



HAL
open science

Élaboration, propriétés, structure de nouveaux matériaux vitreux transparents dans l'infrarouge

Bernard Dubois

► **To cite this version:**

Bernard Dubois. Élaboration, propriétés, structure de nouveaux matériaux vitreux transparents dans l'infrarouge. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1984. Français. NNT : 1984BOR10665 . tel-00832706

HAL Id: tel-00832706

<https://theses.hal.science/tel-00832706>

Submitted on 11 Jun 2013

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

DOCTEUR INGÉNIEUR EN SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Bernard DUBOIS

INGÉNIEUR DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

**ÉLABORATION, PROPRIÉTÉS, STRUCTURE DE NOUVEAUX
MATÉRIAUX VITREUX TRANSPARENTS DANS L'INFRAROUGE.**

Soutenue le 27 septembre 1984, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	} <i>Président.</i> <i>Examineurs.</i>
J. ETourneau	
M. POUCHARD	
J.L. BARTON	
J.F. COTTRANT	
J. PORTIER	

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS que dirige à Bordeaux M. Le Professeur Paul HAGENMULLER. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'un Contrat Industriel de Formation par la Recherche, financé par l'Association Nationale pour la Recherche Technique et la société Saint-Gobain Recherche dirigée par M. J.L. BURGAUD. Parmi les membres de ce laboratoire, qu'il me soit permis de remercier plus particulièrement MM. F. NAUDIN et J.C. BRETON pour la fructueuse collaboration que nous avons pu établir entre nos deux laboratoires, ainsi que MM. J.L. BARTON et J.F. COTTRANT qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M. J. WENZEL, de la Direction de la Recherche du groupe Saint-Gobain pour le soutien constant qu'il m'a apporté durant ces deux années.

M. J. PORTIER a dirigé ce travail avec beaucoup d'enthousiasme et de compétence, en me faisant largement profiter de sa grande expérience en science des matériaux. Nos discussions, scientifiques ou non, ont toujours été passionnantes. Je lui exprime ici ma sincère reconnaissance.

J'exprime toute ma sympathie à M. J.J. VIDEAU qui m'a transmis son expérience du verre fluoré et apporté aide et encouragements. Les verres à InF_3 lui doivent beaucoup.

M. Le Professeur J. ETOURNEAU a accepté de juger ce travail, qu'il connaît bien à la suite de notre collaboration avec G. LENAIN, son élève. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

J'exprime ma gratitude à M. Le Professeur M. POUCHARD pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude en acceptant de la juger.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les chercheurs et techniciens du laboratoire qui ont collaborés à ce travail, qu'il me soit permis de citer en particulier MM. H. AOMI, J.P. BONNET, J.P. CAZORLA, J.M. DANCE, M. DUPEYRON, L. FOURNES, L. LOZANO, F. MENIL, R. PAILLER, L. RABARDEL, B. TANGUY, L. TRUT ainsi que M. J.M. TURLET du Laboratoire d'Optique Moléculaire de Bordeaux I et M. M. COUZI du Laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge de Bordeaux I pour les nombreuses mesures et le délicat travail d'interprétation en diffusion RAMAN.

Enfin, je remercie vivement Mme A. ARTAL et Mme F. CASTEX qui ont mis en forme ce mémoire et les publications qui lui correspondent.

ELABORATION, PROPRIETES, STRUCTURE

DE NOUVEAUX MATERIAUX VITREUX TRANSPARENTS DANS L'INFRAROUGE

" Quand tu disposeras le plan d'un fourneau à minéraux, tu chercheras un jour favorable dans un mois favorable, et alors tu disposeras le plan du fourneau. Pendant qu'ils construisent le fourneau, tu (les) regarderas et tu travailleras toi-même(?) (dans la maison du fourneau) : tu apporteras les embryons (nés avant le temps), un autre(?), un étranger ne doit pas entrer, ni personne d'impur ne doit marcher devant eux : tu dois offrir les libations dues devant eux : le jour où tu déposeras les "minéraux" dans le fourneau, tu feras devant l'embryon un sacrifice ; tu poseras un encensoir avec de l'encens de pin, tu verseras de la bière Kurunna devant eux. Tu allumeras un feu sous le fourneau et tu déposeras les "minéraux" dans le fourneau. Les hommes que tu amèneras pour prendre soin du fourneau doivent se purifier, et (après) tu les établiras pour avoir soin du fourneau. Le bois que tu brûleras sous le fourneau sera du styrax, épais, de grosses bûches écorcées, qui n'ont pas été (exposées) en fagots, mais conservées sous des enveloppes en peau, coupées dans le mois d'Ab. Ce bois sera mis sous ton fourneau ".

Description du procédé de fabrication d'un verre dans les tablettes de la bibliothèque du Roi ASSURBANIPAL à Ninive. (660-630 avant Jésus-Christ).
(d'après (1) et (2)).

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	2
<u>CHAPITRE I</u> : LE CHOIX DES MATERIAUX TRANSMETTEURS POUR L'OPTIQUE INFRAROUGE	4
I - Rayonnement infrarouge et applications	5
I-1- Les caractéristiques principales du rayonne- ment infrarouge	5
I-2- Les applications de l'optique infrarouge	7
II - Les matériaux transmetteurs envisageables	7
II-1- Les matériaux cristallins	7
II-2- Les matériaux vitreux	8
II-2-a-L'art antérieur	8
II-2-b-Etude critique des compositions vitreuses connues	11
III - La recherche de nouvelles compositions vitreuses ..	14
III-1- Les contraintes physiques	14
III-1-a-L'absorption UV	14
III-1-b-La diffusion RAYLEIGH	14
III-1-c-L'absorption multiphonon	16
III-2- Les contraintes chimiques	17
III-2-a-Les critères de vitrification	17
III-2-b-Extension des critères de vitrifica- tion aux systèmes non oxygénés	22
III-3- Nos choix	24
III-3-a-Le trifluorure d'indium InF_3	24
III-3-b-Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3	26
<u>CHAPITRE II</u> : DE NOUVEAUX VERRES FLUORES A BASE DE FLUORURE D'INDIUM	27
I - Préparation des verres	28
I-1- Mode opératoire	28
I-2- Détermination des domaines vitreux	28
II - Propriétés caractéristiques	30
II-1- Caractéristiques thermiques	30

II-2- Propriétés optiques	30
II-2-a-Indice de réfraction	30
II-2-b-Transmission infrarouge	30
III - Approche structurale par recristallisation	33
III-1- Principe	33
III-2- Procédure expérimentale	33
III-3- Résultats et discussion	33
IV - Conclusions.....	35
<u>CHAPITRE III</u> : DE NOUVEAUX VERRES OXYHALOGENES A BASE	
D'ANTIMOINE	38
I - Préparation des verres	39
I-1- Mode opératoire	39
I-2- Compositions et domaines vitreux	40
I-2-a-Résultats en fonction de l'halogénure	
$R_m X_n$	40
I-2-b-Détermination des domaines vitreux dans	
les systèmes binaires	42
I-2-c-Extension à des systèmes plus	
complexes	42
I-2-d-Remarques	47
II - Caractérisations	47
II-1- Analyse thermique différentielle	47
II-2- Caractéristiques mécaniques	51
II-2-a-Microdureté	51
II-2-b-Dilatation thermique	51
III - Propriétés optiques	54
III-1- Indice de réfraction	54
III-2- Transmission UV-visible	54
III-3- Spectroscopie infrarouge	56
III-3-a-Transmission infrarouge	59
III-3-b-Influence de SiO_2 sur la transmission	
infrarouge	59

III-4- Potentialités d'utilisation sous forme de fibres optiques opérant dans l'infrarouge ...	62
III-4-a-Calcul de l'atténuation intrinsèque dans l'infrarouge	62
III-4-b-Longueur d'onde de dispersion nulle....	70
IV - Propriétés magnétiques	71
IV-1- Mesures magnétiques sur les verres (Sb ₂ O ₃ -MnX ₂) (X = F, Cl ou Br)	71
IV-2- Etude par RPE des verres (Sb ₂ O ₃ -PbX ₂) (X = Cl, Br ou I) dopés par Mn ²⁺	76
IV-2-a-Technique expérimentale	76
IV-2-b-Résultats	76
IV-2-c-Discussion	79
V - Approche structurale des verres (Sb ₂ O ₃ -R _m X _n)	81
V-I- La cristallisation dans les verres (Sb ₂ O ₃ - R _m X _n)	81
V-1-a-Recristallisation thermique	81
V-1-b-Recristallisation par attaque de l'eau.	85
V-2- Etude des verres (Sb ₂ O ₃ -R _m X _n) par spectroscopie RAMAN	86
V-2-a-Partie expérimentale	86
V-2-b-Résultats	87
V-3- Discussion et modèle structural	92
VI - Conclusions	98
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	99
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	101

INTRODUCTION

Le verre, matériau plusieurs fois millénaire, fut utilisé dès la haute antiquité par les égyptiens et les perses qui l'élaboraient à des fins décoratives. Au sens courant du terme, composé principalement de silice, obtenu par figeage d'un liquide surfondu, le verre fut et est encore utilisé dans de nombreux domaines pour trois qualités principales : résistance mécanique, stabilité chimique et transparence à la lumière visible (0,4 - 0,8 μ m en longueur d'onde). Le progrès scientifique et technique des 19^{ème} et 20^{ème} siècles a considérablement élargi son champ d'application. De nouvelles propriétés ou de meilleures caractéristiques ont alors été recherchées : sont devenues nécessaires, de meilleures résistances mécanique et thermique pour le verre plat, les flacons ou les fibres, une stabilité chimique accrue notamment en fonction du pH, la transparence optique dans le proche ultraviolet ou dans l'infrarouge, la conductivité ionique, des propriétés optiques adaptées au photochromisme, à l'électrochromisme, à la luminescence ou aux télécommunications optiques par fibres de verre.

Les verres à base de silice sont vite apparus comme théoriquement limités pour beaucoup de ces nouvelles applications ce qui impliquait la recherche de nouvelles compositions s'éloignant progressivement de SiO₂ ou même des oxydes, rendant ainsi la notion de verre beaucoup plus large puisque l'on peut considérer que le terme "verre" désigne désormais un état défini de la matière caractérisé par une absence d'ordre cristallin à longue distance et présentant un phénomène de transition vitreuse (3).

Si la théorie qui rend compte d'une propriété particulière est généralement assez classique, par contre le phénomène de la formation vitreuse reste assez mal connu, les quelques lois existant pour prédire la formation d'un verre par trempe d'un liquide laissant encore une grande part à l'intuition du chimiste.

Ce travail se situe dans le cadre de la recherche de nouveaux verres transparents dans l'infrarouge (IR) notamment dans la fenêtre atmosphérique 3-4 μ m, à 5,25 μ m (laser à CO) et à 10,6 μ m (laser à CO₂). Dans un premier chapitre nous exposerons l'intérêt d'un tel sujet, l'art antérieur qui s'y rattache puis nous préciserons les contraintes physicochimiques qui ont guidé notre recherche.

Le second chapitre sera consacré à de nouveaux verres fluorés à base de fluorure d'indium. Enfin nous décrirons l'élaboration et la caractérisation (analyse thermique différentielle, spectroscopies UV, visible et IR) d'une nouvelle famille de verres oxyhalogénés à base d'antimoine. Un modèle structural sera proposé sur la base des résultats fournis par diverses techniques (diffraction des rayons X, diffusion RAMAN, études magnétiques, résonance paramagnétique électronique).

