Allg. Chem., **620**, 1599 (1994)

- 14 Kanamuri T. *et al.*,
J. Lighthwave Tech., **2**, 5, 607 (1984)
- 15 Zallen R., Lucovsky G.,
Phys.Rev., **B 1**, 4058 (1970)
- 16 Howard R.E.,
Optical properties of higly tranparent solids, Ed. Mitra and Bendow
- 17 Bahr G.C., Smith R.C.,
Phys. Stat. Solidi, **A 13**, 157 (1972)
- 18 Tsobgny B.,
Thèse Université Bordeaux I (1989)
- 19 Mutz J.L.,
Thèse Université Rennes I (1994)

IV. Etude structurale des verres thiohalogénés de mercure et de plomb

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau résultent à la fois des éléments qui le composent et de la façon dont ils sont agencés. Traditionnellement, le point de départ de la compréhension d'un matériau est donc une bonne connaissance de sa structure.

Dans le cas des verres thiohalogénés de mercure et de plomb, les composants pris individuellement, ne présentent aucune tendance à la formation vitreuse du moins dans des conditions "normales" de trempe. D'ailleurs leurs caractéristiques structurales, tant celles de HgS que celles des halogénures de plomb, sont en total désaccord avec les règles de Zachariasen. Pourtant, ensembles, la tendance à la formation vitreuse est indubitable. Dans ces conditions, on peut légitimement s'interroger sur l'origine de la vitrification dans le système HgS-PbBr₂-PbI₂. Cette spécificité ne pouvant être que le reflet d'un agencement atomique original, l'étude structurale de ces verres revêt donc un intérêt tout particulier.

Dans le cas des matériaux cristallisés la détermination structurale est grandement facilitée par l'ordre à grande distance, et plus particulièrement par la périodicité, qui caractérise cette classe de matériaux. Par contre dans le cas des verres, il est bien plus difficile d'accéder à une description globale et complète de la structure. En général, les techniques de caractérisation utilisables ne livrent que des informations partielles qui par recoupement permettent de se faire une "idée" de la structure vitreuse.

Deux voies d'approches sont possibles. La première consiste, à l'aide de techniques variées, de déterminer les principales caractéristiques structurales du verre (nombre et symétrie des sites, nature et distance des premiers voisins, etc.) et d'accéder ainsi à une description au moins qualitative de la structure vitreuse. La seconde, consiste à modéliser la structure du verre et, à partir du modèle, de procéder à des simulations qui peuvent être comparées aux résultats expérimentaux correspondants. L'intérêt de cette approche réside dans le fait qu'elle permet d'accéder à une description géométrique plus globale de la structure vitreuse et notamment de préciser l'ordre à moyenne distance.

Dans la mesure où ces deux approches sont tout à fait complémentaires, nous avons exploré ces deux voies afin de cerner au mieux la structure des verres thiohalogénés de mercure et de plomb.

IV.1 Description d'une structure vitreuse

La description d'une structure vitreuse est en soit déjà un problème : ne possédant aucun ordre à longue distance et encore moins de périodicité, il n'est pas possible de la représenter par un modèle fini. Une représentation globale ne peut se faire qu'à partir de considérations statistiques. En se basant sur l'ordre à courte distance, une description possible consiste à procéder à une analyse radiale des distributions atomiques.

Pour un matériau ne comportant qu'une seule espèce atomique, on peut définir la fonction de densité radiale $\rho(r)$ qui représente le nombre moyen d'atomes par unité de volume situés à la distance r d'un atome quelconque du matériau pris comme origine. Cette densité est nulle pour les faibles valeurs de r ($r < 1 \text{ \AA}$) et tend vers une valeur ρ_0 , la densité atomique moyenne, quand r tend vers l'infini.

La fonction $4\pi r^2 \rho(r)$ est appelée fonction de distribution radiale (FDR) et représente le nombre moyen d'atomes contenus dans une couche sphérique de rayon r et d'épaisseur infinitésimale centrée sur un atome d'origine quelconque. La FDR comporte des maxima et des minima et oscille autour de la parabole $4\pi r^2 \rho_0$ correspondant à la distribution radiale moyenne. On utilise plus couramment la fonction de distribution radiale réduite (FDRR) définie par :

$$F(r) = 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0)$$

La fonction $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ est appelée fonction de distribution des paires (FDP) et représente le nombre de paires d'atomes séparés par une distance r . Lorsque r tend vers l'infini $g(r)$ tend vers 1, ce qui montre que pour des distances élevées les effets de structure s'effacent et toute les positions atomiques deviennent équiprobables.

Dans le cas d'un matériau comportant plusieurs espèces atomiques, la structure ne peut plus être décrite par une seule FDP. Il est alors nécessaire de définir une FDP pour chacune des distributions de paires d'une espèce par rapport à chacune des autres. Pour un matériau comportant deux espèces a et b , la description complète de la structure implique la détermination des FDP partielles des atomes a par rapport aux atomes a , des atomes a par rapport aux atomes b et, finalement, des atomes b par rapport à eux mêmes. Dans le cas général, il faudra déterminer autant de FDP partielles qu'il y a de combinaisons entre espèces

atomiques présentes prises deux à deux. Soit pour un matériau comportant n espèces atomiques $n(n+1)/2$ FDP partielles.

IV.2 Techniques d'investigation

Les techniques permettant d'accéder aux FDR sont peu nombreuses et assez lourdes. Les principales sont : la diffusion des RX ou des neutrons et la diffusion anormale des RX aux grands angles (AWAXS). Cependant, en pratique, hormis cas particuliers, ces techniques ne permettent pas d'obtenir toutes les FDR partielles ou ne fournissent qu'une FDR totale. En général, l'exploitation et l'interprétation de ces résultats ne peut se faire qu'à l'aide de simulations basées sur une modélisation préalable de la structure vitreuse.

Par contre, il existe un panel assez large de techniques spectroscopiques (vibrations IR, diffusion Raman, résonance magnétique, Mössbauer, absorption X,...) permettant d'accéder à des caractéristiques structurales telles que la nature des liaisons, le nombre et la nature des premiers voisins, la symétrie des sites, etc... La combinaison de plusieurs de ces techniques permet, le plus souvent, d'avoir une vision au moins qualitative de la structure vitreuse.

En fait, ces techniques sont tout à fait complémentaires des premières dans la mesure où elles permettent de mettre en évidence des détails structuraux qui n'apparaissent pas toujours dans une vision globale statistique, et donc forcément moyennée, de la structure vitreuse.

Dans la suite nous exposerons les principes généraux des techniques que nous avons utilisées et nous préciserons la nature des informations que nous sommes susceptible de recueillir.

IV.2.1 Spectroscopie de vibrations IR

Tout matériau possède des modes de vibrations caractéristiques dont les fréquences sont déterminés par les masses des atomes constitutifs, les forces interatomiques qui les lient et la façon dont ils sont agencés ; c'est à dire sa structure. Si la transition entre états vibrationnels, séparés par une différence d'énergie ΔE , s'accompagne d'une variation du moment dipolaire, elle pourra être induite par une onde électromagnétique de fréquence ν (typiquement située dans l'IR) telle que $h\nu = \Delta E$ (h étant la constante de Planck). L'étude du spectre IR d'un composé permet donc, en principe, de remonter à sa structure.

Cependant, même dans le cas d'un matériau cristallisé, la détermination directe de la structure à partir de son simple spectre IR n'est pas possible. L'attribution des bandes d'absorption aux différents modes de vibrations nécessite une connaissance approfondie de la structure. L'analyse complète des spectres repose sur l'emploi de la théorie des groupes applicable, stricto sensus, qu'au cas des molécules isolées ou des cristaux.

Dans le cas des matériaux vitreux, on considère, en première approximation, que le matériau est constitué d'un ou plusieurs types de groupements de base. Ces groupements interagissent avec les groupements voisins. Si l'on admet que ces couplages sont faibles, chaque type de groupement constitue une unité de symétrie fixe possédant ces modes de vibration propres et peuvent donc être identifiés de façon indépendante.

L'interprétation la plus courante des spectres IR s'opère donc de façon empirique par comparaison avec les résultats obtenus sur des matériaux cristallins de composition voisine. Autrement dit, on cherche à identifier dans le spectre du matériau étudié les bandes de vibrations caractéristiques des groupements dont l'assignation a été effectuée à partir de composés de structure connue.

IV.2.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN repose sur l'interaction entre les moments magnétiques des noyaux atomiques et un champ magnétique extérieur. En adoptant le formalisme de la mécanique quantique un système de spins nucléaires en interaction peut être décrit par un opérateur hamiltonien. Cet hamiltonien se décompose en plusieurs opérateurs relatifs à chaque type d'interaction :

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_\sigma + \hat{H}_Q + \hat{H}_D + \hat{H}_J$$

\hat{H}_Z , \hat{H}_σ , \hat{H}_Q , \hat{H}_D , \hat{H}_J représentent respectivement les hamiltoniens d'interaction Zeeman, de blindage électronique (déplacement chimique), quadrupolaire, spin-spin dipolaire et spin-spin indirecte.

Dans le cas de la RMN du solide, les interactions prépondérantes sont l'effet Zeeman, l'effet de blindage électronique et l'interaction quadrupolaire.

L'effet Zeeman résulte de l'interaction entre les moments magnétiques nucléaires $\vec{\mu}$ et un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 conduisant à un ensemble de niveaux Zeeman d'énergie :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma_i \hbar B_0 m_I$$

où γ_i représente le rapport gyromagnétique de l'isotope i , m_I le nombre quantique magnétique ($-I \leq m_I \leq I$, I étant le spin nucléaire de l'isotope). Cette interaction domine toutes les autres et rend en fait la RMN possible. Compte tenu de la règle de sélection $\Delta m_I = \pm 1$, la transition entre états adjacents, en l'absence de toute autre interaction, conduit à une fréquence de résonance unique dite fréquence de Larmor telle que :

$$\omega_{oi} = \gamma_i B_0$$

Le rapport gyromagnétique étant caractéristique de l'isotope, il est possible d'étudier (de sonder) séparément chaque isotope.

En fonction de son environnement chimique, la fréquence de résonance effective d'un isotope au sein d'un composé est plus ou moins décalée par rapport à sa fréquence de Larmor. Ceci provient de l'effet d'écran des électrons qui l'entourent et qui modifient le champ effectivement perçu par l'isotope sondé. Cette interaction de déplacement chimique est décrite par l'hamiltonien de déplacement chimique :

$$\hat{H}_\sigma = \hbar \gamma_i \hat{I}_z \vec{\sigma} B_0$$

\hat{I}_z étant l'opérateur de spin suivant la direction z (c.a.d. parallèle à B_0) et $\vec{\sigma}$ un tenseur d'ordre 2 caractérisant les effets de déplacement chimique relatifs à l'environnement chimique donné et introduisant un décalage de fréquence tel que :

$$\Delta\omega = -\omega_{oi} \left(\sigma_{iso} + \frac{2}{3} \Delta\sigma \left(\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{\eta\sigma}{2} \cos 2\alpha \sin^2\beta \right) \right)$$

où α et β caractérisent l'orientation du repère principal de $\vec{\sigma}$ par rapport au repère de mesure et σ_{iso} , $\Delta\sigma$, et $\eta\sigma$, respectivement, sa composante isotrope, son anisotropie et son asymétrie.

Dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre, le spectre RMN ne présentera donc pas une seule raie de résonance mais un ou plusieurs massifs dont la position et la forme sont fonction des invariants du tenseur de déplacement chimique et donc caractéristiques du ou des

sites occupés par l'isotope étudié. La largeur de ces massifs est souvent telle qu'il est difficile de distinguer tous les sites occupés. La solution consiste alors, si possible, à diminuer la largeur des massifs en annulant les composantes anisotropes du déplacement chimique par rotation à l'angle magique (MAS).

Dans le cas des isotopes de spin $> 1/2$, l'effet de déplacement chimique est masqué par l'interaction quadrupolaire résultant du couplage entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient du champ électrique qui l'entoure.

L'effet quadrupolaire provoque une levée de dégénérescence des états Zeeman. En se limitant aux effets du premier ordre, on observera $2I+1$ fréquences de résonance données par :

$$\omega_{m, m-1} = \omega_{oi} - \frac{2m-1}{2} \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \left(\frac{3\cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta_Q}{2} \cos 2\alpha \sin^2 \beta \right)$$

où C_Q représente la constante de couplage quadrupolaire et η_Q le paramètre d'asymétrie.

L'étude par RMN d'un composé, dans la mesure où celui-ci contient des isotopes actifs en RMN, fournit donc des informations sur la proportion et la symétrie des sites occupés par les différents atomes. Les tenseurs d'interaction étant fonction de l'environnement électronique de l'isotope étudié, il est possible dans de nombreux cas, par comparaison avec des phases cristallines prises pour référence, d'identifier précisément les différents sites et donc de déterminer le nombre, la nature et la disposition relative des premiers voisins.

IV.2.3 Spectroscopie d'absorption X - EXAFS

La spectroscopie d'absorption X repose sur le principe d'excitation d'électrons des couches profondes des atomes par des photons de hautes énergies.

Lorsqu'on irradie un échantillon avec un rayonnement X, le coefficient d'absorption μ décroît régulièrement avec l'énergie E des photons X incidents. Cependant, on observe des brusques variations de $\mu(E)$ à chaque fois que l'énergie des photons est suffisante pour extraire des électrons de coeur d'un atome. Pour des énergies autour du seuil d'absorption, $\mu(E)$ présente un certain nombre de petites variations ou oscillations (structure fine). L'étude de la structure fine de $\mu(E)$ dans le domaine d'énergie compris entre quelques dizaines à quelques centaines d'eV, au delà du seuil d'absorption, constitue la spectroscopie EXAFS.

A ces énergies l'électron est éjecté du coeur de l'atome absorbant avec une énergie cinétique résiduelle. Ce photo électron peut être décrit par une onde sphérique dont le vecteur d'onde est donné par la loi de De Broglie : $\vec{P} = \hbar \vec{k}$. Cette onde se propageant dans le milieu est rétrodiffusée par les atomes voisins. Les effets d'interférences qui en résultent, modulent l'amplitude de la fonction d'onde du photo électron et provoque une légère oscillation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie cinétique résiduelle de celui-ci. Ces oscillations constituent le signal EXAFS à proprement parler dont l'amplitude et la période dépendent respectivement du nombre, de la nature des atomes rétrodiffuseurs et de leurs distances par rapport à l'atome absorbeur.

Dans le cadre de l'approximation de l'onde plane et de la rétrodiffusion simple, le signal EXAFS peut être formulé comme suit :

$$\chi(k) \propto \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right) \sin 2kR_j + \Phi_j(k) \quad (1)$$

k étant le module du vecteur d'onde du photo électron éjecté et N_j le nombre d'atomes identiques constituant la couche, distante de R_j de l'atome absorbeur. $A_j(k)$ est la fonction d'amplitude de rétrodiffusion des atomes de la couche j et $\Phi_j(k)$ la fonction de déphasage introduite par les potentiels atomiques de l'atome absorbeur et les atomes rétrodiffuseurs de la couche j ; $\lambda(k)$ caractérisant le libre parcours moyen du photo électron. On prend généralement $\lambda(k) = k/\gamma$. Le terme $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ est un facteur d'amortissement reflétant la dispersion des distances R_j dans la couche j et rend compte des fluctuations d'origine structurale ou thermique.

Cette expression de $\chi(k)$ n'est strictement applicable que pour les seuils K et L_I. Dans le cas des seuils L_{II} ou L_{III}, la formule est plus complexe car il faut tenir compte des différentes transitions correspondant aux différents moments angulaires de l'électron éjecté. Dans une approximation raisonnable, l'expression (1) reste valable même pour les seuils L_{II} ou L_{III} à condition d'utiliser des paramètres de phase et d'amplitude appropriés. Une formulation complète de l'EXAFS au seuil L_{II} ou L_{III} est donnée par Teo et Lee [1].

Par transformée de Fourier de la fonction $\chi(k)$, on obtient la fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbeur comportant généralement un ou deux pics ; chaque pic

correspondant à une sphère de coordination donnée. Cependant, du fait des fonctions de phase, la position et l'amplitude des pics ne peuvent pas être directement reliées à des paramètres structuraux.