CHAPITRE I

LE CHOIX DES MATERIAUX TRANSMETTEURS POUR L'OPTIQUE INFRAROUGE.

I - RAYONNEMENT INFRAROUGE ET APPLICATIONS.

L'optique infrarouge a connu lors des deux dernières décennies un large développement. Ses nombreuses applications sont les conséquences directes des caractéristiques du rayonnement électromagnétique infrarouge et des lois physiques correspondantes. (émission du corps noir, diffusion RAYLEIGH, absorption et dispersion optique).

I - 1 - Les caractéristiques principales du rayonnement infrarouge.

Mis en évidence au début du 19ème siècle par l'astronome anglais William HERSCHEL dans le spectre solaire, il est caractérisé par une longueur d'onde supérieure à $0,8\mu\text{m}$, limite vers le rouge du domaine visible. Le rayonnement infrarouge peut être issu de lampes (filament incandescent, vapeur de mercure ou de césium), de diodes électroluminescentes, de lasers émettant à des longueurs d'ondes définies (Nd-YAG $1,06\mu\text{m}$; HF $2,8\mu\text{m}$; DF $3,8\mu\text{m}$; CO $5,25\mu\text{m}$; CO₂ $10,6\mu\text{m}$), ou simplement d'origine thermique (rayonnement du corps noir). La figure 1, schématisant le spectre d'émission du corps noir à diverses températures, montre les domaines des longueurs d'onde d'émission correspondants, en particulier, la gamme $2 - 15\mu\text{m}$ pour le cas des températures modérées ($< 400^\circ\text{C}$).

Les interactions du rayonnement infrarouge avec la matière sont caractérisées par des phénomènes de diffusion relativement peu intenses en raison de la décroissance en $\frac{1}{\lambda^4}$ de la loi de RAYLEIGH ainsi que par des phénomènes d'absorption importants puisque tous les corps absorbent le rayonnement infrarouge par vibrations atomiques. Dans le cas particulier de la transmission d'un rayonnement infrarouge par l'atmosphère terrestre, les modes d'absorption fondamentaux des molécules H₂O et CO₂ situés respectivement à $2,70\mu\text{m}$ et $6,27\mu\text{m}$ pour l'eau et $4,26\mu\text{m}$ pour le gaz carbonique (6), portés sur la figure 1, définissent les fenêtres de transparence atmosphériques. Au contraire s'il s'agit de provoquer un échauffement local par irradiation infrarouge, les phénomènes d'absorption deviennent favorables.

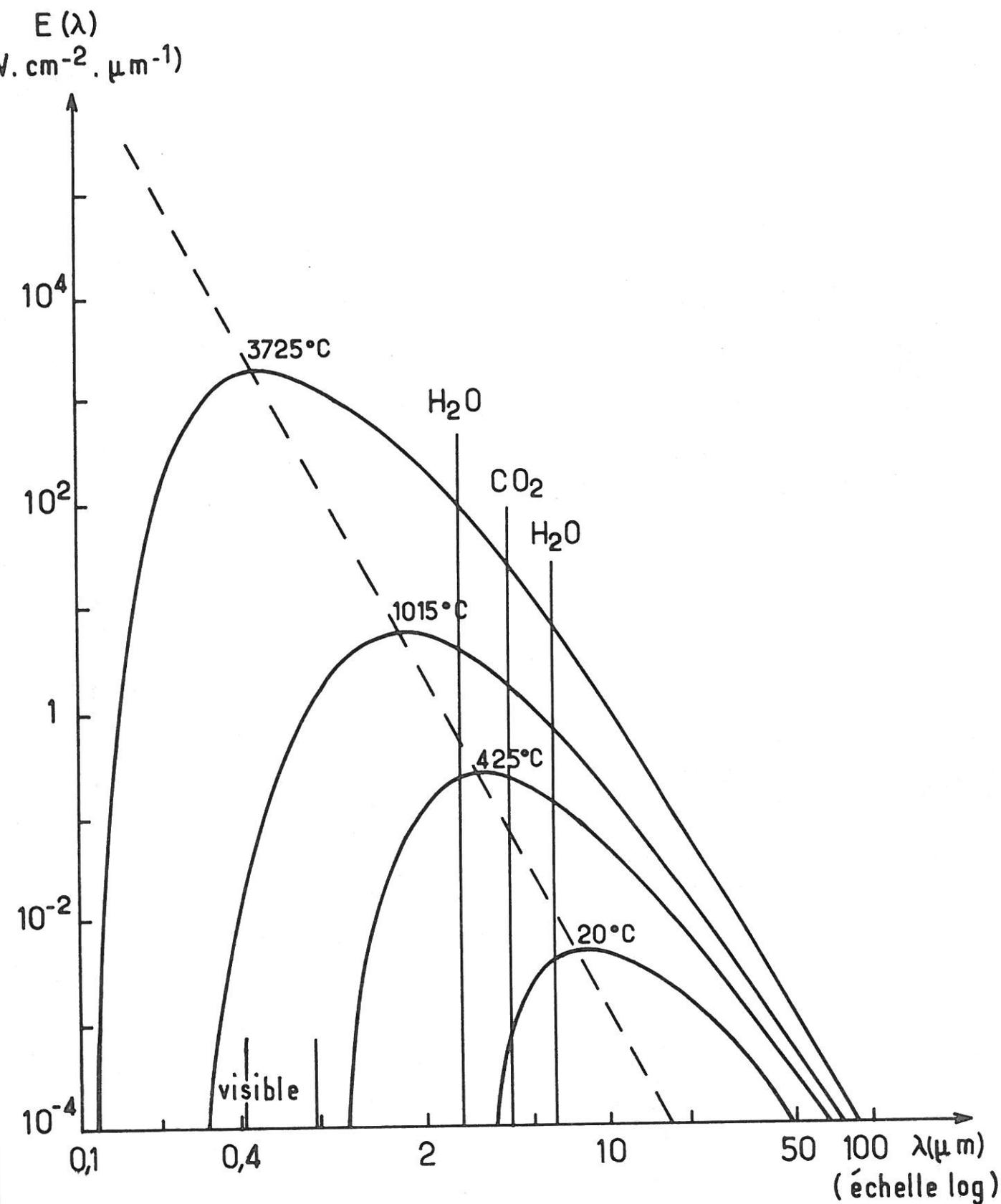


Figure 1 : Spectre d'émission du corps noir à différentes températures (d'après (5)).
Le pouvoir émissif E est porté en fonction de la longueur d'onde λ .

I - 2 - Les applications de l'optique IR.

Chacune des caractéristiques décrites ci-dessus donne lieu à des possibilités d'application dans divers domaines (7) ; on peut citer la microchirurgie, le microdécoupage et la microsoudure où l'on pourra exploiter l'échauffement local que provoquera l'absorption d'un faisceau laser à CO (5,25 μ m) ou CO₂ (10,6 μ m) que l'on aura guidé par une fibre pour découper ou fondre un tissu vivant ou un matériau d'accès délicat. Le guidage d'ondes IR par des fibres cristallines ou vitreuses est directement applicable en médecine pour l'endoscopie IR, en télécommunications où on bénéficiera des faibles pertes par diffusion, ou bien dans tout domaine où le transport du rayonnement IR s'avère nécessaire, même sur une courte distance (pyrométrie, détection et imagerie IR, applications militaires). Le dosage des gaz CO et CO₂ par évaluation de leur absorption peut être très utile en médecine ou dans l'étude des combustions de substances organiques. L'application aux lasers d'un verre transparent dans l'IR et hôte d'un élément conduisant à l'effet laser permettrait de diminuer les pertes non radiatives compte tenu des basses fréquences de vibration du réseau vitreux. L'application aux capteurs à fibres optiques (pression, température, champ magnétique (4)) peut également être envisagée, les performances dans l'IR pouvant être supérieures à celles des systèmes actuels opérant à des longueurs d'onde visibles. En fait l'optique IR est actuellement limitée dans ses applications par un problème de matériaux transmetteurs.

II - LES MATERIAUX TRANSMETTEURS ENVISAGEABLES.

II - 1 - Les matériaux cristallins.

Les matériaux polycristallins ou monocristallins ont d'abord été utilisés. Ils ont été élaborés selon diverses méthodes : croissance cristalline, frittage, hot-pressing ou CVD (Chemical Vapor Deposition) (8). Les performances de ces matériaux dans l'infrarouge sont en théorie suffisantes pour la plupart des applications citées.

Le tableau 1 donne les limites de transparence (50% en transmission) des matériaux les plus classiques. Certains d'entre eux possèdent les propriétés mécaniques et thermiques adaptées au fibrage par extrusion (11). Le tableau 2 donne les atténuations à la longueur d'onde $10,6\mu\text{m}$ d'émission du laser à CO_2 des fibres cristallines étudiées jusqu'à maintenant ; la meilleure performance observée à l'heure actuelle est relative à une fibre polycristalline en KRS5 (51,3% TlI + 48,7% TlBr) pouvant guider sur une longueur de 1 mètre un rayonnement de $10,6\mu\text{m}$ de longueur d'onde et d'une puissance de 68 W(11).

Malheureusement de nombreux inconvénients freinent le développement de ce type de matériaux :

- toxicité des sels de thallium
- hygroscopicité des halogénures alcalins
- propriétés mécaniques médiocres des fibres extrudées
- diffusion importante de la lumière par les défauts ou les joints de grains.

II - 2 - Les matériaux vitreux.

L'emploi en optique IR de matériaux vitreux permet d'allier la transparence optique du visible (pour les réglages optiques) jusqu'à l'infrarouge à des caractéristiques chimiques, mécaniques et de fibrage généralement meilleures que celles des matériaux cristallins. Cette solution n'avait retenu que peu d'attention jusqu'à une époque récente, les seules compositions de verres disponibles convenant peu à ce genre d'applications. En 1975 la découverte à l'Université de RENNES d'une nouvelle famille de verres fluorés à base de ZrF_4 (13), présentant une transparence optiques de $0,25$ à $7\mu\text{m}$, a relancé l'intérêt pour de tels matériaux.

II - 2 -a- L'art antérieur.

Les différents verres, utilisables dans l'IR, mis en évidence jusqu'à ce jour peuvent être répartis en trois catégories : les verres d'oxydes lourds, les verres halogénés (F, Cl, Br, I) et les verres de chalcogénures (S, Se, Te).

Matériau monocristallin (M) polycristallin (P)	Epaisseur de l'échantillon en mm	Coupure à 50% de transmis- sion en μm
MgO.M	0,67	9
MgO.P	2 à 12	6,3 à 7,9
CaO.P	1,27	10
LiF.M	50	6,5
MgF ₂ .M	2 à 30	6,5 à 8,5
MgF ₂ .P	2 à 12	6,4 à 7,6
CaF ₂ .M	3 à 33	8,5 à 10
CaF ₂ .P	2 à 12	8,7 à 10,4
BaF ₂ .M	10 à 27	11 à 12
NaCl.M	2 à 26	15,5 à 19
KCl.M	5,3 à 27	19 à 22,5
KBr.M	4 à 27	25 à 33
KI.M	0,83	41
AgCl.M	30	35
CsBr.M	10 à 25	35 à 40
CsI.M	25	56
KRS5.M (51,3% TlI, 48,7% TlBr)	27	35
KRS6.M (70,2% TlCl, 29,8% TlBr)	30	29
ZnS.P	2 à 12	10,7 à 13,8
CdS.P	3,9	14,4
ZnSe.P	2 à 12	15,3 à 19,6
CdTe.P	2 à 6	23,2 à 27,6
Ge.M	1	13

Tableau 1 : Limites de transparence dans l'infrarouge de quelques matériaux cristallins (d'après (9) et (10)).