Par contre, il est possible d'isoler (filtrer) chaque pic et de régénérer par transformée de Fourier inverse le signal EXAFS relatif à chacune des sphères de coordination. La simulation de ces spectres EXAFS filtrés, suivant la relation (1), permet d'accéder aux paramètres structuraux et de déterminer pour chacune des sphères de coordination la nature des atomes rétrodiffuseurs (caractérisés par les paramètres $A_j(k)$ et $\Phi_j(k)$), le nombre N_j de rétrodiffuseurs dans la couche j et la distance R_j entre atomes absorbeurs et diffuseurs.

Dans le cas des matériaux amorphes, du fait de la dispersion importante des distances, le signal EXAFS ne contient, en général, que des informations relatives à la première sphère de coordination.

Quelque soit la couche considérée, l'exploitation des spectres EXAFS implique la connaissance des paramètres de phase et d'amplitude pour chaque type de rétrodiffuseur. Deux possibilités peuvent être envisagées : soit utiliser les fonctions de phase et d'amplitude théoriques déterminées par Teo et Lee [1] ou celles tabulées par Mc Kale [2], soit d'extraire ces paramètres du spectre EXAFS d'un composé de référence chimiquement proche de celui que l'on souhaite étudier mais dont la structure est parfaitement connue.

IV.2.4 Diffusion des RX

Lorsqu'un rayonnement X monochromatique interagit avec la matière, une partie du rayonnement incident est absorbée et une autre, constituant le phénomène de diffusion, est déviée. La distribution dans l'espace du rayonnement diffusé varie selon la structure du matériau. Dans le cas d'une structure complètement ordonné, par exemple une structure cristalline, le rayonnement diffusé est concentré dans des directions précises obéissant aux conditions de Laue, c'est le phénomène de diffraction. Dans le cas contraire, le rayonnement est diffusé de façon plus isotrope.

Si la diffusion est élastique -c.a.d. si elle se produit sans modification de la longueur d'onde- la distribution angulaire de l'intensité diffusée est fonction de la nature et de la distribution spatiale des centres diffusants (atomes).

A partir des intensités diffusées, il est possible par transformée de Fourier de remonter à la FDRR électronique suivant la relation [3] :

$$F_e(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin(sr) ds$$

avec $s = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$, θ étant le demi angle de diffusion, λ la longueur d'onde du rayonnement incident et $i(s)$ la fonction d'intensité réduite, c.a.d. l'intensité diffusée expérimentale corrigée de l'intensité incohérente (diffusion Compton, fluorescence,...) et de l'intensité cohérente indépendante, exprimée en unités électroniques [3].

Pratiquement, l'intensité diffusée ne peut donc être collectée que sur un domaine fini de valeurs de s fonction de la longueur d'onde du rayonnement X utilisé. Afin de limiter les problèmes de troncature lors du calcul de la transformée de Fourier, on multiplie généralement la fonction $i(s)$ par une fonction de type Lorch ou $\exp(-\alpha s^2)$ qui assurent une meilleure coupure.

Hormis le cas des matériaux homoatomique, la fonction $F_e(r)$ ne permet pas de remonter directement aux distributions atomiques. Pour le matériaux polyatomiques, exception faite du cas de quelques matériaux binaires très simples, si l'on ne souhaite pas se contenter de la simple constatation des premières distances interatomiques, l'exploitation des mesures passe inévitablement par une étape de simulation.

Dans le cas d'un matériau amorphe, suivant la relation de Debye et en tenant compte de l'isotropie du matériau, l'intensité réduite peut être calculée de façon théorique en utilisant l'expression :

$$i(s) = \sum_{j \neq k} \sum f_j(s) f_k(s) \frac{\sin(sr_{jk})}{sr_{jk}}$$

où $f_m(s)$ représente le facteur de diffusion atomique de l'atome m et r_{mn} la distance entre l'atome m et l'atome n [3].

La comparaison entre la FDR électronique expérimentale et la FDR théorique permet de valider le modèle.

IV.3 Caractérisation structurale

IV.3.1 Etude par spectroscopie de vibrations IR

Une première étude par spectroscopie de vibrations IR des verres issus du pseudo binaire HgS-PbBr₂-PbI₂ a été effectuée par Videau et al. [4]. Cette étude, basée uniquement sur les verres issus du premier domaine vitreux (fig. I-6), n'ayant pas mis en évidence de changements spectraux significatifs, nous l'avons reprise de façon plus détaillée en fonction de la composition anionique et cationique des verres.

Nous avons donc étudié les verres de composition : Hg_{2+x} Pb_{3-x} S₂ Br₄ I₂ (système A), Hg₂ Pb₃ S_{2+y} [Br₄ I₂]_(1-1/3y) (système B) et Hg₂ Pb₃ S₂ Br_{4+z} I_{2-z} (système C) ; la composition x = 0, y = 0, z = 0 correspond à la composition centrale 40HgS 40PbBr₂ 20PbI₂ du domaine vitreux.

Les spectres ont été enregistrés sur le domaine de fréquences comprises entre 650cm⁻¹ (≈ 15μm) et 50cm⁻¹ (200μm) à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 20F sur des échantillons sous forme de poudre dispersée dans une pastille de polyéthylène (95% en masse).

Les figures IV-1, IV-2 et IV-3 rassemblent respectivement les spectres de transmission de quelques verres issus des systèmes A, B et C. A titre de comparaison, les spectres des phases cristallisées Pb₃S₂I₆ (C1), Hg₂PbS₂I₂ (C2) et Pb₇S₂Br₁₀(C3) sont rassemblés à la figure IV-4. L'analyse radiocristallographique de ces composés montre que le plomb y occupe divers sites thiohalogénés [5, 6].

Pour les composés C1 et C3 seuls deux zones principales d'absorption centrées autour de 180cm⁻¹ et 80cm⁻¹ apparaissent. En accord avec le spectre de PbS [4] (νPb-S ≈ 180cm⁻¹), celle à haute fréquence peut être attribuée à des modes dus à des liaisons Pb-S issus de polyédres complexes soit thioiodés (C1), soit thiobromés (C3). L'absorption à basse fréquence, localisée aux mêmes fréquences que celles de PbI₂ et PbBr₂ [4] correspond probablement à des vibrations νPb-I (C1) et νPb-Br (C2).

Dans le cas du composé C2, les deux bandes d'absorption supplémentaires situées respectivement à 345cm⁻¹ et 300cm⁻¹, que l'on peut aussi observer dans le spectre de HgS [7],

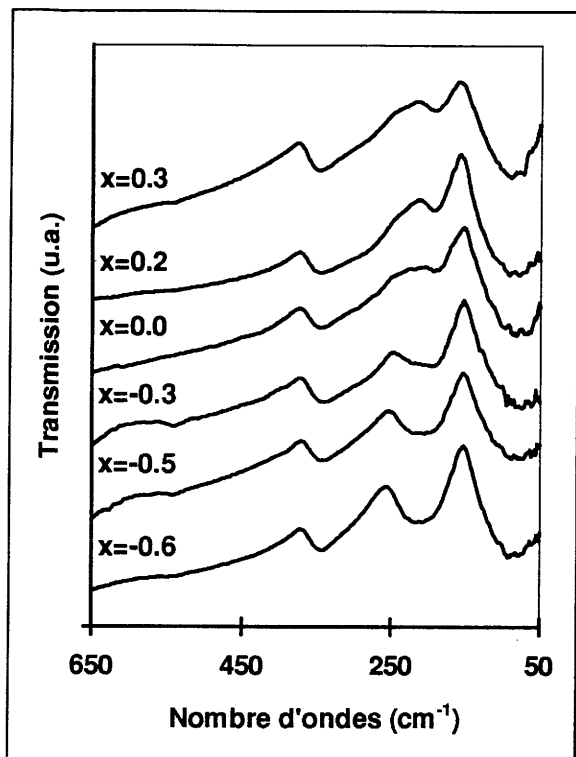


Figure IV-1 : Spectres IR des verres du système A.

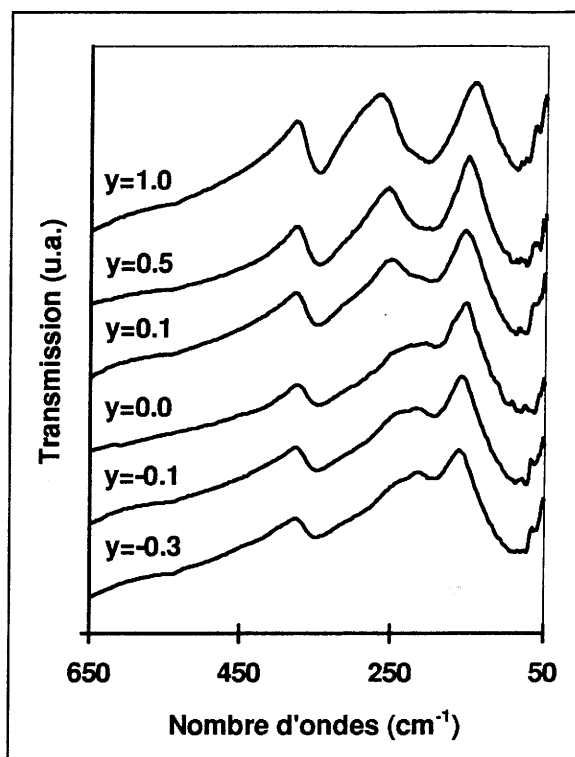


Figure IV-2 : Spectres IR des verres du système B.

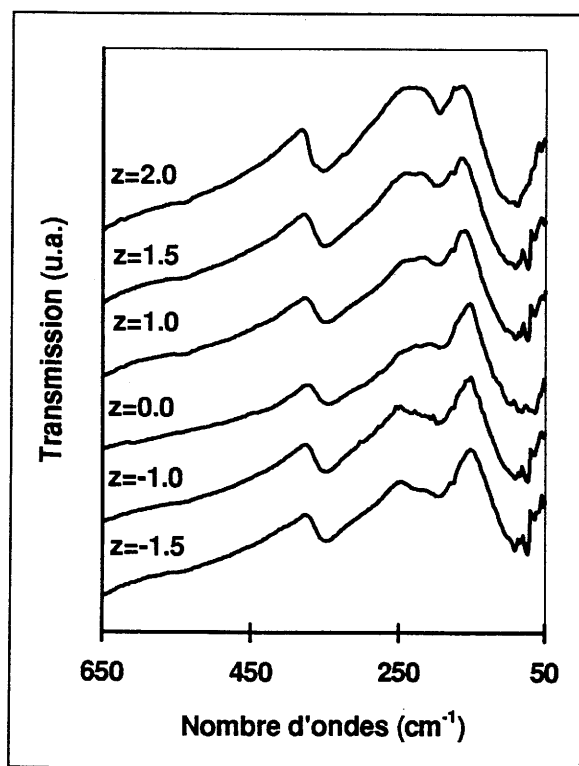


Figure IV-3 : Spectres IR des verres du système C.

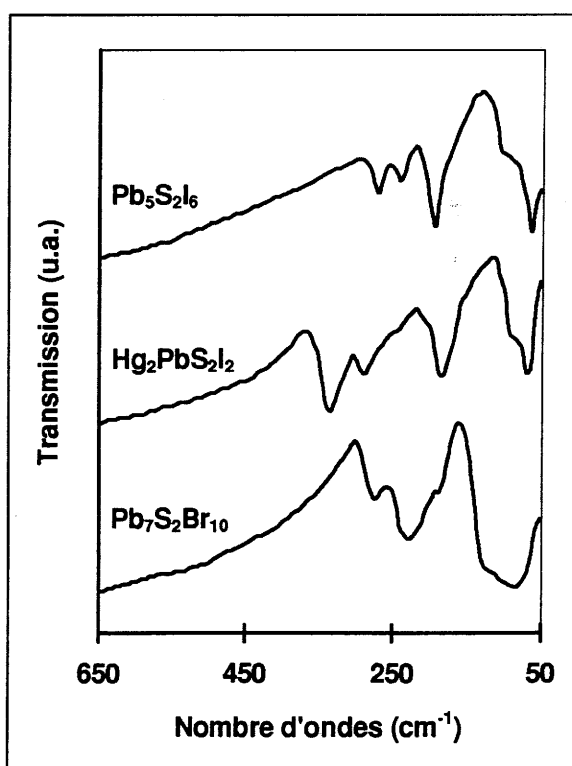


Figure IV-4 : Spectres IR des phases cristallines C1, C2 et C3.

peuvent être attribuées aux modes de vibrations d'entités $(\text{HgS})_4$.

Comme pour les composés C1 et C3, la bande à 180cm^{-1} de C2 est due à des vibrations $\nu_{\text{Pb-S}}$. Par contre, celle localisée autour de 90cm^{-1} pourrait provenir aussi bien de vibrations $\nu_{\text{Hg-I}}$, comme dans HgI_2 cristallisé [4], que de vibrations $\nu_{\text{Pb-I}}$ ou d'un recouvrement des deux.

Sur les spectres des verres on reconnaît aisément les trois zones d'absorption principales observées pour le composé C2.

Dans l'ensemble, comparé au spectre du verre de base ($x = y = z = 0$), les bandes d'absorption à 350cm^{-1} et 80cm^{-1} n'évoluent que très faiblement en fonction de la composition. Pour le système C, on notera cependant un déplacement de la bande à plus basses fréquences en fonction de z . Elle se situe près de 95cm^{-1} pour $z = 2$, alors qu'on l'observe à 75cm^{-1} pour $z = 1.5$. Cette bande est donc clairement associée à des vibrations dues aux liaisons métal-halogène. L'abaissement de la fréquence résulte de l'augmentation de la masse réduite des oscillateurs conséquence de la substitution du brome par de l'iode.

L'évolution des spectres dans la zone de fréquences comprises entre 240cm^{-1} et 180cm^{-1} est bien plus mouvementée. Dans le cas de la substitution du plomb par le mercure (système A), la bande d'absorption située à 180cm^{-1} augmente et s'élargit progressivement avec la teneur en plomb. Pour des valeurs de $x \leq 0$, on observe la formation d'un épaulement à environ 230cm^{-1} traduisant la présence d'un mode de vibrations supplémentaire. On remarque exactement la même évolution dans le cas de la substitution des halogènes par le soufre (système B). Ces deux bandes sont donc étroitement corrélés aux les teneurs en plomb et en soufre. Cependant, elles évoluent aussi dans le cas de la substitution du brome par l'iode. Pour le verre sans iode ($z = 2$), une seule bande d'absorption à 180cm^{-1} est visible alors que, pour des teneurs en iode croissantes, apparaît de nouveau l'épaulement de plus en plus prononcé à 230cm^{-1} .

Il est donc clair que la bande d'absorption à 180cm^{-1} ainsi que l'épaulement à 230cm^{-1} résultent de modes de vibrations $\nu_{\text{Pb-S}}$ provenant d'entités thiohalogénés différentes. Cependant, il n'est pas exclu que, pour ces fréquences, ne se superposent pas des modes de vibrations relatifs à des entités thiohalogénées de mercure. En l'absence de composés cristallisés de référence dans les systèmes Hg-S-X ($X = \text{Br}, \text{I}$), il nous est difficile de conclure.

Cette étude fait clairement apparaître l'existence au sein des verres thiohalogénés de mercure et de plomb d'entités ou de chaînes $(\text{HgS})_n$ comme l'ont indiqué Videau et al. [4], ainsi que d'entités thiohalogénés de plomb probablement proches de celles existant dans les composés $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$, $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$ et $\text{Pb}_7\text{S}_2\text{Br}_{10}$. La présence d'autres entités types HgX_2 ou PbX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) n'est cependant pas à exclure.

IV.3.2 Etude par RMN

Dans le cadre d'une première approche structurale d'un verre, l'étude RMN des cations s'avère, en générale, plus riche en informations que celle des anions. Nos efforts ont donc porté exclusivement sur le mercure et le plomb. Cependant, quel que soit l'isotope du mercure visé, il ne nous a pas été possible d'enregistrer un signal de précession libre (FID) pour cet élément. L'étude par RMN de nos verres se limitera donc à celle du plomb.