Nature de la fibre	Limite de transmission dans l'IR en μm	Atténuation à $10,6 \mu\text{m}$ en dB/km
Fibre polycristalline de AgCl-AgBr	20	6000
Fibre monocristalline de CsBr	40 à 44	5000
Fibre monocristalline de CsI	50 à 60	10000
Fibre polycristalline de bromiodure de thallium (KRS5)	35	300

Tableau 2 : Atténuations à $10,6 \mu\text{m}$ de quelques fibres polycristallines (d'après (12)).

Le tableau 3 présente une liste des diverses compositions de verre connues dans ces trois catégories avec la longueur d'onde de coupure à 50% de transmission du verre sous quelques millimètres d'épaisseur. Quand les propriétés du verre le permettaient des essais de fibrage ont été effectués : le tableau 4 donne les résultats de quelques mesures d'atténuation effectuées sur fibres.

II - 2 -b- Etude critique des compositions vitreuses connues.

- Les verres d'oxydes lourds, d'élaboration classique, ont une transparence limitée à 5 - 6 μm dans l'IR sous forme de hublots de quelques millimètres d'épaisseur, ce qui interdit leur utilisation en fibre au delà de 2 - 3 μm .

- Les verres fluorés, en se restreignant aux cas des compositions les plus stables, présentent des caractéristiques mécaniques et chimiques convenables et une transparence optique de 0,25 à 9,5 μm mais tous les problèmes de pureté de fluorures de départ, processus d'élaboration en milieu fluorant et stabilité face à la nucléation ne sont pas encore résolus (51, 52 et 53).

- Les verres halogénés autres que fluorés présentent les meilleures caractéristiques de transparence dans l'IR mais toutes les compositions citées dans le tableau 3 sont hygroscopiques et donc d'utilisation pratique délicate.

- Les verres de chalcogénures présentent également de bonnes propriétés de transparence, notamment à 10,6 μm pour certains d'entre eux. Leurs inconvénients sont une élaboration délicate qui doit être effectuée à l'abri de l'air, des indices de réfraction très élevés, une absence de transparence dans le visible dans la plupart des cas et la présence fréquente d'arsenic dans leur composition.

La recherche du matériau transmetteur idéal pour l'optique IR, transparent du visible jusqu'au delà de 10,6 μm , utilisable sous forme de fibre à cette longueur d'onde, d'élaboration simple et résistant à l'humidité atmosphérique reste donc d'actualité ; la filière verre semble à l'heure actuelle la plus prometteuse.

Composition du verre	Epaisseur de l'échantillon en mm	Coupure à 50% de transmission en μm	indice de réfraction	Référence
Verres d'oxydes lourds				
GeO ₂ -PbO	2,1	5,5	1,91	(19)
Ga ₂ O ₃ -SrO-PbO	-	6	1,71 - 1,82	(19)
WO ₃ -MoO ₃ -BaO	2	5	-	(21)
TeO ₂ -Bi ₂ O ₃	1	6,3	-	(20)
GeO ₂ -Bi ₂ O ₃ -Tl ₂ O	0,5	6,5	2,15 (2 μm)	(22)
As ₂ O ₃ -PbO-Bi ₂ O ₃	2	5,7	-	(19)
Bi ₂ O ₃ -PbO-BaO	1	7,5	2,5	(19)
Verres fluorés				
ZrF ₄ -BaF ₂ -ThF ₄	3,6	7	1,53 (n _D)	(23)
ZrF ₄ -BaF ₂ -GdF ₃	2	7,5	1,52 (0,63 μm)	(24)
ZrF ₄ -BaF ₂ -YbF ₃	2	8	1,52 (0,63 μm)	(24)
ZrF ₄ -ThF ₄ -LaF ₃	4	7,5	1,55 (n _D)	(25)
ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃	4	7,5	1,52 (n _D)	(26)
ThF ₄ -BaF ₂ -LiF	2,4	7,5	1,49 (n _D)	(27)
ThF ₄ -BaF ₂ -YbF ₃ -ZnF ₂	4	9	-	(28)
ThF ₄ -BaF ₂ -YF ₃ -AlF ₃	3	7,2	1,49 (n _D)	(29)
HfF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃	0,85	8,5	-	(30)
HfF ₄ -BaF ₂ -ThF ₄	2,2	8	-	(30)
AlF ₃ -BaF ₂ -CaF ₂ -YF ₃	-	5,2	1,44 (n _D)	(31)
AlF ₃ -BaF ₂ -CaF ₂	2	8	-	(32)
GaF ₃ -NaF-PbF ₂	1	8,5	-	(33)
GaF ₃ -NaF-PbF ₂	1	12	1,67 (n _D)	(33)
FeF ₃				
CrF ₃				
GaF ₃ -MnF ₂ -PbF ₂	3	7,5	1,58-1,63 (n _D)	(34)
FeF ₃				
LnF ₃ -BaF ₂ -MnF ₂	0,4	9,5 -	-	(35) et (36)
ZnF ₂				
ScF ₃ -YF ₃ -BaF ₂	2,2	8	1,5 (n _D)	(37)
CdF ₂ -BaF ₂ -ZnF ₂	0,4	8,5	-	(38)
Verres halogénés autres que fluorés				
ZnCl ₂	-	12	1,7 (n _D)	(39)
BiCl ₃ -KCl	1,2	15	1,91 (n _D)	(40)
ThCl ₄ -NaCl-KCl	1,1	14	-	(41)
CdCl ₂ -BaCl ₂ -KCl	0,4	25	-	(38)
ZnBr ₂	0,5	23	-	(42)
CdI ₂ -CsI-TlI	1,2	28,3	-	(43)
CdF ₂ -CdCl ₂ -BaCl ₂	1,3	12	-	(38)
Verres de chalcogénures				
As ₂ S ₃	5	12	-	(44)
GeAsS	2	12	-	(5)
GeS ₃	2	11	2,11 (n _D)	(47)
GeSe	15	12	2,40 à 10 μm	(46)
As ₂ Se ₃	15	13	2,78 à 10 μm	(46)
GeBiSe	9	17	2,61 à 10 μm	(48)
GeSbSe	9	15	2,62 à 6 μm	(48)
GeAsSe	6,6	16	2,5-2,8 à 10 μm	(45)
ZnSe	5	20	-	(43)
LaGaGeSe	0,4	18	-	(44)
GeAsTe	2	16	3,8 à 6 μm	(5)

Tableau 3 : Les verres transparents dans l'infrarouge.

Composition de la fibre (% molaire)	Longueur d'onde de mesure (μm)	Atténuation (dB/km)	Référence
GeO_2 (+ dopage Sb_2O_3)	2,05	13	(14)
$43\text{AlF}_3-20\text{BaF}_2-20\text{CaF}_2-17\text{YF}_3$	3,39	8000	(31)
$53\text{ZrF}_4-20\text{LiF}-19\text{BaF}_2-5\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3$	3,60	6000	(16)
$57\text{ZrF}_4-34\text{BaF}_2-5\text{LaF}_3-4\text{AlF}_3$	2,50	50	(17)
$61,8\text{ZrF}_4-32,3\text{BaF}_2-3,9\text{GdF}_3-2\text{AlF}_3$	2,55	21	(18)
As_2S_3	2,40	78	(15)
GeS_3	2,40	360	(47)
$30\text{Ge}-15\text{As}-55\text{Se}$	10	20000	(12)
$30\text{Ge}-13\text{As}-27\text{Se}-30\text{Te}$	10,60	8000	(49)

Tableau 4 : Résultats récents de quelques mesures d'atténuation effectuées sur fibres dans l'infrarouge.

III - LA RECHERCHE DE NOUVELLES COMPOSITIONS VITREUSES.

Deux types de contraintes orientent cette recherche.

III - 1 - Les contraintes physiques.

Elles sont dictées par les conditions de transparence d'un verre à un rayonnement électromagnétique infrarouge. Les pertes subies par ce rayonnement dans le verre sont de trois types : absorption ultraviolet ,diffusion RAYLEIGH et absorption infrarouge ; elles sont schématisées sur la figure 2.

III - 1 -a- L'absorption UV.

Elle est due aux transitions électroniques dans le matériau. La longueur d'onde λ_0 qui définit la limite de transmission optique vers l'ultraviolet est donnée par $\lambda_0 = \frac{h.c}{E_g}$ où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et E_g le gap optique du composé considéré.

La décroissance vers les longueurs d'onde plus grandes du coefficient d'absorption correspondant est donnée par la formule de URBACH (54) :

$$\alpha_{uv}(\lambda) = \alpha_0 \cdot e^{\beta/\lambda}, \quad \alpha_0 \text{ et } \beta > 0 \text{ étant des constantes (dépendantes de la température).}$$

Cette décroissance exponentielle fait que la plupart des verres sont transparents dans le visible, voire le proche ultraviolet, à l'exception de ceux comportant des composés de gap optique trop faible ou des éléments de transition donnant des absorptions intenses dans ce domaine de longueur d'onde.

III - 1 -b- La diffusion RAYLEIGH.

Le rayonnement électromagnétique subit dans le verre des pertes par diffusion de type RAYLEIGH qui suivent la loi :

$$\alpha_{RA}(\lambda) = \frac{8\pi^3}{3} \cdot \frac{(n^2-1)^2 k\beta Tg}{\lambda^4} \quad (55 \text{ et } 56) \text{ où } n \text{ est l'indice de réfraction du verre, } k \text{ la constante de Boltzmann,}$$

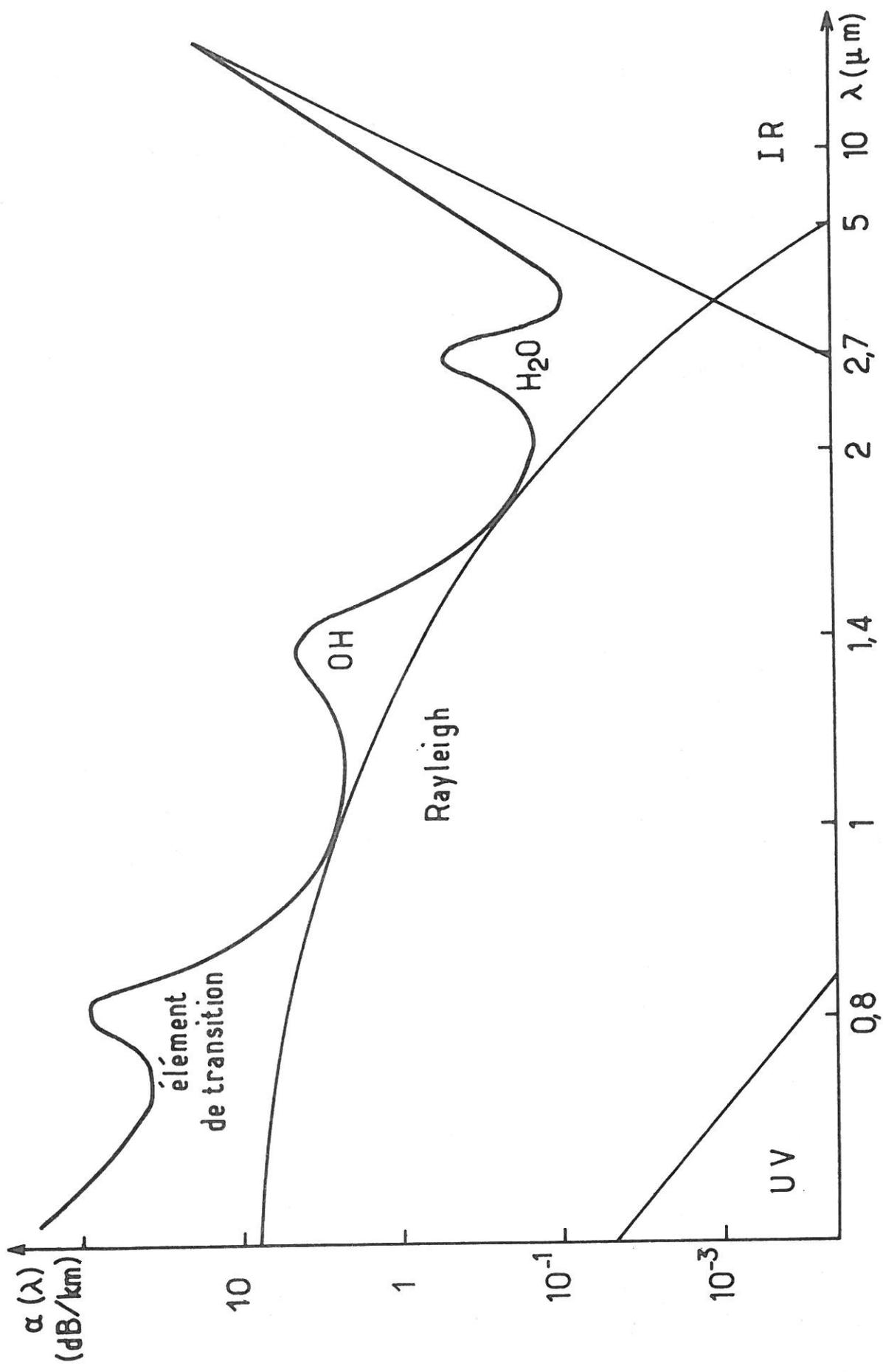


Figure 2 : Schématisation des différents types d'atténuation optique dans un verre. Le coefficient d'absorption α est porté en fonction de la longueur d'onde λ .

β le coefficient de compressibilité isotherme du verre et T_g sa température de transition vitreuse. Cette expression rend compte de la diffusion par les fluctuations d'indice, d'origine thermique, "gelées" dans le verre à la trempe dans des domaines de volume faible comparé à λ . Pour un verre à un seul constituant ces inhomogénéités sont seules responsables de la diffusion, par contre pour un verre à plusieurs constituants, il faut y ajouter la diffusion due aux fluctuations d'indice causées par des inhomogénéités de composition, plus difficilement quantifiable.

Pour le cas de défauts, bulles ou cristallites de dimension supérieure à λ on observe une diffusion dite de MIE, indépendante de λ et beaucoup plus importante en intensité.

En basant notre discussion sur la formulation de α_{RA} , même simplifiée, citée ci-dessus, nous confirmons l'effet favorable de la décroissance en $\frac{1}{\lambda^4}$ sur les pertes par diffusion dans l'infrarouge. Il est également clair que pour diminuer α_{RA} l'on aura intérêt à choisir un verre avec des valeurs de T_g , d'indice de réfraction et de compressibilité faibles.

III - 1 -c- L'absorption multiphonon.

La transparence d'un matériau est limitée dans l'infrarouge par l'absorption causée par les différents modes de vibration de son réseau atomique. La longueur d'onde λ_1 du mode fondamental le plus haut en fréquence peut être approchée par un simple modèle de vibration diatomique où l'on a (57) :

$$\lambda_1 = 2\pi c \cdot \left(\frac{\mu}{f}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{où } \mu = \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m'}\right)^{-1} \text{ est la masse réduite}$$

des deux atomes considérés de masses respectives m et m' , f la constante de force de leur liaison et c la vitesse de la lumière. La longueur d'onde effective de fin de transparence du verre est souvent un sous-multiple de λ_1 selon le nombre de phonons (quanta des ondes de vibration de réseau) mis en jeu lors du phénomène d'absorption alors qualifié de "multiphonon".

Le coefficient d'absorption IR correspondant s'exprime en fonction de λ par :

$\alpha_{IR}(\lambda) = \alpha_1 e^{-\gamma/\lambda}$ où α_1 et $\gamma > 0$ sont des constantes dépendant de la température.

Les pertes extrinsèques correspondant à ce phénomène sont dues aux vibrations et harmoniques des groupements M-OH, H-OH, S-H ou M-O selon le cas. Ces pertes devront être supprimées en améliorant les conditions de préparation du verre (pureté accrue des produits de départ, utilisation d'une atmosphère neutre ou réactive durant la fusion).

D'autre part pour repousser cette "coupure infrarouge" vers de plus grandes longueurs d'onde, il faudra choisir pour la composition du verre des éléments lourds pour augmenter μ , donnant une liaison caractérisée par une faible constante de force f ; l'effet de masse étant généralement prépondérant et plus aisé à contrôler (59).

III - 2 - Les contraintes chimiques.

Pour obtenir un verre transparent dans l'infrarouge les contraintes physiques explicitées en III-1 doivent être compatibles avec les conditions de vitrification. Malheureusement aucune loi ne peut prédire a priori la présence d'un domaine vitreux dans un diagramme de phases, les règles empiriques que l'on trouve dans la littérature étant bien souvent construites a posteriori pour justifier la formation de verres. Néanmoins leurs idées directrices peuvent être retenues.

III - 2 -a- Les critères de vitrification.

Le plus fameux d'entre eux est sans aucun doute celui de ZACHARIASEN : il est le premier, en 1932, à formuler l'hypothèse d'une structure vitreuse en réseau continu et totalement désordonnée (50), s'opposant ainsi à la théorie des microcristallites de LEBEDEV (59). Il définit alors quatre règles de vitrification s'appliquant au cas particulier d'un verre d'oxyde $M_m O_n$:

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO_2 GeO_2 B_2O_3 P_2O_5 P_2O_3 As_2O_5 As_2O_3 Sb_2O_5 Sb_2O_3 V_2O_5 Ta_2O_5	Li_2O Na_2O K_2O CaO BaO	Al_2O_3 PbO ZnO CdO TiO_2

Tableau 5 : Classification de ZACHARIASEN pour les oxydes
(d'après (50)).

- le nombre d'oxygènes entourant M doit être petit.
- aucun oxygène ne doit être lié à plus de 2 cations M.
- les polyèdres de coordinance peuvent avoir des sommets communs mais ni arêtes ni faces communes.
- au moins 3 sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Grâce à ses quatre règles et à l'étude cristallographique des oxydes cristallisés, ZACHARIASEN aboutit à une classification de ceux-ci en :

- formateurs de réseau vitreux (oxydes pouvant donner un verre seul)
- modificateurs (dans le cas contraire)
- intermédiaires (oxydes formateurs ou modificateurs selon la composition chimique dans laquelle ils entrent).

Le tableau 5 donne la classification ainsi obtenue à laquelle on doit ajouter BeF_2 qui, au sens de ZACHARIASEN, avec une structure en tétraèdres voisine de celle de la silice, est le seul formateur de verre fluoré possible.

En 1926, GOLDSCHMIDT avait pensé au rapport $\frac{r_M}{r_O}$ des rayons ioniques de M et O comme critère de vitrification de l'oxyde M_mO_n (60). Ce rapport devait être compris entre 0,2 et 0,4 ce qui correspond à des polyèdres de coordinance tétraédrique également privilégiés chez ZACHARIASEN.

DIETZEL (61) COLE (62) STANWORTH (64) et SMEKAL (63) ont souligné l'importance de la covalence de la liaison M-O lors de la formation du verre d'oxyde M_mO_n en choisissant divers paramètres pour en rendre compte de manière quantitative.

Une autre approche de l'état de la liaison M-O est fournie par SUN (65) puis complétée par RAWSON (66) ; l'idée initiale de SUN est que, pour qu'un liquide d'oxydes puisse conduire à un verre par trempe thermique, il faut que dans le liquide les atomes soient déjà arrangés en entités polymérisées avec des liaisons suffisamment solides pour empêcher tout réarrangement atomique

vers une structure cristalline (ce réarrangement étant encore plus difficile si la structure est caractérisée par une basse dimensionalité (67)). SUN choisit pour évaluer la "solidité" de la liaison M-O la force de liaison F qu'il calcule par :

$$F_1 = \frac{E_d}{N_c} = \frac{1/m \Delta H_f^\circ (M_m O_n, cr.) - \Delta H_f^\circ (M, g.) - n/m \Delta H_f^\circ (O, g.)}{N_c}$$

où E_d est l'énergie de dissociation de l'oxyde $M_m O_n$, mise en jeu pour transformer le cristal $M_m O_n$ en un gaz d'atomes M et O et N_c la coordinance de M dans $M_m O_n$ cristallisé. Le tableau 6a donne la répartition en formateurs ($F_1 \geq 80 \text{ kcal/mol.}$) modificateurs ($F_1 \leq 60 \text{ kcal/mol.}$) et intermédiaires ($60 \leq F_1 \leq 80$) obtenue par SUN pour les oxydes.

RAWSON modifia cette classification en divisant le facteur F_1 par T_f , température de fusion de $M_m O_n$, pour tenir compte du fait qu'un oxyde vitrifiera d'autant plus facilement que l'énergie thermique à éliminer par la trempe sera faible, limitant ainsi les possibilités de réarrangement d'atomes par diffusion. De nombreux exemples où l'on voit les domaines vitreux coïncider avec des eutectiques profonds (système $(V_2O_5 - PbO)$ (66)) justifient ce point de vue. Le tableau 6b donne la nouvelle répartition des oxydes grâce au facteur $\frac{F_1}{T_f}$.