L'isotope ^{207}Pb a un spin de 1/2 et seuls les effets de déplacement chimique pourront être observés. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker MSL 200 équipé d'un cryoaimant de 4.7T en utilisant une séquence de pulse d'écho de spin du type Hahn. L'exploitation des spectres a été effectuée à l'aide des logiciels WinNMR™ et Winfit™.

Les spectres RMN ^{207}Pb des verres issus du pseudo binaire HgS-PbBr_2 font apparaître un seul massif large, de forme gaussienne, centré à 115KHz environ, correspondant à un déplacement chimique $\delta \approx 2700\text{ppm}$ (référence : fréquence d'irradiation) et dont la largeur à mi-hauteur est proche de 40KHz ($\approx 900\text{ppm}$) (fig. IV-5). On n'observe aucune modification ou déplacement significatif de ce massif en fonction de la composition des verres.

Les spectres RMN des verres du pseudo ternaire $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$ ne diffèrent pas fondamentalement de ceux du pseudo binaire. Cependant, entre un verre riche en PbI_2 et un verre du pseudo binaire, on note une augmentation du déplacement chimique qui, en accord avec Nizam et al. [8], traduit en fait un enrichissement en iode de l'environnement du plomb. Toutefois, l'évolution du déplacement chimique n'est pas progressive en fonction de la teneur en PbI_2 . Elle n'est quasiment effective qu'entre 15% et 20% molaire de PbI_2 , teneur pour laquelle le déplacement chimique passe d'environ 2700ppm à environ 2900ppm (fig. IV-6). Ceci semble indiquer le passage du plomb d'un type d'environnement à un autre.

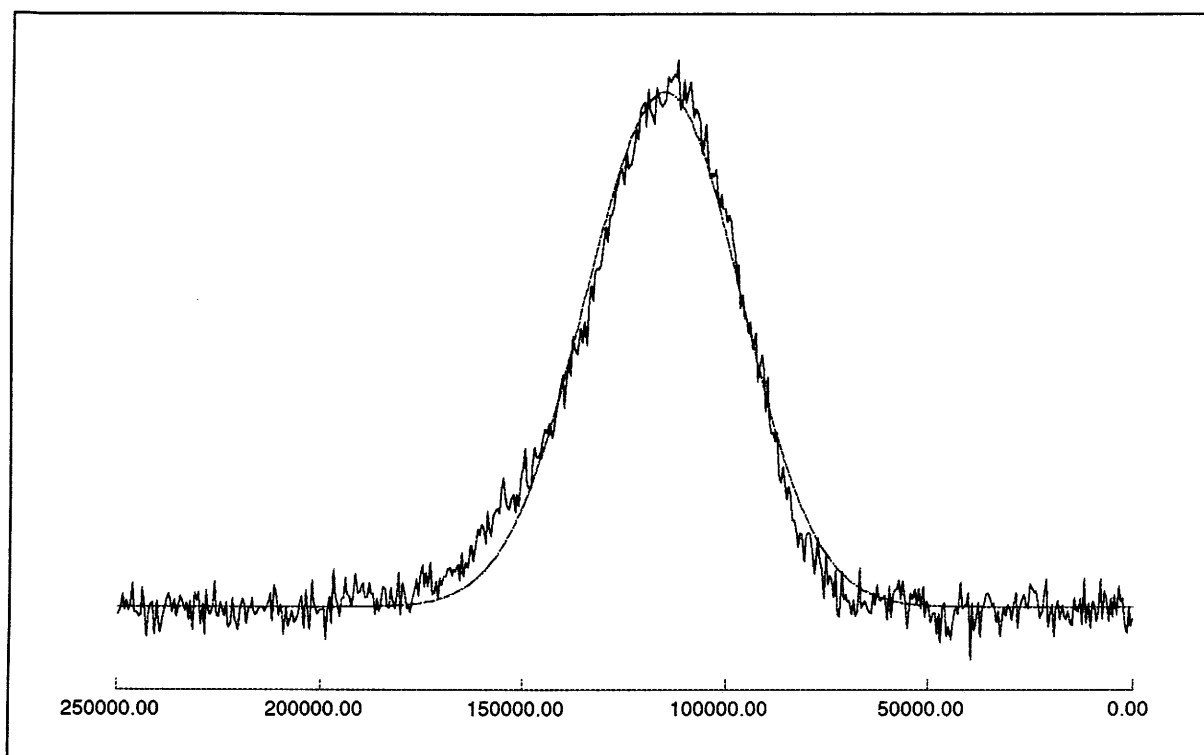


Figure IV-5 : Spectre RMN ^{207}Pb du verre $40\text{HgS } 60\text{PbBr}_2$.

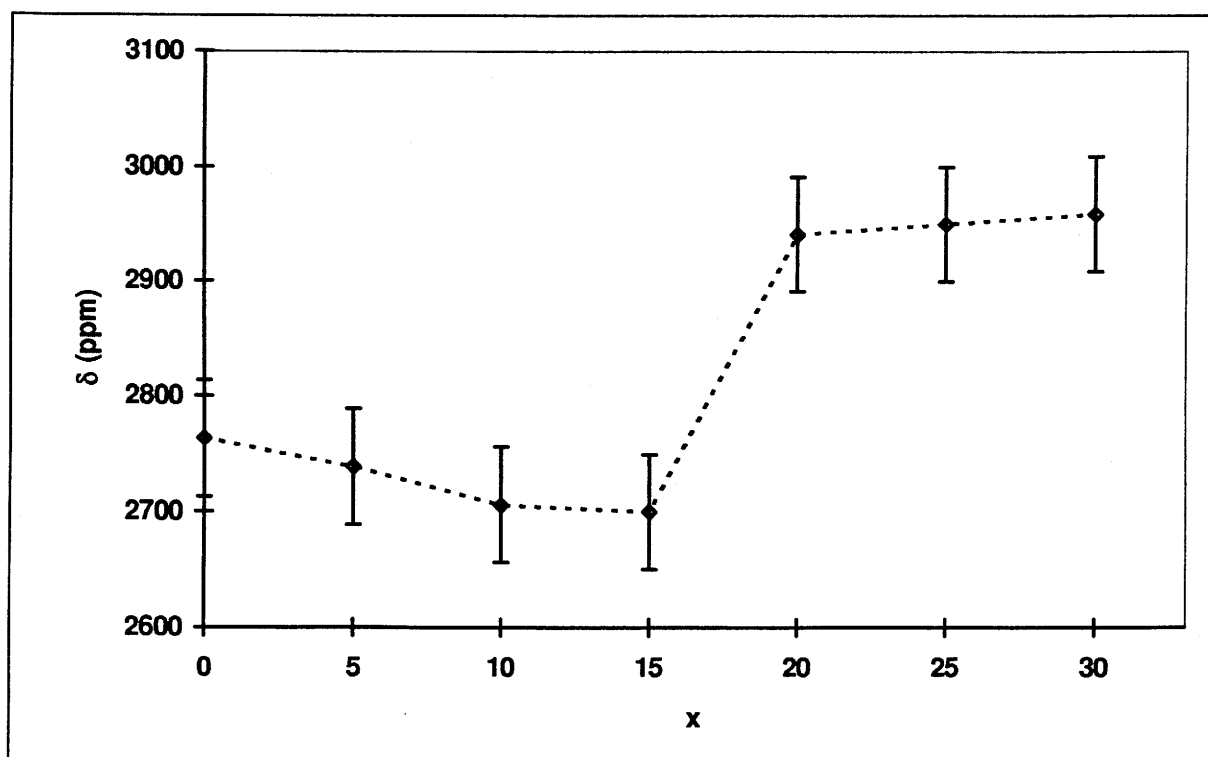


Figure IV-6 : Evolution du déplacement chimique des verres de composition $40\text{HgS } (60-x)\text{PbBr}_2\text{ } x\text{PbI}_2$.

A titre de comparaison, nous avons procédé à l'étude de quelques composés cristallisés. Diverses observations peuvent être formulées (tab. IV-I).

Excepté le cas de PbS, tous les spectres comportent un ou plusieurs massifs dissymétriques reflétant l'anisotropie des sites du plomb. Concernant les phases simples, seuls PbBr₂ et PbI₂ possèdent un déplacement chimique comparable à ceux de nos verres.

Concernant les phases thiohalogénées, la RMN statique ne permet pas de différencier systématiquement tous les sites du plomb présents. Par contre, les rapports des surfaces intégrées des différents massifs reflètent bien les proportions relatives des différents sites. Il n'apparaît aucune relation simple entre le nombre, la nature des premiers voisins ou la symétrie des sites et le déplacement chimique. Les déplacements chimiques observés pour ces phases sont cependant tout à fait comparable à ceux des verres.

Une étude par RMN MAS de quelques échantillons sélectionnés a été effectuée par D. Massiot du CRHPT à Orléans. Malgré l'utilisation d'une fréquence de rotation de 15KHz, il n'apparaît aucune modulation sur les spectres. Ceci indique donc que pour une composition donnée, le plomb possède, du point de vue de la RMN, un seul type d'environnement. La largeur du massif témoigne cependant de la grande dispersion des sites occupés et donc d'un important désordre structural.

Apparemment la totalité des atomes de plomb est distribuée dans un ensemble de sites présentant une dispersion homogène autour d'un site moyen caractéristique d'un type d'environnement. Compte tenu de l'évolution du déplacement chimique, deux types d'environnement du plomb semblent exister dans les verres ternaires. Le premier correspondant aux verres dont la teneur en PbI₂ est comprise entre 0% et 15% molaire s'apparenterait structurellement au site Pb : (S_{1/3}Br_{2/3})₃Br₅ prismatique bicapé de Pb₇S₂Br₁₀. Le second, pour des teneurs en PbI₂ supérieures, pourrait être proche des sites Pb : SI₆ prismatique monocapé, Pb : S₃I₅ prismatique bicapé dans Pb₅S₂I₆ et même Pb : I₆ octaédrique dans PbI₂ (cf. fig. IV-7 et suivantes).

Tableau IV-I: Caractéristique RMN ^{207}Pb des phases cristallines de référence, comparaison avec les données cristallographiques.

Composé	Nbr. de sites Pb	Nature des 1 ^{er} voisins	Abondance	Bandes RMN	δ (ppm)	Proportions relatives
$\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$	1	4 S, 3 I	1	1	3240	1
$\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$	3	6 I	0.2	2	3800	0.21
		1 S, 6 I	0.4		2850	0.79
		3 S, 5 I	0.4			
$\text{Pb}_7\text{S}_2\text{Br}_{10}$	2	3 S, 6 Br	0.14	2	3900	0.15
		3 S, 5 Br	0.86		2650	0.85
PbI_2	1	6 I	1	1	2970	1
PbBr_2	1	9 Br	1	1	2100	1
PbS	1	4 S	1	1	4380	1

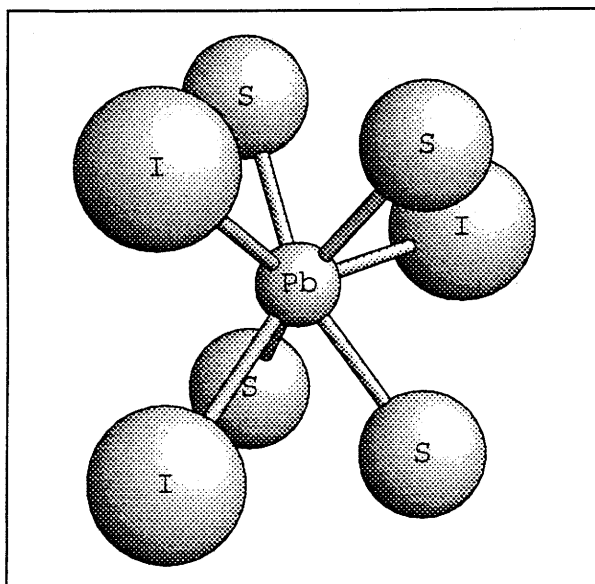


Figure IV-7 : Site prismatique mono-capé de Pb dans $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$.

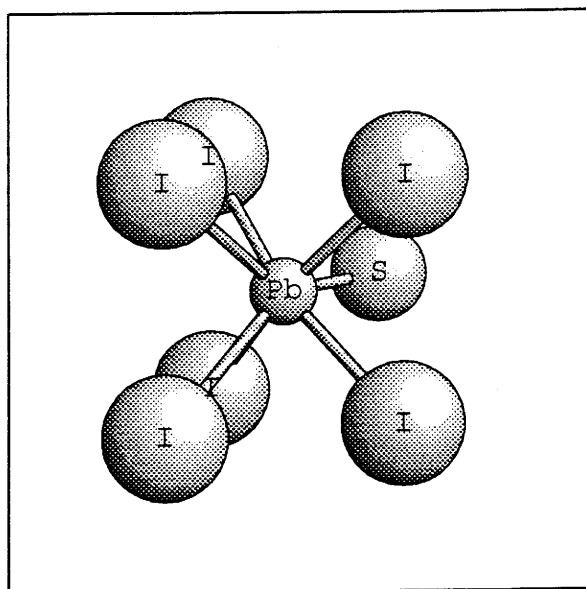


Figure IV-8a : Site prismatique mono-capé de Pb dans $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$.

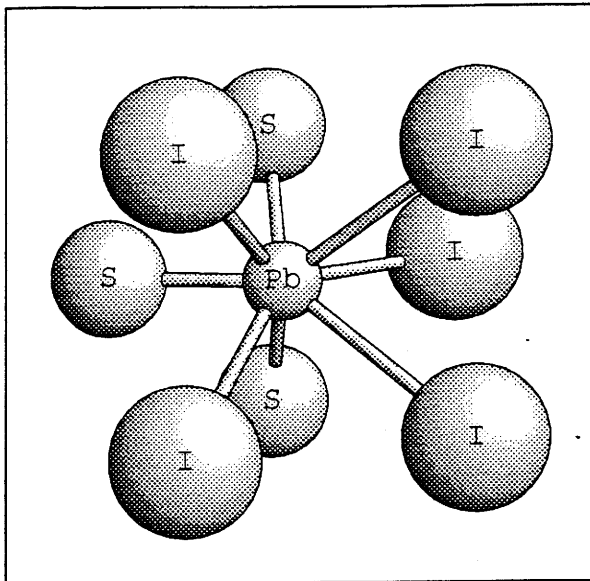


Figure IV-8b : Site prismatique bicapé de Pb dans $Pb_3S_2I_6$.

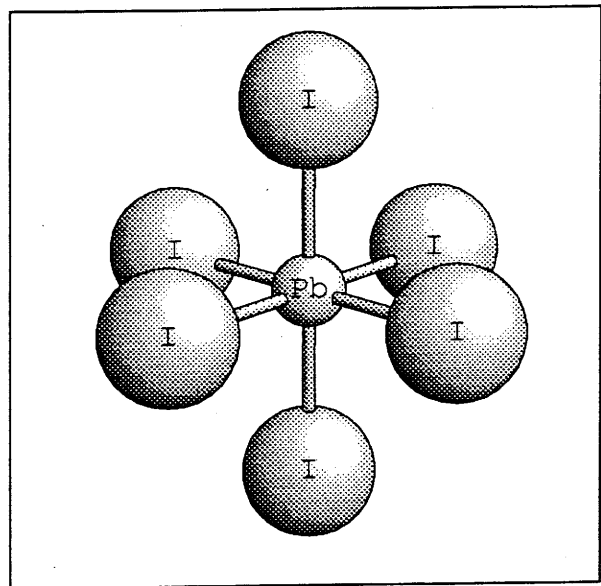


Figure IV-8b : Site octaédrique de Pb dans $Pb_3S_2I_6$.