Tous les critères de vitrification cités précédemment présentent l'inconvénient de négliger l'aspect cinétique de la formation vitreuse. TURNBULL et COHEN (68) puis UHLMANN (69) l'ont étudié mais les modélisations auxquelles ils aboutissent font appel à des paramètres tels la viscosité, la fréquence et le degré de nucléation, ou la vitesse de trempe qui ne sont pas facilement accessibles expérimentalement. SARJEANT et ROY (70) ont établi sur les mêmes bases un modèle simplifié où ils expriment la vitesse critique de trempe $Q (\text{K.s}^{-1})$, vitesse minimale permettant d'obtenir un verre par trempe du liquide, par :

$$Q = \frac{2 \cdot 10^{-6} k \cdot T_f^2}{a^3 \cdot \eta}$$

$M_m O_n$	SUN (a)	E_d (kcal/mol.)	N_c	$F_1 = \frac{E_d}{N_c}$ (kcal/mol.)	T_f (K)	F_1/T_f (cal/mol.K)	RAWSON (b)	N_c
B_2O_3		356	3	119	733	162	B_2O_3	3
V_2O_5		449	4	112	963	116	As_2O_3	3
P_2O_5		442	4	110	843	130	P_2O_5	4
SiO_2		424	4	106	1973	54	B_2O_3	4
WO_3		582	6	97	1746	56	V_2O_5	4
Al_2O_3		367	4	92	2313	40	Sb_2O_3	3
B_2O_3	FORMATEURS	356	4	89	733	121	FORMA- TEURS MoO_3	6
MoO_3		516	6	86	1068	81	PbO	2
GeO_2	$F_1 \geq 80$	337	4	84	1388	61	GeO_2	4
ZrO_2		485	6	81	2990	27	TeO_2	4
As_2O_3		240	3	80	588	136	WO_3	6
Sb_2O_3		236	3	79	929	85	SiO_2	4
TiO_2		435	6	73	2098	35	CdO	2
PbO		145	2	73	1161	63	Al_2O_3	4
ZnO		144	2	72	2248	32	In_2O_3	6
ThO_2		516	8	64	3323	19	INTER- MEDIAT TiO_2	6
BeO		250	4	63	2800	23	33 SnO_2	6
Al_2O_3	INTERMEDIATRES	367	6	61	2313	26	-RES ZnO	2
TeO_2		244	4	61	1006	61	PbO	4
ZrO_2	$60 \leq F_1 \leq 80$	485	8	61	2990	20	Bi_2O_3	6
CdO		119	2	60	1173	51	ZrO_2	6
Sc_2O_3		362	6	60	-	-	Al_2O_3	6
La_2O_3		406	7	58	2588	22	CdO	4
Y_2O_3		399	8	50	2683	19	BeO	4
SnO_2		278	6	46	1400	33	La_2O_3	7
Ga_2O_3		267	6	45	2013	22	Ga_2O_3	6
In_2O_3		259	6	43	1123	38	ZrO_2	8
ThO_2		516	12	43	3323	13	ThO_2	8
PbO_2		232	6	39	-	-	Y_2O_3	8
MgO		222	6	37	3073	12	Li_2O	4
Li_2O		144	4	36	1973	18	CdO	6
PbO		145	4	36	1161	31	ZnO	4
ZnO	MODIFICATEURS	144	4	36	2248	16	MODI- TEURS BaO	8
Bi_2O_3		208	6	35	1133	31	15 Cs_2O	12
BaO		260	8	33	2196	15	13 ThO_2	12
CaO	$F_1 \leq 60$	257	8	32	2853	11	13 Na_2O	6
SrO		256	8	32	2703	12	MgO	6
CdO		119	4	30	1173	26	SrO	8
Na_2O		120	6	20	1548	13	11 CaO	8
CdO		119	6	20	1173	17		
K_2O		115	9	13	-	-		
Rb_2O		115	10	12	-	-		
HgO		68	6	11	-	-		
Cs_2O		114	12	10	673	15		

Tableau 6 : a - Classification de SUN pour les oxydes (F_1).
b - Classification de RAWSON pour les oxydes (F_1/T_f).

η étant la viscosité du liquide considéré, T_f sa température de fusion, k la constante de BOLTZMANN et a^3 le volume des "molécules" polymérisées dans le liquide. Un verre pourra être obtenu pour une vitesse critique Q modérée donc dans le cas d'un liquide initial à bas point de solidification et fortement polymérisé donc très visqueux.

III - 2 -b- Extension des critères de vitrification aux systèmes non oxygénés.

La plupart des critères de vitrification ont d'abord été établis pour les systèmes oxygénés. Leur transposition directe aux systèmes fluorés ou chalcogénés n'est pas toujours convaincante ; on peut citer comme exemple le cas de BeF_2 , le meilleur formateur fluoré, avec une liaison Be-F à 80 % ionique (selon PAULING), qui devrait l'empêcher de vitrifier d'après le critère de STANWORTH (64). Par ailleurs si les règles de ZACHARIASEN (50) prévoient un verre à base de BeF_2 , elles ne peuvent expliquer l'existence des autres verres fluorés mis en évidence par la suite, notamment ceux à base de ZrF_4 . La répartition en formateurs, intermédiaires et modificateurs doit également être considérée avec prudence. Le cas des critères de SUN et RAWSON semble quant à lui plus favorable : poursuivant l'idée de BALDWIN et MACKENZIE (71) qui ont appliqué le critère de SUN aux fluorures MF_n en les classant par la force F_1 de la liaison M-F calculée par :

$$F_1 = \frac{E_d}{N_c} = \frac{\Delta H_f^\circ (\text{MF}_n, \text{cr.}) - \Delta H_f^\circ (\text{M}, \text{g.}) - n \Delta H_f^\circ (\text{F}, \text{g.})}{N_c}$$

(tableau 7a), nous avons effectué la classification de RAWSON des fluorures en opérant un classement selon F_1/T_f décroissant (tableau 7b). La classification ainsi obtenue justifie bien la découverte des verres fluorés à base de ZrF_4 , ThF_4 , HfF_4 , AlF_3 , CrF_3 , FeF_3 , ScF_3 , GaF_3 , YF_3 cités dans le tableau 3.

MF_n	SUN (a)	E_d (kcal/mol)	N_c	$F_1 = \frac{E_d}{N_c}$ (kcal/mol)	T_f (K)	$\frac{F_1}{T_f}$ (kcal/mol)	RAWSON (b)
TiF ₄		585	6	98	-	-	101
ScF ₃	FORM.	539	6	90	1788	50	97
BeF ₂		357	4	89	1073	83	88
ThF ₄		690	8	86	1300?	66	83
HfF ₄		688	8	86	1300?	66	66
ZrF ₄		681	8	85	873	97	66
AlF ₃		496	6	83	1313	63	63
CrF ₃		431	6	72	1273	57	57
YF ₃		570	8	71	1660	43	52
BF ₃		275	4	69	-	-	50
FeF ₃		408	6	68	1300	52	47
NdF ₃		537	8	67	1683	40	43
InF ₃	INTER.	370	6	62	1443	43	43
YbF ₃		469	8	59	1600	37	43
PbF ₄		350	6	58	-	-	41
MgF ₂		339	6	57	1539	37	40
SbF ₃		340	6	57	565	101	40
SiF ₄		319	6	53	-	-	40
CoF ₂		304	6	51	1473	35	39
GaF ₃		403	8	50	1073	47	37
NiF ₂		297	6	50	1273	39	37
MnF ₂		296	6	49	1129	43	37
CaF ₂		371	8	46	1691	27	35
SrF ₂		369	8	46	1463	31	31
BaF ₂		368	8	46	1626	28	30
SnF ₂		258	6	43	486	88	29
CuF ₂		250	6	42	-	-	29
ZnF ₂		253	6	42	1145	37	28
BiF ₃	MODIF.	324	8	41	1003	41	27
CrF ₂		320	8	40	1373	29	27
LiF		203	6	34	1115	30	26
CuF ₂		250	8	31	-	-	24
PbF ₂		245	8	31	1128	27	21
NaF		182	6	30	1266	24	
KF		176	6	29	1132	26	
CdF ₂		233	8	29	1373	21	
CsF		166	6	28	955	29	
AgF		167	6	28	708	40	
TlF		141	6	24	600	40	
HgF ₂		178	8	22	-	-	
							SbF ₃
							ZrF ₄
							SnF ₂
							BeF ₂
							ThF ₄
							HfF ₄
							AlF ₃
							CrF ₃
							FeF ₃
							ScF ₃
							GaF ₃
							YF ₃
							InF ₃
							MnF ₃
							BiF ₃
							NdF ₃
							AgF
							TlF
							NiF ₂
							YbF ₃
							MgF ₂
							ZnF ₂
							CoF ₂
							SrF ₂
							LiF
							CrF ₂
							CsF
							BaF ₂
							CaF ₂
							PbF ₂
							KF
							NaF
							CdF ₂

Tableau 7 : a - Classification de SUN pour les fluorures (F_1).
 b - Classification de RAWSON pour les fluorures ($\frac{F_1}{T_f}$).

Parmi les critères de vitrification que l'on peut également étendre aux fluorures, figure celui de PINCUS (72) qui suggère que les cations formateurs doivent posséder un potentiel ionique $\frac{Z}{R_c}$ élevé (Z étant la valence de cation, R_c son rayon ionique). Cette idée a récemment été reprise pour les fluorures par POULAIN (37). Le tableau 8 montre le classement en $\frac{Z}{R_c}$ décroissant des fluorures ; nous avons effectué le calcul de $\frac{Z}{R_c}$ en choisissant pour les valeurs des rayons cationiques R_c celles proposées par SHANNON et PREWIT (73). Il est alors clair que les fluorures caractérisés par les valeurs les plus élevées de $\frac{Z}{R_c}$ donnent déjà presque tous, naissance à des verres (voir tableau 3).

III - 3 - Nos choix.

L'intersection des contraintes chimiques et physiques que nous venons de détailler, restreint donc assez nettement le nombre de possibilités de nouvelles compositions vitreuses transparentes dans l'infrarouge. Notre choix s'est porté sur deux d'entre elles.

III - 3 -a- Le trifluorure d'indium InF_3 .

InF_3 apparaît bien placé dans les classements de RAWSON (tableau 7b) et en $\frac{Z}{R_c}$ (tableau 8) juste en dessous des "formateurs" de verres fluorés connus (BeF_2 , ZrF_4 , HfF_4 , ThF_4 , AlF_3 , CrF_3 , FeF_3 , ScF_3 , GaF_3 , YF_3 , UF_4 (74)).

Si l'on excepte Th^{4+} et U^{4+} nous remarquons que In^{3+} présente la masse atomique (114,82g) la plus élevée de tous ces cations, ce qui est favorable pour l'absorption multiphonon.

Aucun verre fluoré à base de InF_3 n'a été mis en évidence à ce jour. Seuls ont été étudiés les verres à base de AlF_3 (75) et GaF_3 (33) formés avec les cations Al^{3+} et Ga^{3+} issus comme In^{3+} de la colonne IIIA du tableau périodique, mais de masse atomique plus faible.

Un verre fluoré à base de InF_3 était donc logiquement envisageable. En outre, on pouvait prévoir en cas de succès, une transparence élevée dans l'infrarouge.

MF_n	R_c (Å)	Z/R_c (Å ⁻¹)
BeF ₂	0,41	4,88
AlF ₃	0,67	4,48
HfF ₄	0,97	4,12
ZrF ₄	0,98	4,08
CrF ₃	0,75	4,00
GaF ₃	0,76	3,95
FeF ₃	0,79	3,80
UF ₄	1,14	3,51
ScF ₃	0,87	3,45
ThF ₄	1,20	3,33
SbF ₃	0,91	3,30
InF ₃	0,93	3,23
YbF ₃	1,12	2,68
YF ₃	1,15	2,61
BiF ₃	1,16	2,59
GdF ₃	1,20	2,50
NiF ₂	0,84	2,38
NdF ₃	1,26	2,38
MgF ₂	0,86	2,33
CoF ₂	0,87	2,30
CuF ₂	0,87	2,30
ZnF ₂	0,88	2,27
LaF ₃	1,32	2,27
MnF ₂	0,96	2,08
CdF ₂	1,09	1,83
CaF ₂	1,14	1,75
HgF ₂	1,16	1,72
SrF ₂	1,30	1,54
SnF ₂	1,36	1,47
PbF ₂	1,45	1,38
BaF ₂	1,50	1,33
LiF	0,88	1,14
NaF	1,16	0,86
AgF	1,29	0,79
KF	1,52	0,66
RbF	1,63	0,61
TlF	1,64	0,61
CsF	1,84	0,54

Tableau 8 : Rayons ioniques et potentiels ioniques des cations dans les fluorures.