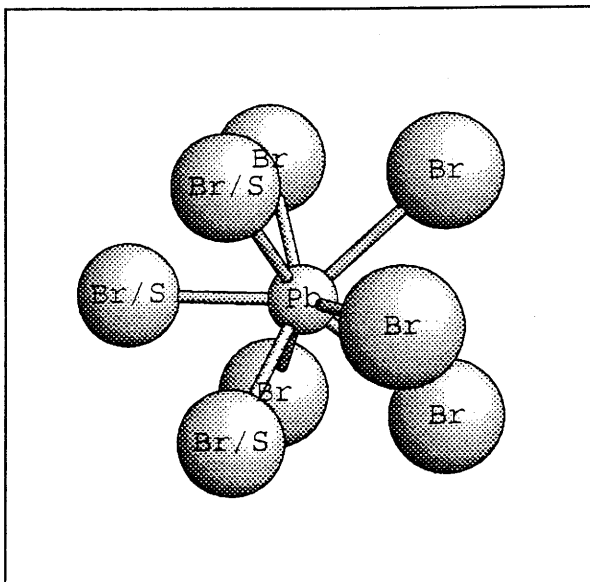


Figure IV-9a : Site prismatique bicapé de Pb dans $Pb_7S_2Br_{10}$.

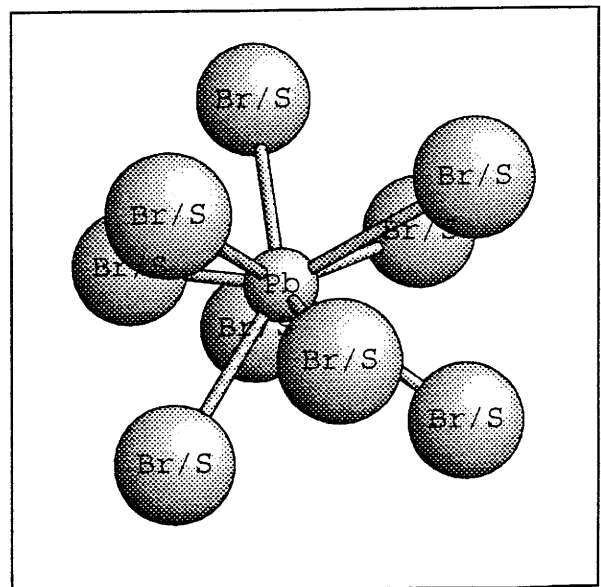


Figure IV-9b : Site prismatique tricapé de Pb dans $Pb_7S_2Br_{10}$.

IV.3.3 Etude par spectroscopie EXAFS

Les mesures effectuées par P. Lecante du CEMES de Toulouse ont été collectées sur le spectromètre ROMO II du HASYLAB du DESY à Hambourg. Les échantillons se présentaient sous forme de pastilles obtenues par pressage d'un mélange produit à analyser-polyéthylène conduisant à une transmission de l'ordre de 10% après le seuil d'absorption. Elles ont été traitées en utilisant une adaptation sur MacIntosh™ de la chaîne de calcul du LURE.

Compte tenu des énergies accessibles, l'acquisition du signal EXAFS sur un intervalle d'énergie suffisant (800-1000eV après le seuil d'absorption) n'a été possible que pour les seuils L_{III} du mercure et L_{II} du plomb.

IV.3.3.1 Etude au seuil L_{III} du mercure

Après extraction du fond continu et normalisation, il nous est apparu que les signaux EXAFS obtenus présentaient tous une évolution anormale. A titre d'illustration, est représentée à la figure IV-10 la courbe $\chi(E)$ obtenue pour le verre de composition $40\text{HgS } 60\text{PbBr}_2$. On y reconnaît aisément les oscillations caractéristiques du signal EXAFS qui s'amortissent de façon régulière avec les valeurs de E croissantes. Au delà de 12600eV, le signal est fortement perturbé et présente une distorsion tout à fait anormale. Cette distorsion est trop importante et trop étendue pour résulter d'un quelconque artefact de mesure. Après réflexion, il nous est apparu qu'elle ne pouvait résulter que d'un signal parasite dû à la présence de traces de thallium dont le seuil d'absorption L_{III} se situe à 12660eV. La majeure partie du signal semblant se situer avant la zone perturbée, nous avons poursuivi l'exploitation EXAFS en tronquant les spectres à environ 12600eV.

Les transformées de Fourier des fonctions $k^3\chi(k)$ sont caractérisées par un pic assez large, proche de 2\AA , représentatif de la sphère des premiers voisins et un pic artefact ($\leq 1\text{\AA}$) relativement important qui est la conséquence directe de la troncature des spectres (fig. IV-11).

Afin d'extraire les paramètres structuraux, nous avons procédé à la simulation des spectres expérimentaux en utilisant les paramètres de phases et d'amplitudes théoriques

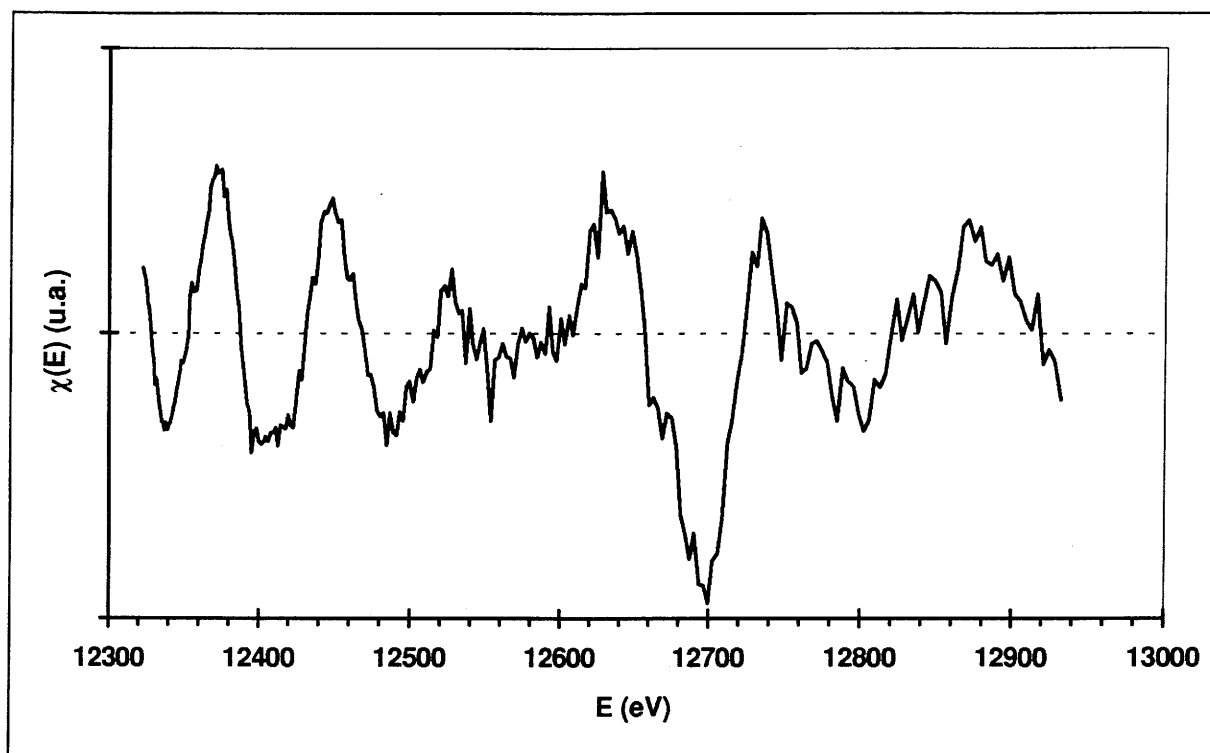


Figure IV-10 : Signal EXAFS du verre 40 HgS 60 PbBr₂.

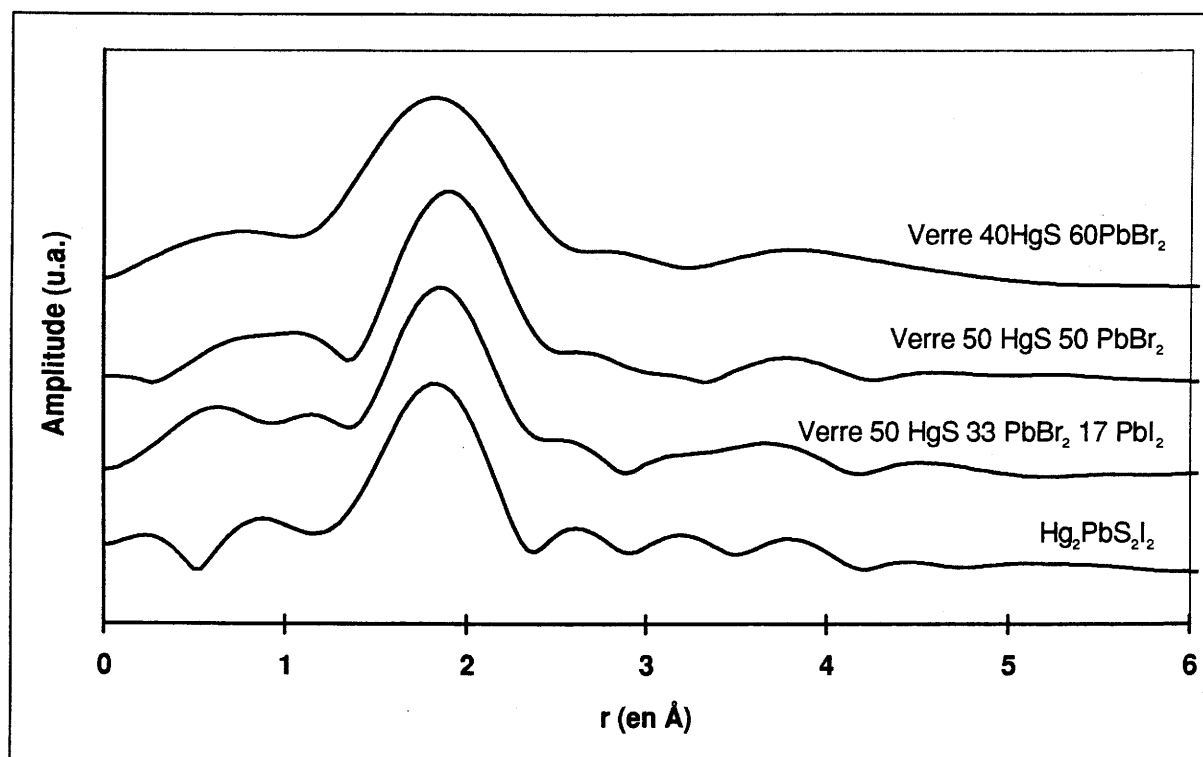


Figure IV-11 : Transformée de Fourier de $k^3\chi(k)$ de quelques échantillons vitreux et cristallisé.

déterminés par Teo et Lee [1].

Les meilleures simulations ont été obtenues en supposant la présence de deux atomes de soufre situés à une distance proche de 2.4Å (fig. IV-12). Dans le tableau IV-II, sont portés les paramètres structuraux et d'ajustements obtenus après affinement des simulations. Les distances expérimentales sont tout à fait comparables aux distances interatomiques Hg-S caractéristiques des composés à base de sulfure de mercure [5, 6, 9-11].

Cependant, deux points particuliers doivent être relevés. Le décalage d'énergie au seuil (ΔE_0), à peu près constant, est relativement important mais reste dans des limites acceptables. Par contre, la distance Hg-S du composé $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$, déterminée par EXAFS est supérieure, d'environ 0.025Å à celle obtenue par analyse radiocristallographique [6]. Cet écart, relativement important, pose manifestement un net problème de corrélation et, du fait des problèmes de transférabilité des fonctions de phase et d'amplitude [12], leur utilisation peut être remise en cause.

L'exploitation de nos mesures a été reprise par P. Lecante en utilisant les paramètres tabulés par Mc Kale [2]. Suivant cette nouvelle voie, il semble bien que les écarts observés entre les données radiocristallographiques et les résultats EXAFS soient essentiellement imputables à la qualité, quelque peu insuffisante, des mesures. En conséquence, l'incertitude sur les distances expérimentales est relativement grande et les variations de distance observées pour les différentes compositions vitreuses ne peuvent pas être considérées comme significatives.

En tout état de cause, l'analyse des spectres EXAFS au seuil L_{III} du mercure des verres thiohalogénés de mercure et de plomb fait apparaître la présence de deux atomes de soufre à une distance proche de 2.4Å, indiquant un caractère covalent prononcé des liaisons Hg-S [6].

IV.3.3.2 Etude au seuil L_{II} du plomb

Aucune information exploitable n'a pu être retirée des spectres au seuil L_{II} du plomb. En effet, le signal était très faible et se surimposait à un fond d'absorption continu très important. Le signal EXAFS, complètement masqué par une lente oscillation conduit à une distance interatomique de l'ordre de 1Å, peu crédible. Cette oscillation dénote, en fait, une légère instabilité de l'appareillage qui n'est probablement pas tout à fait étrangère aux problèmes rencontrés lors de l'étude au seuil L_{III} du mercure.

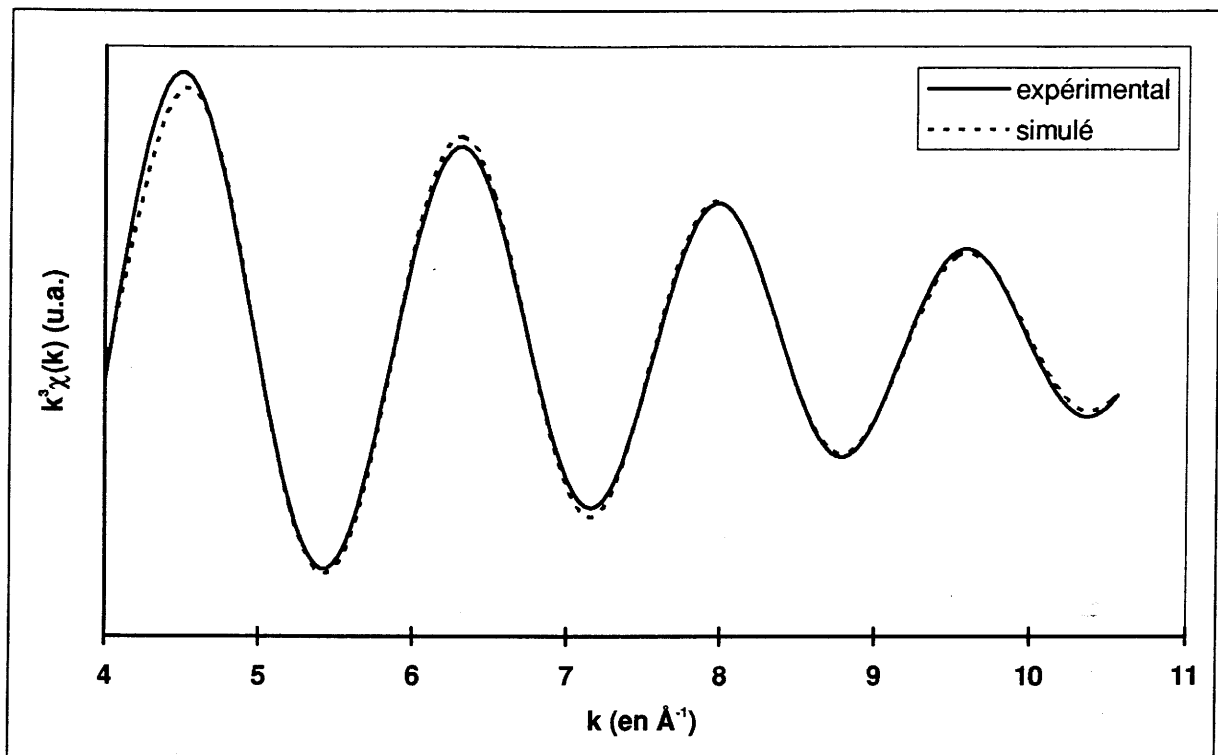


Figure IV-12 : Signal EXAFS expérimental et simulé du verre AB3 (cf. tab. IV-II).

Tableau IV-II : Paramètres structuraux et d'ajustement de quelques verres déterminés après simulation (cf. IV.2.3).

Echantillon	Composition (%)			N	R (Å)	σ (Å)	γ	ΔE_p (eV)
	HgS	PbBr ₂	PbI ₂		d_{Hg-S}			
AB2	40	60	0	2 S	2.42	0.08	1.5	-7.5
AB3	50	50	0	2 S	2.38	0.06	1.2	-7.0
AT1	40	40	20	2 S	2.40	0.05	1.3	-7.0
AT7	50	33.3	16.7	2 S	2.41	0.08	1.6	-7.5

IV.3.4 Etude par diffusion des RX

Une étude par diffusion des RX a été entreprise par P. Lecante du CEMES à Toulouse. Les mesures ont été effectuées, par réflexion, sur une face polie de verres massifs et collectées à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles, équipé d'une anticathode de molybdène ($\lambda = 0.71065\text{\AA}$). Les données ont été traitées et exploitées à l'aide du logiciel LAXS qui permet aussi le calcul des FDR théoriques, à partir d'un modèle atomique donné.

L'acquisition des intensités diffusées a été rendue difficile par le fait que les échantillons absorbent très fortement le rayonnement X et émettent un important rayonnement de fluorescence. En fait, un spectre de diffusion exploitable permettant de calculer la FDR électronique n'a pu être obtenu que pour un seul échantillon de verre de composition 40 HgS 60 PbBr₂.

Comme nous l'avons déjà mentionné (cf. II-2-4), l'exploitation et l'interprétation rigoureuse des résultats expérimentaux de diffusion X ne peuvent se faire qu'à travers une modélisation précise de la structure. Dans le cas général d'un verre polyatomique, sans des informations structurales détaillées, une telle modélisation est difficile à mettre en oeuvre, à cause du grand nombre d'atomes que doit comporter le modèle pour être statistiquement représentatif du verre. En l'absence de modèle, on peut néanmoins déterminer les premières distances interatomiques et espérer les attribuer à des paires atomiques précises, en comparant la FDR expérimentale aux FDR simulées pour quelques composés cristallisés que l'on suppose structurellement proches des verres.

Sur la figure IV-13 sont représentées les FDRR électroniques du verre de composition 40 HgS 60 PbBr₂ et celles simulées des composés Hg₂PbS₂I₂ et Pb₇S₂Br₁₀. Dans le domaine compris entre 2Å et 5Å, la FDRR du verre présente trois pics. Le premier, très faible, situé à environ 2.4Å, pourrait être attribué par analogie avec Hg₂PbS₂I₂ à des paires Hg-S. Le deuxième pic, très large, culminant à 3.15Å pourrait être associé à des paires Pb-Br, en accord avec Pb₇S₂Br₁₀, mais recouvre probablement l'ensemble des contributions métal-halogène. Le troisième pic se situe à 4.5Å, soit très exactement à la même distance que le pic caractéristique des paires Hg-Pb, Hg-Hg et Pb-Pb telles quelles apparaissent au sein du polyèdre de coordination du soufre dans le composé Hg₂PbS₂I₂ [6]. En conséquence ce pic

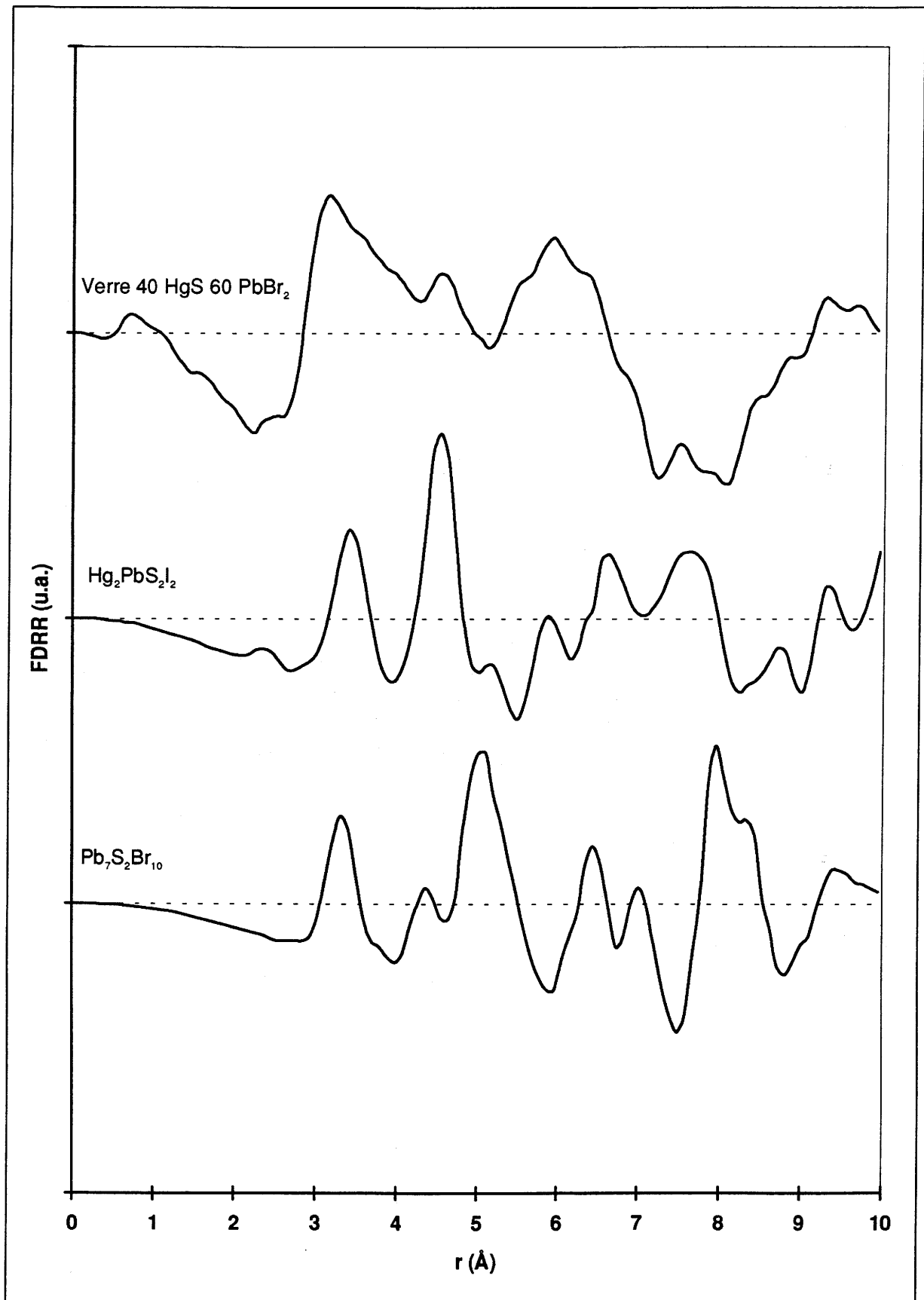


Figure IV-13 : FDRR électronique expérimentale du verre 40 HgS 60 PbBr₂, comparaisons avec les FDRR électroniques simulées des phases Hg₂PbS₂I₂ et Pb₇S₂Br₁₀.

suggérerait l'existence de ce même type d'unité (1 atome de S entouré de façon tétraédrique par 2 atomes Hg et 2 atomes de Pb) au sein du verre.

IV.3.5 Discussion

En résumé, les études EXAFS et IR font clairement apparaître que la totalité des atomes de mercure sont liés de façon fortement covalente à 2 atomes de soufre ($d_{\text{HgS}} \approx 2.4\text{\AA}$), formant des entités, chaînes ou chaînons $(\text{HgS})_n$. L'existence de paires Hg-S est confirmée par l'étude de diffusion des RX qui suggère aussi, un environnement cationique du soufre proche de celui qui existe au sein de la phase $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$. De plus les études IR et RMN révèlent l'existence de tout un ensemble d'entités thiohalogénées du plomb. Structuralement ces entités n'ont pas pu être définies avec précision, mais elles semblent, néanmoins, apparentées à celles existant dans les composés $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$, $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$ et $\text{Pb}_7\text{S}_2\text{Br}_{10}$.

Compte tenu de ces résultats et de la forte analogie, tant du point de vue des compositions chimiques que structurale qui semble exister entre le composé $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$ et les verres thiohalogénés de mercure et de plomb, un premier modèle structural peut être avancé.

Le réseau vitreux serait donc construit à partir de chaînes ou chaînons $(\text{HgS})_n$ en zigzag. Dans ces entités, les atomes de soufre sont partagés avec les atomes de plomb dont l'environnement est complété par des atomes de brome ou d'iode, formant ainsi diverses entités thiohalogénées. Selon le nombre de soufre qu'elles renferment, ces entités créent des ponts S-Pb-S interconnectant différentes entités $(\text{HgS})_n$. Ceci implique l'existence de soufre en coordinence 2+2 telle qu'on peut l'observer pour le composé $\text{Hg}_2\text{PbS}_2\text{I}_2$ (chaque atome de soufre est entouré par 2 atomes de mercure et 2 atomes de plomb) ou en coordinence 2+1, analogue à celle du soufre dans le composé $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ constitué par des chaînes infinies de tétraèdres Hg_3S^{2+} [9, 10].

Ce modèle permet de rendre compte de toutes les compositions vitreuses de formulation $x \text{HgS} (1-x) \text{PbX}_2$ ($X = \text{Br}, \text{I}$). Compte tenu des limites expérimentales du domaine vitreux dans le pseudo ternaire $\text{HgS}-\text{PbBr}_2-\text{PbI}_2$, il semblerait que les valeurs de x les plus favorables à la vitrification sont comprises entre 0.4 et 0.6. Suivant notre hypothèse structurale, ceci tend à indiquer que dans un verre, en moyenne, tous les atomes de soufre des entités $(\text{HgS})_n$ sont liés à au moins 1 atome de plomb et, corrélativement, que tous les atomes de plomb sont liés à au moins 1 atome de soufre. Toujours suivant cette hypothèse, tous les

atomes de soufre étant engagés dans des entités $(\text{HgS})_n$, il est clair qu'en aucun cas, il ne peut se former au sein des verres appartenant au pseudo ternaire $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$, de phase, même sous forme dissoute ou amorphe, de composition $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ ou $\text{Pb}_7\text{S}_2\text{Br}_{10}$.

La situation est toute autre si l'on quitte le domaine de composition du pseudo ternaire. En effet, partant d'un verre de composition $x \text{HgS} \ y \text{PbBr}_2 \ z \text{PbI}_2$ ($x + y + z = 1$) donnée, si l'on remplace une fraction du mercure par du plomb, toute chose restant égale par ailleurs, il apparaît nécessairement qu'une fraction équivalente de soufre ne peut plus se lier à du mercure. Celle-ci s'associe avec la fraction de plomb excédentaire pour former les phases $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ ou $\text{Pb}_7\text{S}_2\text{Br}_{10}$. Ces deux phases possédant différentes bandes d'absorption importantes entre 200cm^{-1} et 250cm^{-1} , il est ainsi possible de rendre compte de l'évolution des spectres IR pour les verres de composition $\text{Hg}_{2+x} \text{Pb}_{3-x} \text{S}_2 \text{Br}_4 \text{I}_2$ ($x < 0$, cf. IV.3.1).

Dans le cas de la substitution inverse ($x > 0$), on observera, au contraire, la formation d'entités de type HgX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) dont la principale bande d'absorption, se situant à environ 80cm^{-1} , est donc complètement noyée dans une bande d'absorption du verre. Parallèlement, cette substitution entraîne la suppression progressive des ponts S-Pb-S et donc une fragilisation structurale du verre pouvant expliquer la faible étendue du domaine vitreux.

Suivant le même raisonnement, il est possible de rendre compte des évolutions des spectres IR pour les verres de composition $\text{Hg}_2 \text{Pb}_3 \text{S}_{2+y} [\text{Br}_4 \text{I}_2]_{(1-1/3y)}$. Dans le cas de la substitution de l'iode par du brome (système $\text{Hg}_2 \text{Pb}_3 \text{S}_2 \text{Br}_{4+z} \text{I}_{2-z}$), le rapport $\text{Hg/S} = 1$ reste inchangé. La structure vitreuse est entièrement conservée ; on favorise simplement un environnement du plomb thiobromé au détriment d'un environnement thioiodé.

IV.3.6 Conclusion

L'ensemble de ces études ont permis de proposer un premier modèle structural des verres thiohalogénés de mercure et de plomb. Ce modèle, bien que très qualitatif, est néanmoins relativement satisfaisant dans la mesure où il permet de donner une interprétation structurale de l'évolution des spectres IR en fonction de la composition.

Cependant, certains aspects restent encore très flous. Ainsi, l'environnement du plomb n'a pu être caractérisé avec précision. De plus, la RMN fait apparaître une modification soudaine de l'environnement du plomb lorsque le rapport $\text{PbI}_2/\text{PbBr}_2$ atteint 1/2. Ce

phénomène semble étroitement corrélé à une brusque augmentation de la stabilité vitreuse (cf. II.4.2.2). Aucune interprétation structurale de ce phénomène ne peut être donnée.

IV.4 Modélisation

Dans le cadre de l'étude structurale d'un verre, l'intérêt principal de la modélisation réside dans le fait qu'elle permet d'accéder à une description plus globale de la structure vitreuse. Combinée à des expériences de diffusion X ou de neutrons, les techniques de modélisations constituent des méthodes de détermination structurale intéressantes, notamment en ce qui concerne l'ordre à moyenne distance.

Les méthodes de modélisation structurale peuvent être classées en deux catégories : les méthodes dites de dynamique moléculaire et les méthodes que nous qualifions de directes.

Les méthodes par dynamique moléculaire consistent à postuler l'existence d'un potentiel d'interaction auquel seraient soumis les atomes et de rechercher la ou les configurations qui minimisent ce potentiel. L'inconvénient majeur de ce type de méthode réside dans le choix quelque peu arbitraire du potentiel d'interaction qui conditionne entièrement le résultat.

Dans la cas des méthodes directes, l'approche est totalement différente. Il s'agit de construire un modèle, à priori, de la structure vitreuse, d'en calculer la FDR théorique et de la comparer à la FDR expérimentale. Malheureusement, ces méthodes ne fournissent des résultats probants que si l'on dispose déjà d'une idée très précise de la structure vitreuse.

Récemment, une nouvelle méthode de détermination directe, ne nécessitant à priori pas une connaissance approfondie de la structure vitreuse, a été développée : la modélisation par *Reverse Monte Carlo Simulation* [13]. Pour notre part, nous avons mis en oeuvre cette méthode et tenté de l'appliquer aux verres thiohalogénés de mercure et de plomb.

IV.4.1 Reverse Monte Carlo Simulation (RMC)

IV.4.1.1 Principe de la RMC

La méthode de modélisation par RMC résulte de l'application d'une technique informatique de minimisation globale au problème de la modélisation structurale des verres.

Comme toutes les méthodes de modélisation directes, le principe de la RMC est simple. Il s'agit à partir de mesures de diffusion X ou neutrons de déterminer la structure vitreuse. Pour ce faire, il est nécessaire de modéliser la structure vitreuse sur un volume suffisamment grand pour être statistiquement représentatif du verre, d'en calculer la FDR théorique et de la comparer à la FDR expérimentale. L'accord entre FDR théorique et FDR expérimentale valide le modèle. Le but évident de ce procédé est d'optimiser le modèle de façon à ce qu'il rende compte, du mieux possible, des résultats expérimentaux. Autrement dit, on recherche le ou les modèles qui minimisent l'écart entre RDF théorique et RDF expérimentale.

Différentes possibilités s'ouvrent alors à l'expérimentateur :

1. procéder à un calcul exhaustif :

on teste successivement toutes les configurations possibles et on retient la meilleure -compte tenu du nombre important d'atomes que doit contenir le modèle (plusieurs centaines au minimum), le nombre de configurations à tester est faramineux et rend cette façon de procéder totalement inapplicable-;

2. procéder par tâtonnements successifs -cette technique n'est applicable que si l'on a déjà une très bonne idée de la structure vitreuse-;

3. mettre en oeuvre des techniques de minimisation spécifiques :

celles ci peuvent être locales ou globales -là aussi, l'utilisation de techniques de minimisation locales n'a de sens que si l'on dispose au départ d'un modèle très proche de la structure vitreuse effective du verre; les techniques de minimisation globales ne demandent, à priori, aucune connaissance précise de la structure vitreuse effective-.