Les résultats de nos recherches sur de tels matériaux seront exposés dans le chapitre II de ce mémoire.

III - 3 -b- Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3

- Sb_2O_3 peut être considéré comme un formateur de verre bien que ce caractère tende à s'atténuer avec la covalence de la liaison M - O lorsque l'on décrit la séquence $P_2O_5 - As_2O_3 - Sb_2O_3 - Bi_2O_3$ des oxydes des éléments VIA.

- Parmi les cations formateurs Sb^{3+} est, avec une masse atomique de 121,75g, un des plus lourds avec Te^{4+} (127,60g).

- Sb_2O_3 a déjà été introduit dans certaines compositions vitreuses soit comme additif à des verres d'oxydes pour améliorer leur transparence dans l'infrarouge (76) soit comme formateur principal dans des verres du type $(Sb_2O_3 - M_m O_n)$ (77, 78, 19). Le cas de Sb_2O_3 vitreux est lui même plus délicat puisque HASEGAWA et al. (77) et CODY (79, 80) prétendent sa préparation impossible alors que BEDNARIK et al. (81) ou MILLER (79) en présentent des études détaillées.

- Toutefois, comme nous l'avons montré en II-2-b et dans le tableau 3, aucun verre purement oxygéné n'est et ne pourra être transparent au delà de 7 μm . En se basant sur le formateur Sb_2O_3 nous avons alors essayé de reculer cette limite en ajoutant à Sb_2O_3 non pas d'autres oxydes mais des halogénures espérant ainsi modifier, par un environnement mixte oxygène-halogène, la nature de la liaison chimique Sb-O, aboutissant ainsi à un compromis entre les verres d'oxydes et les verres purement halogénés dont nous avons cités les inconvénients majeurs. Nous avons ainsi abouti à une nouvelle classe de verres de formule générique $((1-x)Sb_2O_3 - xR_m X_n)$ (x étant la fraction molaire et X : F, Cl, Br ou I) issus de la réaction de divers halogénures $R_m X_n$ sur l'oxyde Sb_2O_3 et dont le chapitre III de ce mémoire présente l'étude.

CHAPITRE II

DE NOUVEAUX VERRES FLUORES A BASE DE FLUORURE D'INDIUM

Les considérations exposées dans le chapitre I ont attiré notre attention sur le trifluorure d'indium comme possible générateur de verre fluoré. Nous avons effectivement obtenu des verres essentiellement composés de InF_3 comme formateur ; ce chapitre en expose la préparation, les caractéristiques thermiques et optiques ainsi qu'une approche structurale basée sur l'étude par diffraction X de la recristallisation.

I - PREPARATION DES VERRES.

I - 1 - Mode opératoire.

Les fluorures d'indium, d'yttrium, d'ytterbium et d'uranium ont été fabriqués au laboratoire par fluoration des oxydes correspondants fournis par MERCK. Les fluorures de baryum, de calcium et de plomb étaient des produits commerciaux PROLABO-NORMAPUR.

Après dégazage, les différents mélanges de fluorures ont été placés dans des tubes d'or scellés, puis portés à fusion pendant 15 minutes à des températures comprises entre 750°C et 900°C . Les tubes ont ensuite été trempés à l'eau.

Les échantillons de verre utilisés pour l'étude optique ont quant à eux été préparés par fusion des constituants dans un creuset de carbone "vitreux", sous atmosphère neutre d'azote, puis par coulée sur une plaque de laiton et laminage par une seconde pièce de laiton afin d'assurer une trempe énergétique.

L'état amorphe des phases obtenues est confirmé dans tous les cas par diffusion des rayons X sur poudre.

I - 2 - Détermination du domaine vitreux.

Nous avons déterminé le domaine vitreux dans le cas particulier du système ternaire (InF_3 - BaF_2 - YF_3) en procédant en tubes d'or scellés. Il est présenté sur la figure 3. Il tangente l'axe (InF_3 - BaF_2) en un point correspondant au rapport molaire $\frac{\text{InF}_3}{\text{BaF}_2} \approx \frac{11}{9}$, composition pour laquelle se forme effectivement un verre.

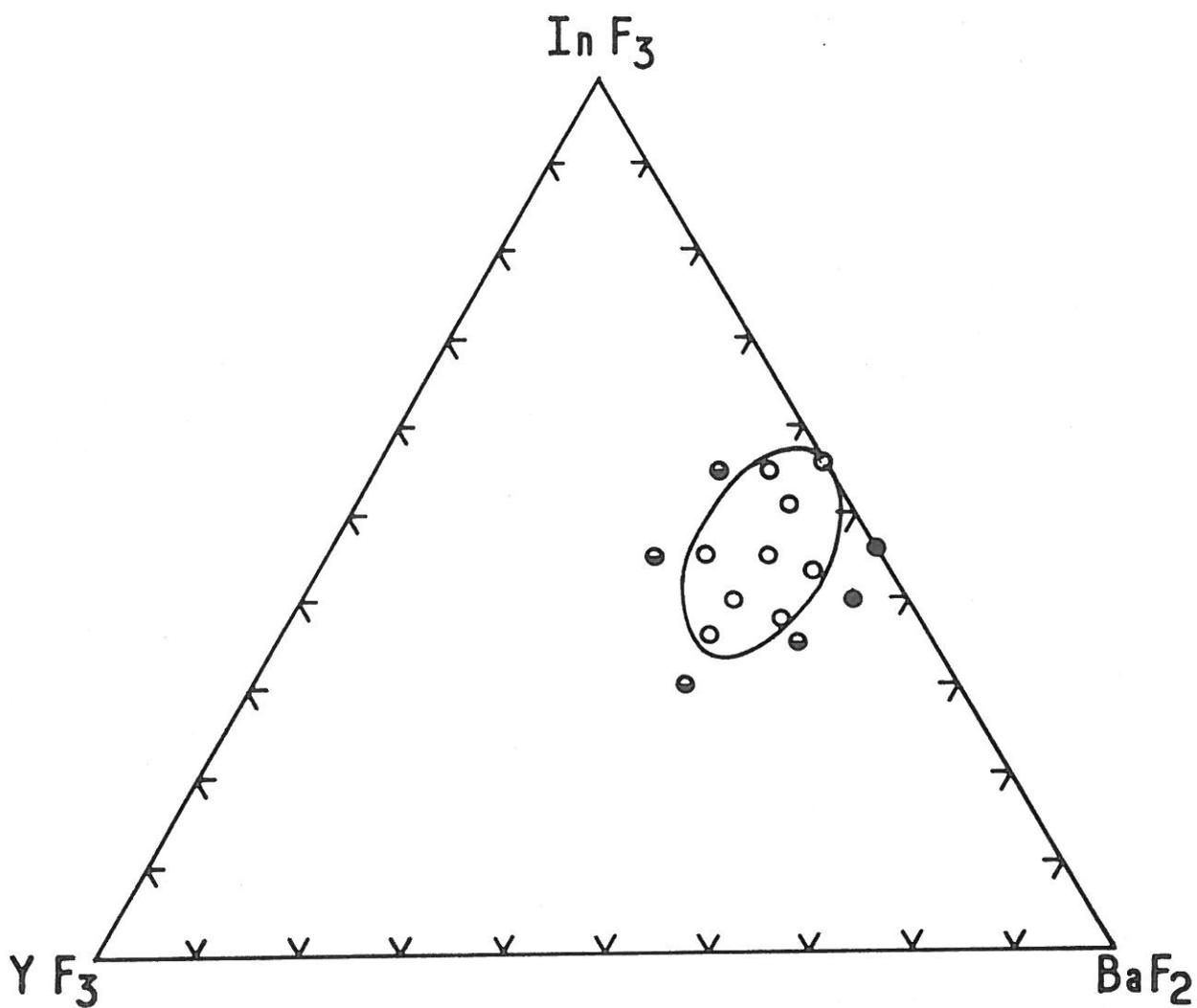


Figure 3 : Domaine vitreux dans le diagramme ternaire (InF_3 - BaF_2 - YF_3).
(○ verre, ● vitrocéramique, ● phase cristallisée).

Par substitution dans le ternaire précédent de YF_3 par YbF_3 ou UF_4 nous obtenons également des matériaux vitreux (tableau 9, échantillons n°1 et 2). De même les fluorures de calcium, de plomb et d'uranium peuvent remplacer YF_3 ou s'y ajouter (tableau 9, échantillons n° 4 à 8).

II - PROPRIETES CARACTERISTIQUES.

II - 1 - Caractéristiques thermiques.

Les températures de transition vitreuses T_g et de recristallisation T_c ont été mesurées par analyse thermique différentielle (ATD) avec une vitesse de chauffage de $5^\circ C/mn$. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 9 avec la différence ($T_c - T_g$) qui lorsqu'elle est supérieure à $60^\circ C$ traduit une bonne stabilité du verre et donc la possibilité de fabriquer des pièces relativement massives.

II - 2 - Propriétés optiques.

II - 2 -a- Indice de réfraction.

Les mesures directes de l'indice de réfraction sur nos échantillons étaient délicates compte tenu de leurs faibles dimensions. Toutefois en utilisant la formule empirique de SUN (82) qui permet de calculer l'indice de réfraction d'un verre fluoré à partir de sa composition molaire, on peut prévoir pour nos verres des indices compris entre 1,58 et 1,66.

II - 2 -b- Transmission infrarouge.

La transparence IR des verres à InF_3 a été caractérisée à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 237 entre $2,5 \mu m$ et $16 \mu m$. La figure 4 montre en (b) et (c) les spectres obtenus respectivement pour les verres ($0,40 InF_3 - 0,43 BaF_2 - 0,17 YF_3$) et ($0,40 InF_3 - 0,32 BaF_2 - 0,17 YF_3 - 0,11 PbF_2$) sur des lames polies d'une épaisseur de 2 mm et après déduction des pertes par réflexion.

	InF ₃	BaF ₂	YF ₃	YbF ₃	CaF ₂	PbF ₂	UF ₄	T _g (°C)	T _c (°C)	T _c -T _g (°C)
1	40	43	17	-	-	-	-	332	400	68
2	41	43	-	16	-	-	-	328	388	60
3	40	44	-	-	-	-	16	307	377	70
4	40	23	-	-	21	-	16	298	357	59
5	40	38	-	-	-	6	16	294	372	78
6	40	33	-	-	-	11	16	275	356	81
7	40	27	-	-	-	17	16	260	326	66
8	40	32	17	-	-	11	-	304	372	68

Tableau 9 : Compositions molaires et températures caractéristiques de quelques échantillons vitreux à base de InF₃ (T_g = température de transition vitreuse et T_c = température de recristallisation).