La technique de minimisation utilisée dans la méthode RMC, telle qu'elle a été développée originellement par Mc Greevy et al. [13, 14], est une méthode dite de *recuit simulé* (RS) (cf. annexe) basée sur l'algorithme de Métropolis. Comme toute les techniques faisant explicitement appel au hasard -on regroupe généralement ces méthodes sous le terme de méthode *Monte Carlo*-, les méthodes de recuit simulé tirent profit des propriétés statistiques du système étudié. On n'est donc pas assuré de trouver la ou les solutions exactes. Néanmoins, elles permettent de cerner assez rapidement les grandes lignes de la solution et fournissent, en général, un résultat tout à fait acceptable.

La méthode RMC a été appliquée avec succès à la modélisation des verres de SiO_2 [13], de B_2O_3 [15] et des verres du système AgI-AgPO_3 [16].

IV.4.1.2 Programmation

Nous avons donc élaboré un programme de modélisation structurale par RMC basé sur l'algorithme proposé par Mc Greevy et al.[13, 14]. Le programme a été écrit en Fortran et implémenté sur un ordinateur IBM Risc 6000/230.

Les méthodes de minimisation par RS pouvant s'appliquer à toutes sortes de problèmes, le programme a été volontairement conçu de façon très ouverte. Dans l'esprit, il s'agit plutôt d'un programme de minimisation par RS appliqué à la modélisation structurale des verres que d'un programme de modélisation structurale par RS. Le programme est constitué par un ensemble de modules indépendants, effectuant chacun une tâche précise. Ces modules possèdent leurs propres routines d'initialisation (lecture de paramètres annexes, calculs préliminaires, etc.) et peuvent pour certains fonctionner de façon totalement autonome. Un organigramme simplifié du programme est représenté à la figure IV-14.

Les modules *OPSIAN*, *METRO*, *LGV* et *SIMPRS* sont les modules relatifs au RS et sont indépendants de la nature exacte du problème à traiter. Le corps du programme est constitué par le module *OPSIAN* qui est la routine de RS à proprement parler. Il gère le cycle en température et se charge d'appeler les modules correspondant à l'algorithme de minimisation choisi. La température T est diminuée graduellement, soit de façon linéaire, soit de façon exponentielle, jusqu'à une température T_{fin} proche de 0. A chaque nouvelle valeur de T on laisse évoluer le système jusqu'à *thermalisation*, c.a.d. jusqu'à ce que le système ait "oublié" la configuration initiale et ait visité de façon "satisfaisante" l'espace des configurations accessibles à la température T . Pratiquement il est très difficile de trouver un critère de thermalisation simple. On se contente donc, généralement, de fixer un nombre de cycles minimum suffisamment grand.

Le choix de l'algorithme (*METRO*, *LGV* ou *SIMPRS*) constitue actuellement une option toute théorique, dans la mesure où, seul l'algorithme de Metropolis (*METRO*) a été effectivement implémenté. Différentes raisons sont à l'origine de cela. D'une part, l'algorithme de Metropolis est actuellement, pour autant que nous en sachions, le seul utilisé

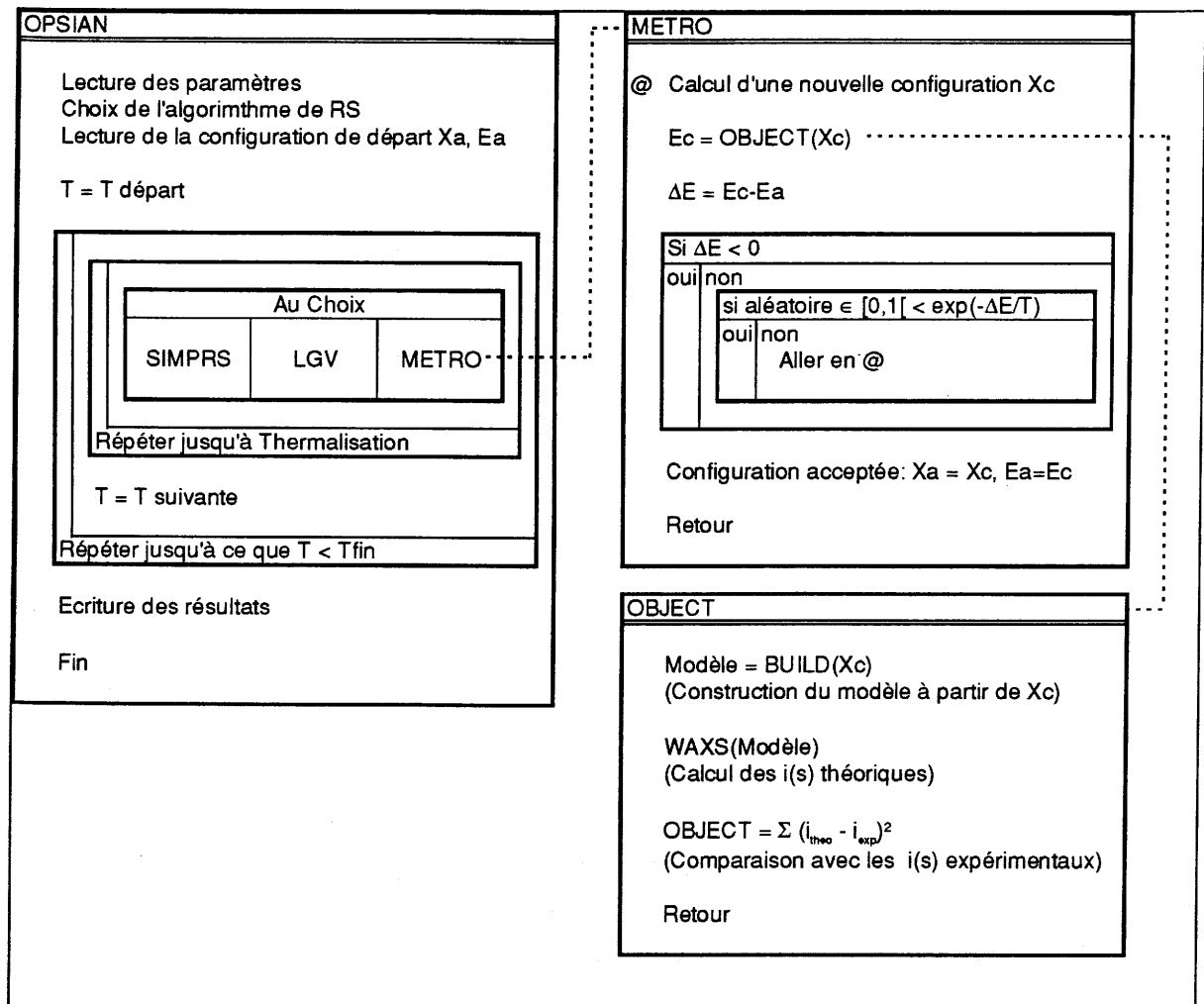


Figure IV-14 : Structogramme simplifié du programme de modélisation par RMC.

pour la modélisation par RMC et, d'autre part, c'est de loin le plus général et le plus simple à programmer. L'algorithme utilisant les équations de Langevin (*LGV*) serait dans notre cas de toute façon inapplicable (cf. annexe). Quant à l'algorithme de RS par la méthode du simplexe (*SIMPRS*), compte tenu du grand nombre de variables à optimiser, il s'avèrerait particulièrement lourd à gérer (cf. annexe).

L'algorithme du simplexe mis à part, on peut reprocher à l'ensemble de ces méthodes de ne progresser que très lentement une fois qu'elles approchent d'une solution finale. Afin de palier cet inconvénient, le module *OPSIAN* est muni d'une routine (non indiquée sur l'organigramme) chargée de détecter les meilleures solutions rencontrées et, dans la mesure où elles ne semblent pas être redondantes, de les sauvegarder. Ces solutions peuvent être reprises par la suite et améliorées en utilisant une méthode de minimisation locale plus rapide. Il n'est alors plus nécessaire de poursuivre le recuit simulé jusqu'à la minimisation finale, ce qui permet un gain de temps de calcul appréciable.

Le module *METRO* calcule, à partir d'une configuration X_c donnée, la configuration suivante selon l'algorithme de Metropolis (cf. annexe). Ce module fait appel au module *OBJECT* qui renvoie la grandeur, fonction de X_c , dont la minimisation constitue le but de la procédure de RS. Le module *METRO* comporte une routine (non indiquée sur l'organigramme) d'ajustement du pas ΔX telle que le taux de rejet soit de l'ordre de 1/2 (cf.annexe).

Les modules *OBJECT*, *BUILD* et *WAXS*, contrairement aux précédents, sont spécifiques de la modélisation structurale à partir de mesures de diffusion X. Le module *OBJECT* constitue le seul lien entre la procédure de RS et la modélisation structurale. En premier lieu, ce module reconstruit à partir des coordonnées de X_c , via le module *BUILD*, un modèle du verre $-X_c$ ne contenant que les variables à optimiser, soit dans notre cas, les coordonnées atomiques mais pas la nature des atomes-. Le modèle généré se présente sous la forme d'une sphère de rayon fixé, contenant tous les atomes, tel que la densité expérimentale et la composition chimique du verre soient respectées. Les X_c successifs étant générés de façon aléatoire, on vérifie systématiquement qu'il n'existe pas deux atomes superposés ou trop proche les uns des autres ($r_{ij} < 1\text{\AA}$). De même, si l'un des atomes s'échappe de la sphère, il est "ré-injecté" du côté diamétralement opposé.

Contrairement aux travaux antérieurs [13, 16], aucune contrainte structurale (types d'environnements, distances, natures et nombres des premiers voisins, etc.) n'est appliquée afin de ne pas diriger le modèle vers un type de configuration prédéfinie. Le modèle est libre d'adopter toutes les configurations possibles et imaginables.

Comme l'ont signalé Mc Greevy et Pusztai [14], il est plus intéressant de comparer directement les facteurs de structure ou les fonctions des intensités réduites, dans le cas de la diffusion des RX, que de comparer les FDR. La fonction des intensités réduites théorique du modèle est calculée par le module WAXS qui est en fait une version très "allégée" du programme LAXS, les facteurs de diffusion atomiques des différents éléments étant calculés à partir des valeurs tabulées par Moore [17].

La comparaison finale entre fonctions d'intensités réduites théorique et expérimentale est effectuée en calculant la somme des écarts quadratiques.

IV.4.2 Application au verre 40 HgS 60 PbBr₂

Le programme tel que décrit précédemment a été appliqué au verre de composition 40 HgS 60 PbBr₂, pour lequel un spectre de diffusion X a pu être collecté (cf. IV.3.4).

Nous avons procédé à plusieurs modélisations RMC avec des modèles de tailles croissantes comprises entre 8Å et 16Å de rayon, comprenant respectivement entre 78 et 624 atomes. Dans tous les cas, la configuration initiale était constituée par un amas d'atomes disposés de façon aléatoire.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des modèles de taille réduite (8Å à 10Å). Ces modèles sont naturellement de taille insuffisante pour espérer modéliser correctement le verre mais nous ont permis de déterminer les paramètres de RS ($T_{départ}$, T_{fin} et le profil thermique) les plus adaptés. Une loi de refroidissement exponentielle du type $T_{suivant} = \alpha T_{actuel}$ avec $\alpha \approx 0.9$ s'est finalement avérée la plus efficace. Pour un nombre d'appels au module OBJECT équivalent, une loi de refroidissement linéaire donnait, en moyenne, un accord entre fonctions des intensités réduites de l'ordre de 20% inférieur à celui obtenu avec la loi de refroidissement exponentielle.

Des simulations présentant un accord acceptable ne sont obtenues qu'à partir de modèles comprenant au moins 312 atomes, soit $\approx 13\text{Å}$ de rayon. Par contre, pour un nombre

d'atomes fixé, les résultats obtenus en changeant la configuration initiale ou en modifiant légèrement les paramètres du RS, ne diffèrent pas de façon significative d'une modélisation à une autre et peuvent être considérés comme équivalents.

Afin de calculer avec exactitude les différentes FDP partielles, nous avons porté le nombre d'atomes à 624. Pour des modèles encore plus grands (1248 atomes), compte tenu du temps CPU que la machine voulait bien nous accorder, les temps effectifs de calcul devenaient prohibitifs (une semaine et plus). Cependant, quelque soit la taille du modèle utilisé, le nombre de configurations générées lors du processus de RS restait étonnamment constant et était compris entre 3000 et 5000.

A la figure IV-15 sont représentées les fonctions $s i(s)$ expérimentale et théorique calculée à partir d'une modélisation RMC basée sur 624 atomes. La similitude des deux courbes semble très convenable même s'il existe manifestement un léger désaccord autour de 7\AA^{-1} . Ce désaccord apparaît aussi lors de la modélisation avec un nombre d'atomes plus réduit (312) et ne semble donc pas être amélioré par l'augmentation de la taille du modèle. Comme indiqué précédemment, renouveler la modélisation en changeant les conditions initiales ne modifiant en rien le résultat final, nous avons quelque peu retouché le code du programme.

Afin de "forcer" la convergence entre les fonctions d'intensités réduites expérimentales et théoriques vers les valeurs de s plus élevées, nous n'avons plus évalué l'accord entre les deux fonctions sur la somme des écarts quadratiques entre $i(s)$ expérimentale et $i(s)$ théorique mais sur celle des fonctions $s i(s)$ expérimentale et $s i(s)$ théorique. Ceci qui revient à affecter un poids supérieur à l'écart entre les valeurs de $i(s)$ pour les s élevés. Contrairement à ce que nous escomptions, cette modification n'améliore en rien le résultat final. Globalement, l'accord entre des données expérimentales et la simulation est moins bon, tant pour les valeurs de s faibles, que pour les valeurs de s élevées (cf. fig. IV-16). Nous sommes donc revenus à la version antérieure du programme.

A la figure IV-17 sont représentées les différentes FDP partielles calculées à partir d'une modélisation basée sur 624 atomes. Hormis les FDP partielles métal-métal, les autres sont très similaires entre elles. Elles sont toutes caractérisées par un premier pic qui culmine pour une distance comprise entre 3.1\AA et 3.4\AA et dont l'amplitude maximale est grossièrement comprise entre 1 et 2, ce qui est étonnamment faible pour un solide. Passé ce

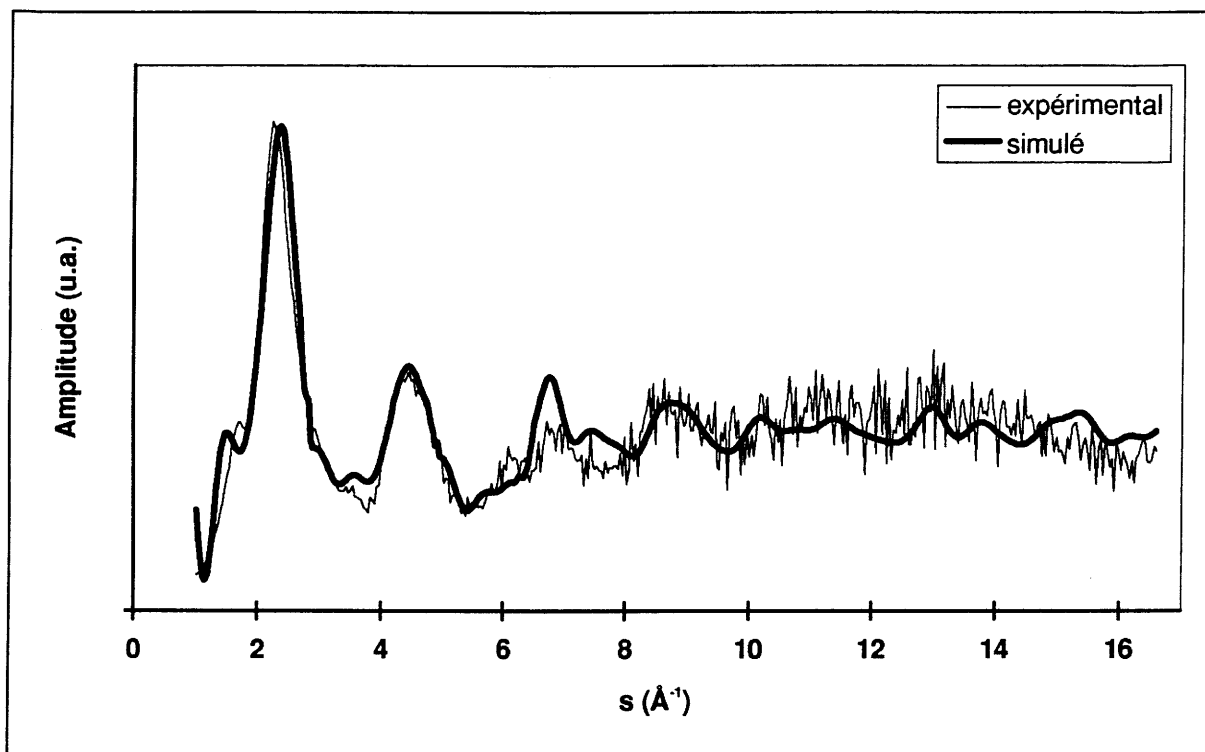


Figure IV-15 : Comparaison entre les fonctions $s i(s)$ expérimentale et théorique calculée pour un modèle obtenu par RMC de 624 atomes.

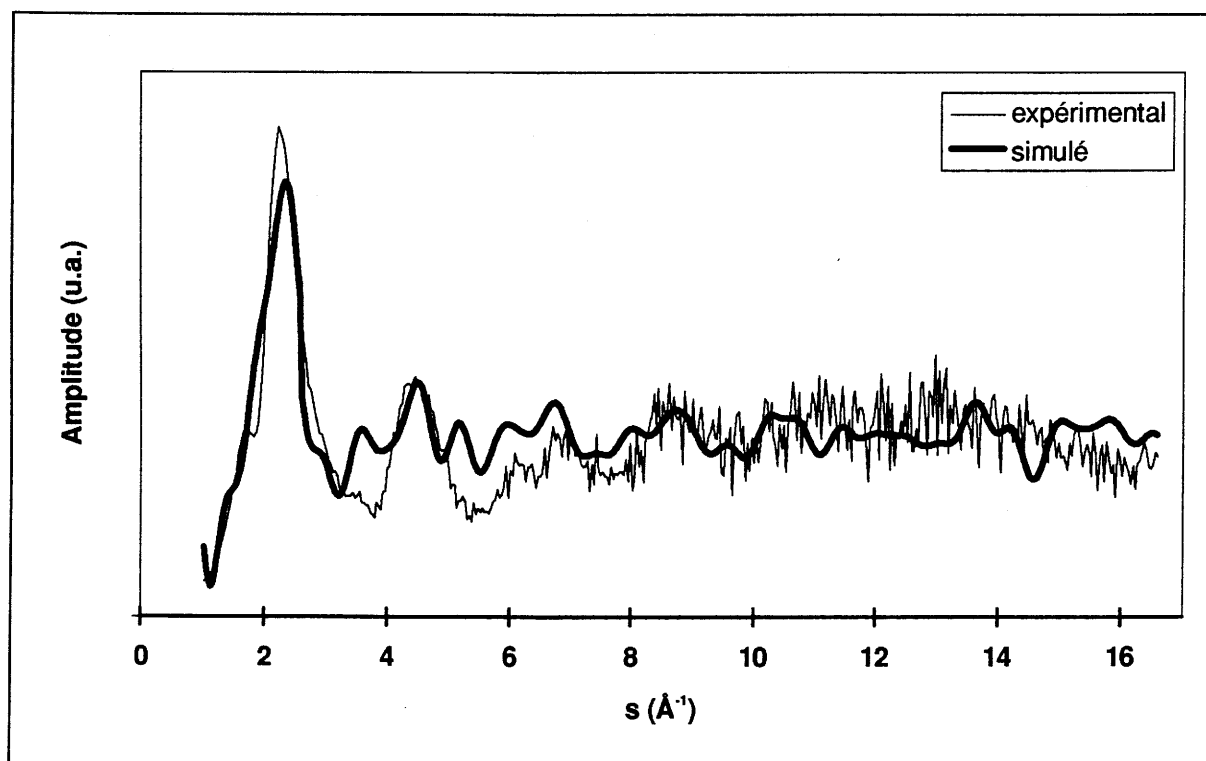


Figure IV-16 : Comparaison entre les fonctions $s i(s)$ expérimentale et théorique calculée pour un modèle obtenu par RMC de 624 atomes après modification du programme (cf. texte).

premier pic, les FDP partielles ne varient plus que très faiblement et tendent toutes rapidement vers 1, indiquant qu'il n'existe quasiment aucune corrélation structurale au delà des voisins immédiats. En poussant l'analyse un peu plus loin, on s'aperçoit que l'environnement de chacune des espèces est défini par une seule et unique sphère de coordination constituée de façon indifférenciée par les atomes de toutes les espèces chimiques présentes et dont les proportions correspondent à la composition globale du verre. En fait, les différentes FDP partielles sont, aux distances interatomiques près, extrêmement proches de celles que l'on observerait dans le cas d'un liquide ou d'un gaz de même composition. Ceci montre en fait que le modèle obtenu par notre programme de modélisation RMC est totalement désordonné et ne peut en aucun cas refléter la structure vitreuse réelle du verre.

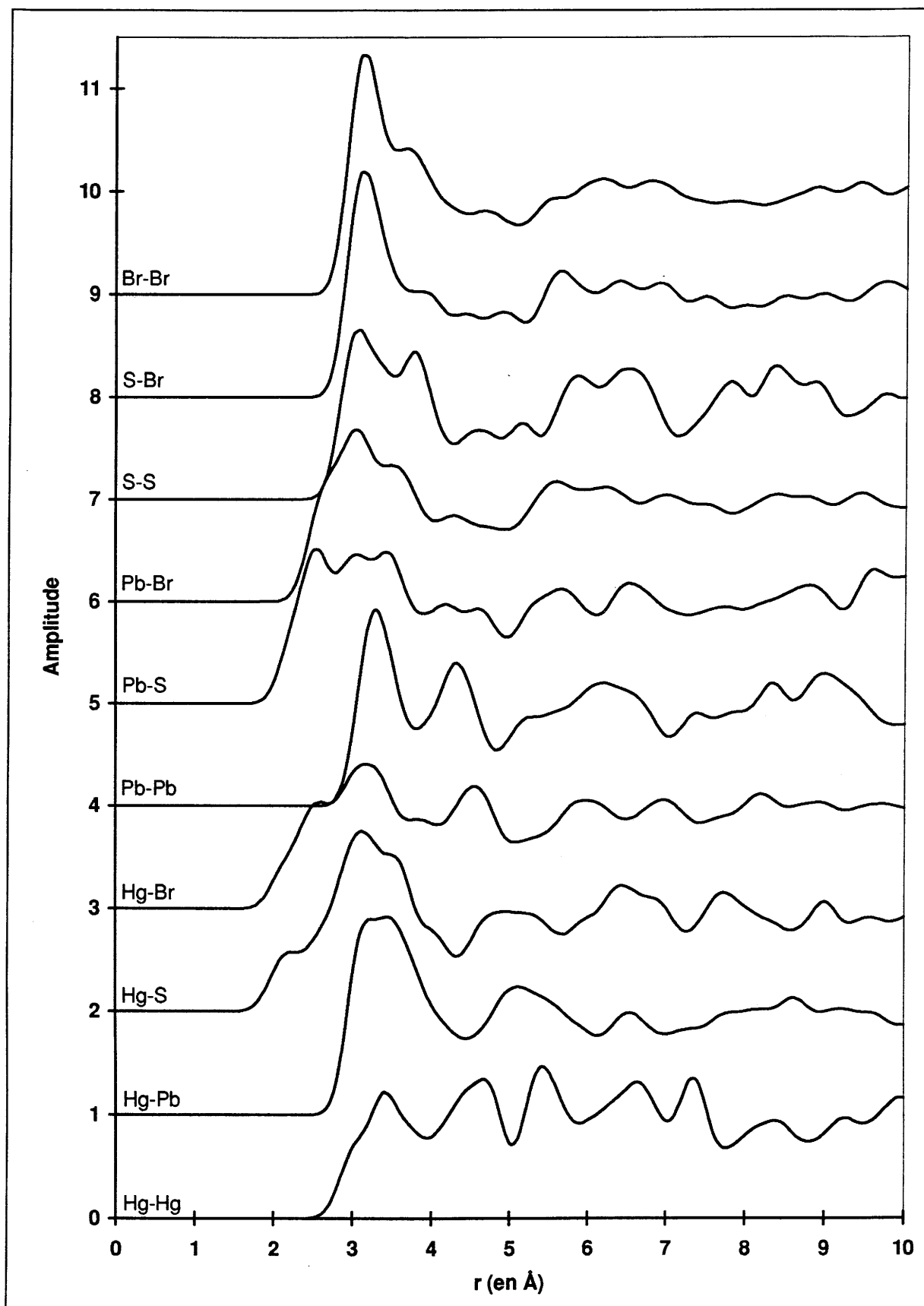


Figure IV-17 : FDP partielles calculées à partir d'un modèle obtenu par RMC de 624 atomes (nota : chaque courbe est décalée en amplitude d'une unité par rapport à la précédente).

IV.4.3 Conclusion

La modélisation par RMC ne nous a pas permis de conclure positivement quant à la structure vitreuse des verres thiohalogénés de mercure et de plomb. Pour autant, nous ne pensons pas que la méthode, en tant que telle, soit à remettre en cause ; diverses raisons peuvent expliquer notre échec.

D'une part, nous nous attaquions à un cas difficile dans la mesure où notre verre contenait quatre éléments chimiques différents et que plus le nombre d'éléments est élevé, plus la modélisation est complexe. D'autre part, les caractéristiques de diffusion X des différents éléments (Hg, Pb, S et Br) ne sont pas de nature à simplifier la tâche. En effet, les atomes de mercure et de plomb sont très proches et leurs contributions à la fonction des intensités réduites sont largement prépondérantes. A l'opposé, les atomes de soufre possèdent un facteur de diffusion comparativement bien plus faible et leur contribution à la fonction des intensités réduites totales est quasiment insignifiante. Même dans le meilleur des cas, il nous apparaissait fort probable que la méthode, telle que nous l'avons implémentée, aurait de toute façon traité, sans aucun discernement, les atomes de plomb et de mercure et, parallèlement, aurait été à peu près incapable de discriminer correctement les atomes de soufre.

En fait, pour espérer atteindre un résultat concluant, il est apparu nécessaire d'introduire des contraintes supplémentaires de sorte que les différentes configurations générées, lors du processus de modélisation, restent dans le cadre d'un certain nombre de restrictions imposées par les coordinences les plus probables (nombre, nature et distance des voisins immédiats), déterminées à l'aide d'autres techniques de caractérisation structurales, et soient donc "plausibles" du point de vue cristallographique. Ces contraintes appliquées, la méthode de modélisation par RMC devrait être en mesure de déterminer une configuration s'accordant aux données expérimentales et ainsi permettre d'accéder à une vision réaliste de la structure vitreuse.

En ce qui concerne le logiciel que nous avons développé, ceci impliquerait de reconcevoir entièrement le module BUILD, afin d'introduire de façon subtile ce type de contraintes, sans provoquer le blocage du modèle dans sa configuration initiale. Malheureusement, cette tâche dépassait, non seulement, le cadre que nous nous étions fixé mais aussi le temps qui nous était imparti.

En tout état de cause, il apparaît indubitablement que, si la méthode par RMC permet toujours de générer un modèle dont la fonction des intensités réduites, tout comme la fonction de distribution radiale, s'accorde de façon très satisfaisante aux données expérimentales, elle ne permet pas de déterminer, même sommairement, la structure d'un verre, ex nihilo, simplement à partir d'une mesure de diffusion X.

IV.5 Conclusion

En conclusion de cette étude structurale, on notera que notre tentative de modélisation par RMC ne nous a pas permis de progresser dans la détermination de la structure des verres thiohalogénés de mercure et de plomb. Notre connaissance de la structure de ces verres se limite donc essentiellement aux informations recueillies par spectroscopie de vibrations IR, par RMN et EXAFS.

De façon schématique, la compréhension que nous avons à ce jour de la structure de ces verres peut être résumée comme suit.

A la base, les verres seraient constitués par des chaînes $(\text{HgS})_n$ formant l'ossature principale de l'édifice vitreux. Ces chaînes seraient interconnectées, via les atomes de soufre, par des atomes de plomb formant des ponts S-Pb-S parachevant ainsi le squelette vitreux. Les atomes d'halogène (Br et I) occuperaient les "vides" apparaissant nécessairement au sein d'un tel édifice et complèteraient l'environnement du plomb et, évidemment, dans une moindre proportion, celui du mercure (cf. fig. IV-18).

Il semblerait donc que le plomb joue un rôle crucial dans la genèse de ces verres. Présentant des environnements variés dans un milieu thiobromé ou thioiodé, celui-ci non seulement introduirait le désordre structural nécessaire à la formation vitreuse, mais, du fait de sa participation au squelette vitreux, contribuerait aussi à le maintenir.

Le rôle des différents halogènes n'est pas forcément aussi neutre qu'il y paraît à travers cette vue, quelque peu sommaire, de la structure vitreuse. Si la présence de brome apparaît comme indispensable, sa substitution partielle par l'iode induit une soudaine modification de l'environnement du plomb (RMN ^{207}Pb) et, de façon concomitante, une augmentation de la stabilité vitreuse, dès que le rapport molaire $\text{PbI}_2/\text{PbBr}_2$ atteint 1/2.

En l'état actuel de nos connaissances, aucune interprétation structurale rigoureuse de ce phénomène ne peut être avancée. Néanmoins, suivant la théorie de Pearson [18], indiquant que les acides les plus faibles ($\text{Hg}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$) s'unissent de préférence aux bases les plus faibles ($\text{I} < \text{Br}$), on peut supposer que, pour les teneurs en PbI_2 faibles, les atomes d'iode s'associent de manière privilégiée aux atomes de mercure et ne participeraient donc pas, de façon