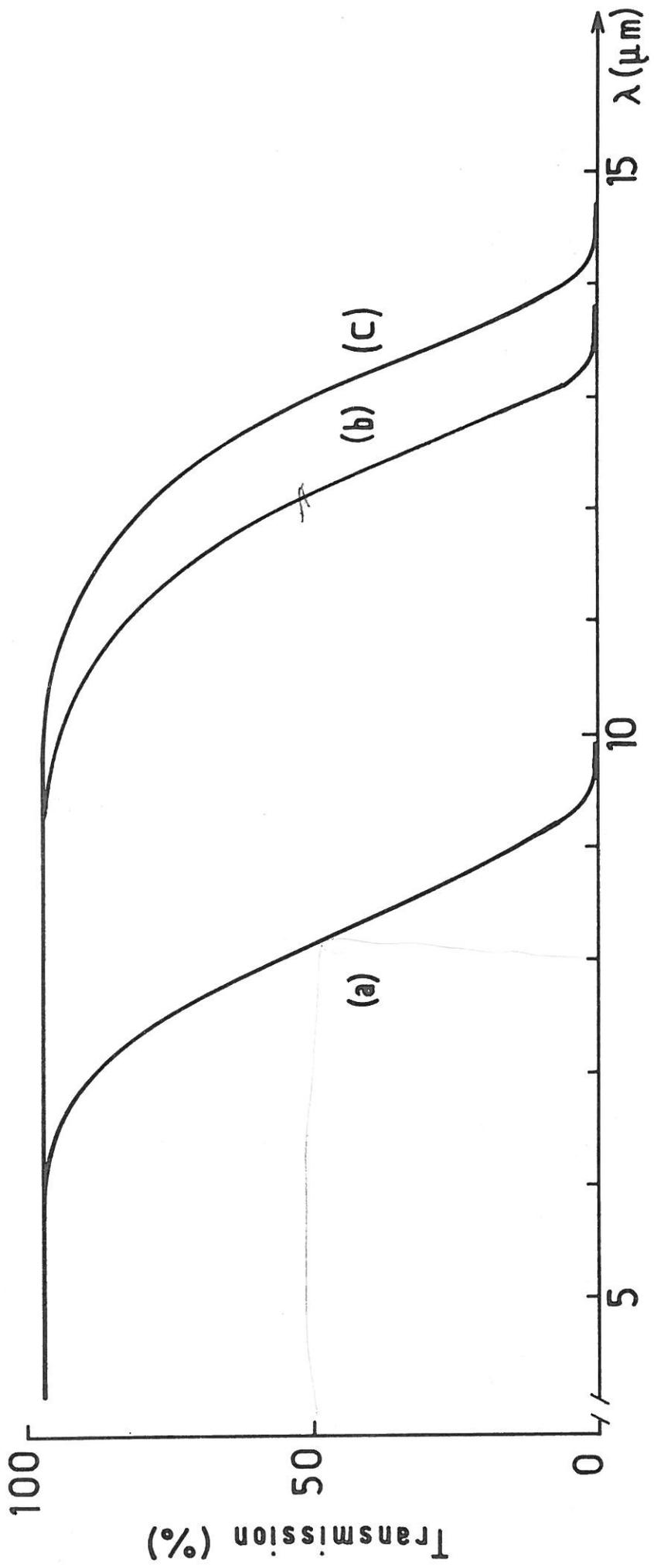


Figure 4 : Spectres de transmission dans l'IR pour les verres

- a) - (0.40 AlF₃ - 0.40 CaF₂ - 0.20 BaF₂)
- b) - (0.40 InF₃ - 0.43 BaF₂ - 0.17 YF₃)
- c) - (0.40 InF₃ - 0.32 BaF₂ - 0.17 YF₃ - 0.11 PbF₂)

(l'épaisseur des échantillons est de 2 mm).

A titre de comparaison, nous avons porté en (a) le spectre obtenu dans les mêmes conditions pour le verre ($0,40\text{AlF}_3 - 0,40\text{CaF}_2 - 0,20\text{BaF}_2$). L'effet de masse entre Al (26,98g) et In (114,82g) sur l'absorption multiphonon, responsable de la coupure de transmission dans l'infrarouge, est alors évident; les verres à l'indium étant transparents jusqu'à 10-11 μm alors que le verre à l'aluminium absorbe le rayonnement dès 6,5 μm .

III - APPROCHE STRUCTURALE PAR RECRISTALLISATION.

III - 1 - Principe.

Le principe de la méthode est de provoquer par recuit une cristallisation dans le verre ; les phases cristallisées alors obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X, leur étude cristallographique permettant d'approcher l'ordre local dans le verre si l'on fait l'hypothèse que les polyèdres de coordination des différents cations sont conservés lors de la recristallisation.

Dans notre cas, la présence d'un verre dans le binaire ($\text{InF}_3 - \text{BaF}_2$), donc de composition simple, a facilité une telle étude.

III - 2 - Procédure expérimentale.

Nous avons choisi le verre ($0,55\text{InF}_3 - 0,45 \text{BaF}_2$) dont les températures caractéristiques sont $T_g = 286^\circ\text{C}$ et $T_c = 328^\circ\text{C}$. Les échantillons vitreux ont été finement broyés, placés dans des tubes d'or puis recristallisés par chauffage à 320°C , 340°C ou 430°C dans un four tubulaire durant 12 heures. Les produits ainsi obtenus ont été identifiés par leurs spectres de diffraction X réalisés sur poudre à la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

III - 3 - Résultats et discussion.

Les diffractogrammes X des trois produits de recristallisation du verre initial ainsi que d'une vitrocéramique de composition voisine sont rassemblés sur la figure 5.

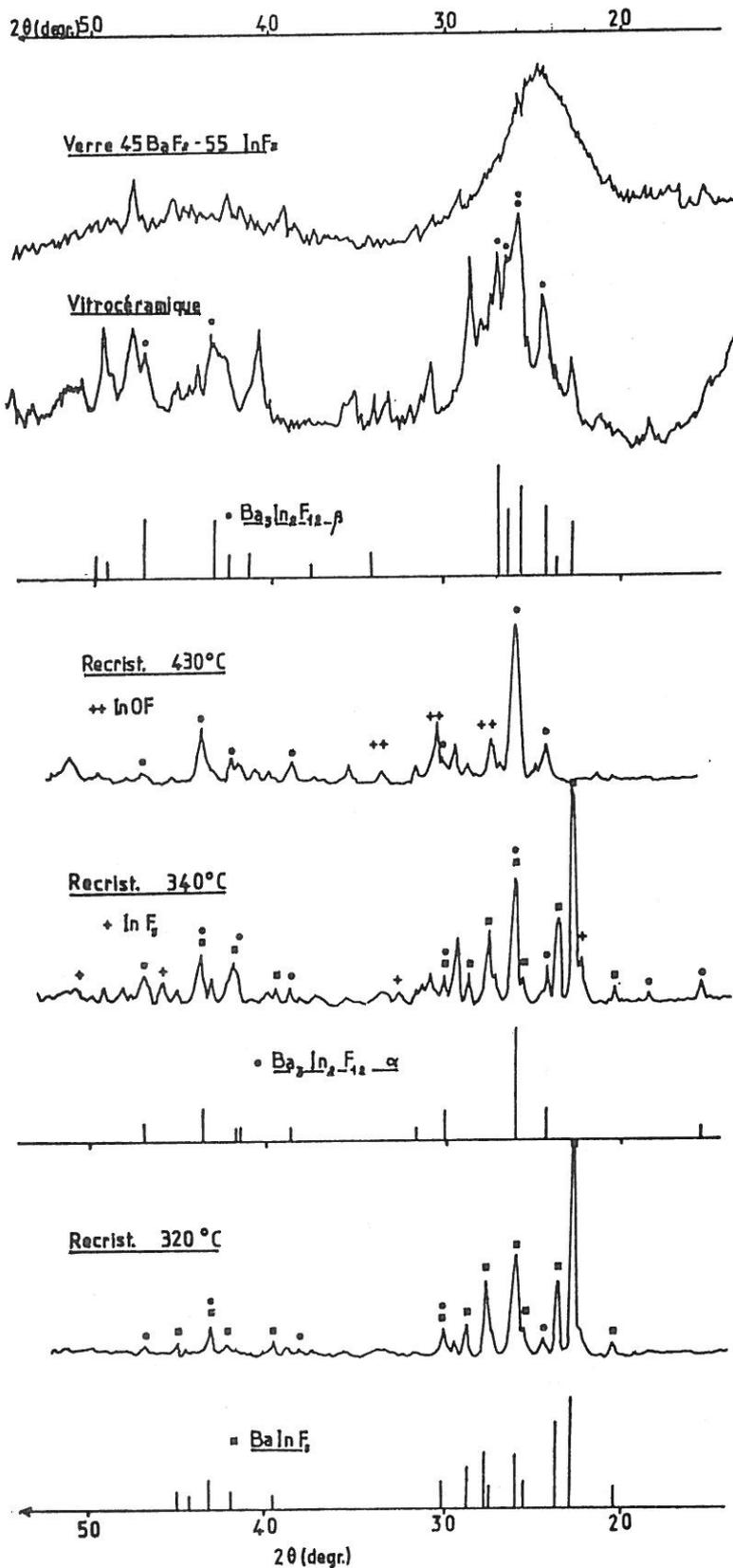


Figure 5 - Diffractogrammes X (CuKα) du verre initial (0,55InF₃-0,45BaF₂), des différents produits de recristallisation et des phases de référence (83).

Ils y sont comparés à ceux des phases BaInF_5 , $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}^\alpha$ et β (83).

Pour l'échantillon recristallisé à 320°C le diffractogramme du produit de recristallisation montre la présence des phases BaInF_5 et $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}^\alpha$. Pour les températures plus élevées (340°C , 430°C) BaInF_5 devient minoritaire par rapport à $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}^\alpha$ avec apparition de InF_3 qui s'hydrolyse en InOF .

Le diffractogramme de la céramique montre la présence des phases $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}^\alpha$ et β alors que l'anneau de diffraction correspondant au spectre du verre, situé à $2\theta \approx 25^\circ$, semble coïncider avec les raies d'intensité maximum de BaInF_5 .

On peut donc penser que dans le verre ($0,55\text{InF}_3-0,45\text{BaF}_2$) l'ordre local correspond à la structure de BaInF_5 isotype de SrFeF_5 lui même constitué de chaînes hélicoïdales d'octaèdres $(\text{FeF}_6)^{-3}$ parallèles entre elles et séparées par les cations Sr^{2+} (figure 6). A la recristallisation, ces chaînes tendent à se rompre pour aboutir à la structure $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$ isotype de $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ constitué d'octaèdres alors isolés (figure 7).

IV - CONCLUSIONS

Nous avons mis en évidence les premiers verres fluorés à base de InF_3 ; leur caractéristique essentielle est leur très large domaine de transparence optique s'étendant du visible jusqu'à $13 \mu\text{m}$ (à 50% de transmission pour une épaisseur de 2mm). Cette valeur, la plus élevée de tous les verres fluorés mis en évidence à ce jour (voir tableau 3), semble correspondre à une optimisation du facteur $(\frac{\mu}{F})^{1/2}$ (qui définit la longueur d'onde d'absorption multiphonon (chapitre I, III-1-c) sur l'ensemble des fluorures formateurs de verre. On peut également noter que InF_3 est, dans le classement des fluorures en $\frac{Z}{R}$, (tableau 8), le formateur de verre fluoré dont le facteur $\frac{Z}{R_c}$ est le plus faible si l'on excepte le cas assez particulier des verres à CdF_2 (38).