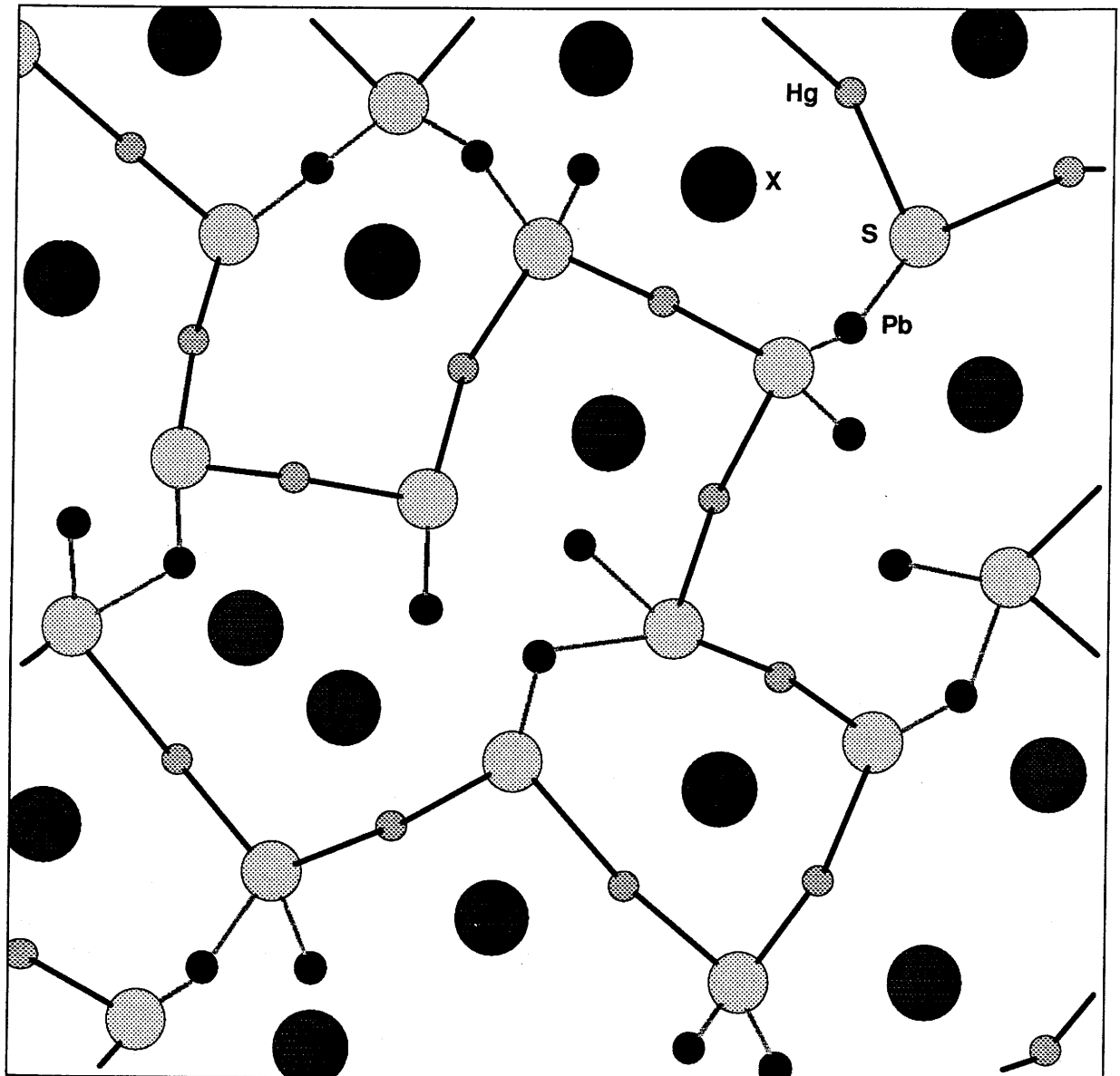


Figure IV-18 : Représentation schématique de la structure d'un verre de composition $50 \text{ HgS } 50 \text{ PbX}_2$ ($\text{X} = \text{Br, I}$). (nota : seul 1 atome d'halogène sur 2 et effectivement représenté)

immédiate, à l'environnement du plomb. Celui-ci resterait donc constitué d'atomes de soufre et de brome qui, tant du point de vue de leurs électronégativités que de leurs rayons ioniques, sont très semblables. Une fois l'environnement du mercure "saturé", les atomes d'iode supplémentaires interviendraient directement dans l'environnement du plomb supprimant l'effet de confusion entre brome et soufre. Dès lors, la brusque variation du déplacement chimique de ^{207}Pb traduirait moins une modification structurale de l'environnement du plomb, qu'une modification des états de liaisons entre le plomb et ses plus proches voisins. La présence d'iode favoriserait le recouvrement avec les orbitales du soufre au détriment du recouvrement avec celles du brome ; le recouvrement entre les orbitales externes des anions et les orbitales $6p$ du plomb gouvernant en grande partie le déplacement chimique [8].

Pour clore ce chapitre sur une note humoristique, on pourrait assimiler, de façon imagée en reprenant la célèbre allégorie de P.G. De Gènes, la structure des verres thiohalogénés de mercure et de plomb à celle d'un plat de spaghetti : le sulfure de mercure formant les nouilles et les halogénures de plomb la sauce.

IV.6 Bibliographie chapitre IV

- 1 Teo B.K., Lee B.A.,
J. Amer. Chem. Soc., **101**, 2815 (1979)
- 2 McKale *et al.*,
J. Amer. Chem. Soc., **110**, 3763 (1988)
- 3 Person I. *et al.*,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1597 (1985)
- 4 Videau J.J. *et al.*,
Mat. Res. Bull., **26**, 375 (1991)
- 5 Krebs B.,
Z. Anorg. Allg. Chem., **396**, 137 (1973)
- 6 Blachnik R. *et al.*,
Acta Cryst., **C 42**, 515 (1986)
- 7 Zallen R. *et al.*,
Phys Rev., **B 110**, 4058 (1970)
- 8 Nizam *et al.*,
J. Magn. Resonance., **82**, 441 (1989)
- 9 Durovic S.,
Acta Cryst., **B 24**, 1661 (1968)
- 10 Frueh A.J., Gray N.,
Acta Cryst., **B 24**, 156 (1968)
- 11 Aurivillius K.L.,
Acta Chem. Scand., **4**, 1413 (1950)
- 12 Mastelaro V.R.,
Thèse Université Paris XI (1992)
- 13 McGreevy R.L., Keen D.A.,
Nature, **334**, 359 (1990)

- 14 McGreevy R.L., Pusztai L.,
Mol. Simul., **1**, 359 (1988)
- 15 Bionducci M. *et al.*,
J. Non Cryst. Solids, **177**, 137 (1994)
- 16 Borjesson L. *et al.*,
J. Phys. Paris, **IV C2**, 107 (1992)
- 17 Moore F.H.,
Acta Cryst., **16**, 1169 (1963)

V. Conclusion générale

Faute de matériaux transmetteurs adaptés, de nombreux dispositifs (émetteurs et récepteurs) utilisables dans le moyen IR restent sous-exploités. La découverte récente au laboratoire de nouveaux verres thiohalogénés de mercure et de plomb, transparents du visible à environ $13\mu\text{m}$, paraissait très prometteuse. Nous avons donc entrepris, de caractériser et d'améliorer cette nouvelle famille de verres.

En préambule à cette étude nous avons rappelé les principales caractéristiques du rayonnement IR, tenté de définir la notion de verre et dégagé les contraintes physico-chimiques liées aux domaines d'applications visés. Nous avons poursuivi par une étude comparative des matériaux existants, tant cristallins que vitreux, et montré qu'aucun d'eux ne satisfait pleinement aux exigences technologiques.

Après avoir rappelé leurs caractéristiques principales, il apparaît que les verres issus du pseudo ternaire $\text{HgS-PbBr}_2\text{-PbI}_2$, malgré leurs qualités indéniables, présentaient encore de nombreuses imperfections altérant leur fenêtre de transmission optique et conduisant à un affaiblissement de leur résistance à la dévitrification.

L'amélioration de la pureté des produits de départ et des conditions de synthèse conduit non seulement à une amélioration de la transparence des verres mais aussi à une extension du domaine vitreux jusqu'à inclure des compositions comprenant entre 40 et 50% molaire de HgS dans le pseudo binaire HgS-PbBr_2 .

La modification de la composition (anionique ou cationique) du verre de base 40 HgS 40 PbBr_2 20 PbI_2 ainsi que l'addition d'halogénures du type AgI , CdX_2 , SbX_3 ($\text{X} = \text{Br}$, I), SnBr_2 ou PbCl_2 , n'entraîne aucune augmentation sensible de la stabilité vitreuse mais provoque, au contraire, une diminution de la T_g rendant ces verres finalement moins performants que le verre de base. Une réelle augmentation de la stabilité vitreuse n'est obtenue que par introduction de Sb_2S_3 . Le verre de composition 16 Sb_2S_3 52 HgS 32 PbBr_2 possède une stabilité vitreuse ($T_c\text{-}T_g \approx 140^\circ\text{C}$, $T_f\text{-}T_c \approx 55^\circ\text{C}$) bien supérieure aux verres d'origines tout en conservant des propriétés de transmission comparables.

La spectroscopie d'absorption IR, la RMN ^{207}Pb et des techniques d'absorption et de diffusion X ont permis d'obtenir des renseignements structuraux sur l'ensemble des

compositions vitreuses du ternaire. Une tentative de modélisation par RMC Simulation n'a pas permis de développer une approche structurale globale.

Cependant, l'ensemble des résultats collectés donne une "idée" assez précise de la structure vitreuse. Des chaînes $(\text{HgS})_n$ constituant l'ossature de l'édifice vitreux, seraient interconnectées par les atomes de plomb formant des ponts S-Pb-S. Les halogènes combleraient les "vides" mais compléteraient aussi, en priorité, l'environnement du plomb. Dans la mesure où le plomb participe aussi au squelette vitreux, son rôle ne se limite donc pas uniquement à introduire le désordre nécessaire à la formation vitreuse.

Dans l'ensemble, ce travail a permis de progresser vers un futur développement de ces verres. Dans le cadre, par exemple, de la réalisation de fibres optiques, la liste des composés d'addition déterminée dans ce travail, sera utile pour la constitution de couples verre de coeur-verre de gaine. Des tests de fibrage à la société *Le Verre Fluoré* ont permis d'obtenir des cônes non dégradés indiquant une bonne stabilité thermique et physico-chimique lors de l'étirage.

Néanmoins, pour permettre le passage de faisceaux laser de puissance, il serait nécessaire de parfaire la qualité optique du matériaux et mettre au point un processus de distillation de la fonte afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés.

VI. Annexe

Optimisation Multi dimensionnelle par recuit simulé

En soit le concept d'optimisation est assez intuitif. On pourrait le résumer par :

"C'est la meilleure façon de faire ce qu'il y a à faire".

Mathématiquement, un problème d'optimisation se présente toujours sous la forme d'une fonction d'une ou plusieurs variables qui doit être maximisée ou minimisée, en respectant éventuellement un certain nombre de contraintes sur les variables. Dans les théories générales de l'optimisation, ces variables sont dénommées *variables de décision* et la fonction à optimiser est appelée *critère de décision* ou *fonction objet*. Pour la suite, nous supposons que la fonction objet doit toujours être minimisée -en cas de maximisation, on peut toujours reposer le problème en terme de minimisation en inversant le signe de la fonction objet-.

La fonction objet peut être de nature très variable. Elle peut être expérimentale ou théorique et peut s'avérer très simple à déterminer ou, au contraire, très complexe et très longue (donc généralement très couteuse) à résoudre.

D'une façon générale, tout problème d'optimisation se complique énormément dès que la fonction objet possède plusieurs minima. Les techniques de minimisation par méthodes de gradient, très efficaces pour déterminer avec précision le minimum local le plus proche, sont complètement inadaptées pour trouver le minimum absolu. Les procédés exhaustifs sont, en pratique, inapplicables dès que le nombre de variables dépasse quelques unités.

Dans ce but, des méthodes de minimisation spécifiques ont été proposées. Elles permettent de résoudre le problème, au moins de façon approximative, mais surtout à moindre frais.

Les premiers développements de la minimisation par *recuit simulé* (RS) datent des années 50. Cette méthode s'est avérée très efficace pour tous les problèmes d'optimisation à très grande échelle ; la particularité de cette méthode étant de n'être que peu sensible à l'augmentation du nombre de variables.

Le principe sous-jacent de la minimisation par RS résulte de la façon par laquelle un liquide se fige et cristallise. A haute température, les molécules (ou atomes) d'un liquide se déplacent librement les uns par rapport aux autres et s'orientent de façon aléatoire. Lorsque le liquide est refroidi lentement, la mobilité thermique diminue. Les molécules s'alignent peu à peu les unes par rapport aux autres et s'ordonnent entièrement dans les trois directions de l'espace. Les molécules adoptent, finalement, la configuration correspondant au minimum d'énergie et le liquide cristallise.

Si l'on procède à un refroidissement trop rapide, la cristallisation est partielle ou incomplète et le système possède une énergie finale plus importante que celle correspondant au système parfaitement cristallisé. On peut provoquer la cristallisation totale en procédant à un recuit -d'où le nom de la méthode-.

Par analogie, le principe général de la minimisation par RS consiste à simuler l'évolution d'un système thermodynamique pouvant adopter différents états X , définis par l'ensemble des variables de décision, et d'énergie $F(X)$, la fonction objet. Dans l'espace des états X , le système suit une trajectoire stochastique ; la probabilité de transition du système d'un état X_i vers un état X_f proche, est gouverné par une loi de distribution du type loi de Boltzmann. En diminuant progressivement la température, l'énergie moyenne du système diminue et le système tend à adopter un des états d'énergie minimale.

Suivant ce principe différents algorithmes ont été développés.

VI.1 Algorithme de Metropolis

Historiquement, l'algorithme de Metropolis est le premier algorithme de RS développé, mais c'est aussi le plus général et le plus simple. Cet algorithme est décrit en détails dans l'ouvrage Numerical Recips [1].

La trajectoire stochastique du système est obtenu par une méthode de rejet dont l'algorithme peut être résumé comme suit :

- ① Calcul de X_n tel que $|X_n - X_a| < \Delta X$ Génération aléatoire d'un nouvel état X_n relativement proche de l'ancien (X_a),
- ② $E_n \leftarrow F(X_n)$; $\Delta E \leftarrow E_n - E_a$ Calcul de la fonction objet pour l'état X_n , comparaison avec l'ancienne valeur,

- ③ Si $\Delta E \leq 0$ si oui aller en ⑤,
si non choisir un nombre aléatoire $a \in [0,1[$,
- ④ Si $a < e^{-\Delta E/T}$ si oui aller en ⑤,
si non aller en 1 Etat rejeté,
- ⑤ $X_a \leftarrow X_n; E_a \leftarrow E_n$ Nouvel état accepté et devient l'ancien état,
- ⑥ Aller en ① On continue autant de fois que l'on veut.

Pour être applicable, cet algorithme a besoin uniquement de la fonction objet et d'un générateur aléatoire de nouveaux états. En outre, il n'est pas nécessaire que la fonction objet soit continue et l'algorithme peut donc tout à fait s'appliquer à un problème à variables discrètes.

Cet algorithme possède intrinsèquement un grand inconvénient : il calcule un grand nombre d'état pour, finalement, en rejeter une grande partie. Afin d'éviter le double écueil d'une trajectoire peu mobile et d'un nombre trop grand d'évaluations superflues de $F(X)$, il est nécessaire, au préalable, de choisir le bon ordre de grandeur de ΔX . Dans la mesure où le problème s'y prête, le standard est de choisir ΔX de façon à observer un taux de rejet (fixé par l'étape 4) de l'ordre de 50%.

VI.2 Algorithme utilisant les équations de Langevin

Le plus grand reproche que l'on puisse faire à l'algorithme de Metropolis est de ne tirer quasiment aucun parti du tiers, environ, des évaluations de la fonction objet. Ceci est dû au fait que la trajectoire stochastique est générée par une méthode de rejet. Une solution possible consiste à générer ce type de trajectoire en utilisant les équations de Langevin qui décrivent le comportement d'une particule brownienne, engluée dans un milieu visqueux et soumise à un potentiel extérieur.

L'algorithme qui en dérive ne requière pas l'évaluation de la fonction objet ($F(X)$) en tant que telle mais nécessite l'évaluation de son gradient [2]. Dans la mesure où celui-ci peut être déterminé directement sans passer par une dérivation numérique de $F(X)$, cet algorithme constitue un alternative intéressante. L'algorithme tire profit de tous les états générés et la

morphologie des trajectoires peut être adaptée à la topologie de la fonction objet [3]. Par contre, cet algorithme n'est applicable qu'à des problèmes à variables continues.

VI.3 Algorithme de Recuit Simulé par Simplex

Cet algorithme combine les avantages respectifs de l'algorithme de minimisation par Simplex [1] et ceux du RS par l'algorithme de Metropolis. Une description détaillée de cet algorithme a été donnée par Press et Teukolsky [4].

La grande qualité de cet algorithme est qu'il visite rapidement l'espace des états et que la trajectoire décrite s'adapte automatiquement à la topologie de la fonction objet. En outre, contrairement aux algorithmes précédents, une fois qu'il a approché une solution finale, il la circonscrit et l'affine rapidement. Par contre, cet algorithme est plus complexe à mettre en oeuvre et implique de gérer simultanément $N+1$ états, soit $N(N+1)$ variables, si N est le nombre de variables de décision.

VI.4 Bibliographie de l'Annexe

- 1 Press W.H. *et al.*,
Numerical Recips, Cambridge University Press (1989)
- 2 Biwas R., Hamann D.R.,
Phys. Rev., **B 34**, 2, 895 (1986)
- 3 Harfmann E.,
Rapport Stage Maitrise Chimie-Physique Université Bordeaux I (1989)
- 4 Press W.H., Teukolsky S.A.,
Computer in Physics, 426 (1991)