Toutefois des études plus approfondies, notamment des tentatives de fibrage et mesures d'atténuation à $10,6 \mu\text{m}$, sur ce type de verres ne pourront être effectuées qu'après la mise au point d'une enceinte d'élaboration à l'abri de l'air permettant d'en optimiser la synthèse encore aléatoire avec la méthode décrite ici. Ce projet est en cours de réalisation au laboratoire.

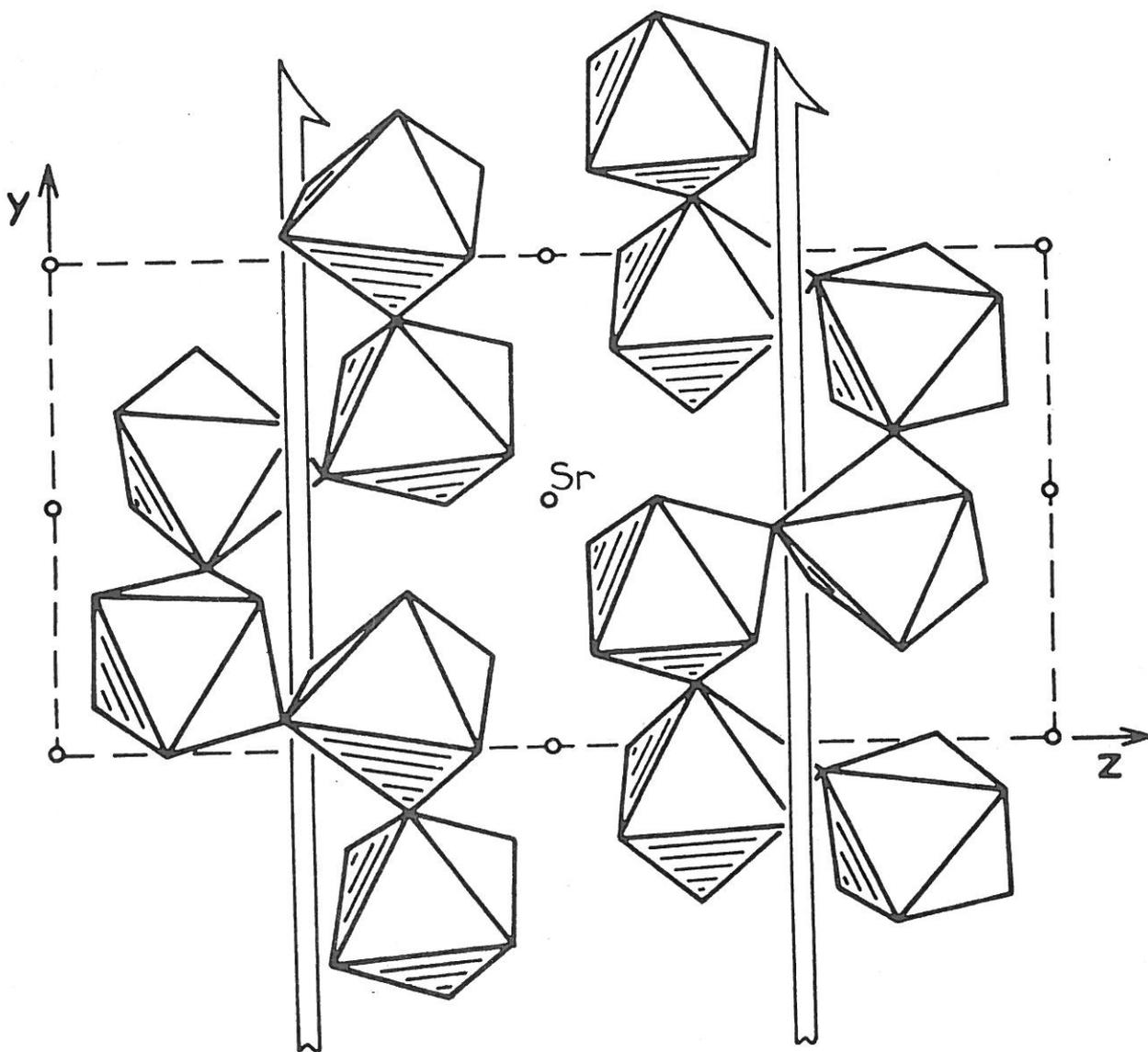


Figure 6 - Structure de SrFeF₅ (84).

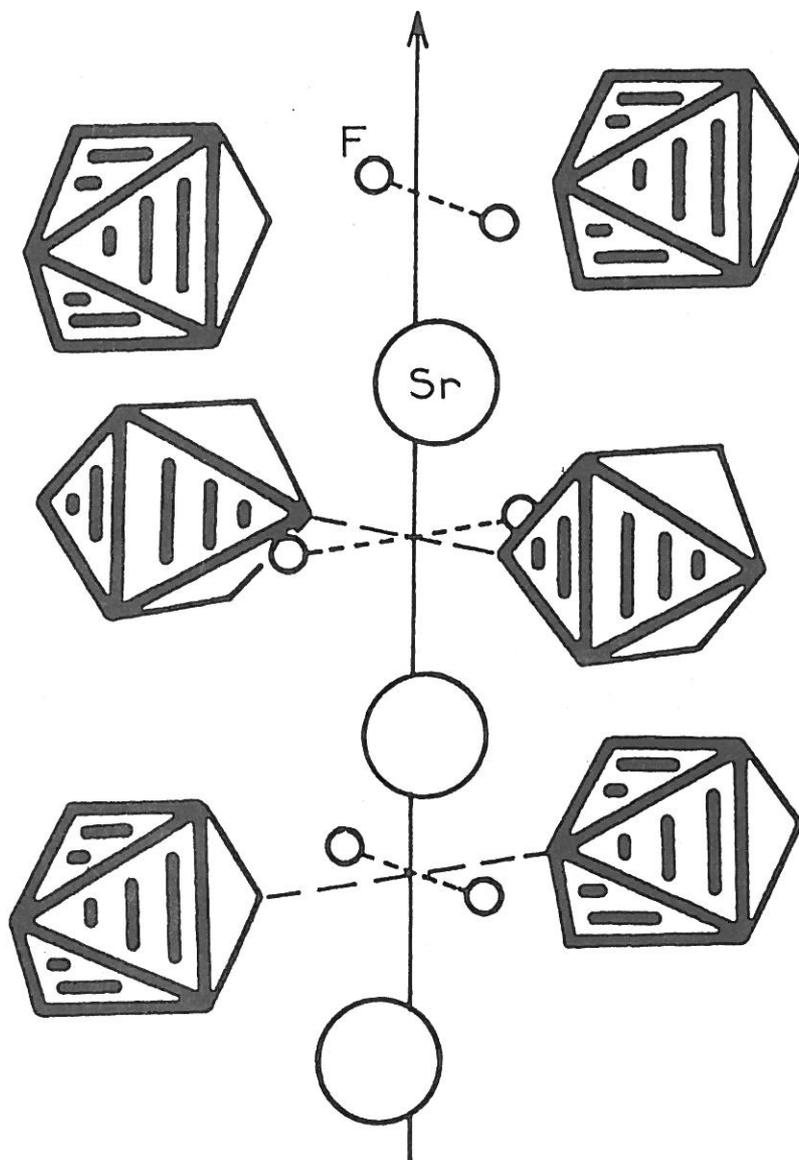


Figure 7 - Structure de $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ (84).

CHAPITRE III

DE NOUVEAUX VERRES OXYHALOGENES A BASE D'ANTIMOINE.

Dans le chapitre I nous avons montré l'intérêt que pouvait présenter l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 dans les nouvelles compositions vitreuses transparentes au rayonnement infrarouge. Ce troisième chapitre présente, dans un premier temps, la synthèse de l'ensemble des verres ($Sb_2O_3-R_mX_n$) que nous avons pu obtenir par réaction de l'halogénure R_mX_n (R étant le cation, X étant F, Cl, Br ou I) sur Sb_2O_3 . Les caractéristiques thermiques, mécaniques et optiques de ces nouveaux verres ont ensuite été étudiées par les techniques habituelles, précisant ainsi leurs différentes possibilités d'application en optique infrarouge. Puis des études magnétiques menées sur les compositions adéquates et une investigation par diffusion RAMAN nous ont permis d'avancer une hypothèse structurale.

I - PREPARATION DES VERRES.

I - 1 - Mode opératoire.

L'oxyde d'antimoine est un produit ALPHA-VENTRON d'une pureté de 99,8 %. Sa température de fusion est de $656^\circ C$. Les divers halogénures ont été fournis par MERCK et PROLABO avec des puretés au moins supérieures à 99,8 %.

L'oxyde d'antimoine et l'halogénure R_mX_n , broyés intimement dans les proportions voulues, sont placés dans un creuset couvert d'alumine ou de carbone "vitreux". Ce creuset est porté rapidement à une température comprise entre $1000^\circ C$ et $1200^\circ C$. Le mélange est totalement fondu après cinq minutes. Le bain est ensuite homogénéisé pendant deux ou trois minutes, ce temps doit rester limité en raison de la tendance à la vaporisation de Sb_2O_3 (sa pression de vapeur saturante est de 100 mm de mercure à $957^\circ C$ (85)).

Trois processus de trempe ont été utilisés ; ils correspondent à des vitesses de refroidissement de plus en plus faibles.

(i) Le bain est coulé sur une plaque de laiton à $25^\circ C$ puis immédiatement laminé par un marteau de laiton. Le verre obtenu se présente sous l'aspect d'écaillés dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,5mm.

(ii) Le bain est coulé sur une plaque de laiton de 25°C. Le verre se solidifie en une lame d'environ 2mm d'épaisseur et d'une grande fragilité mécanique.

(iii) Le bain est coulé dans un moule préchauffé à ($T_g - 100^\circ\text{C}$), si T_g est la température de transition vitreuse du verre considéré. On procède ensuite à un cycle de recuit : le verre est porté à la température T_g pendant 12 heures puis refroidi lentement ($1^\circ\text{C}/\text{mm}$) jusqu'à 25°C. On obtient ainsi des pièces de verre, d'une bonne solidité, dont le volume peut atteindre 50 cm³ dans les cas favorables et qui peuvent être taillées puis polies selon les techniques verrières habituelles.

I - 2 - Compositions et domaines vitreux.

Les phases cristallisées ou amorphes ainsi obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X à la longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$. L'état amorphe est caractérisé, pour $10 \leq 2\theta \leq 60$, par un spectre diffus à un seul halo centré sur $2\theta \approx 28^\circ$ soit $d = 1,64\text{\AA}$.

D'autre part la composition chimique des verres obtenus est contrôlée par des analyses chimiques effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS. Les écarts aux compositions initiales, dus à des pertes en Sb_2O_3 et en halogène, n'ont jamais excédé 5 % en moles dans le cas de coulées suffisamment importantes (de l'ordre de 20g).

I - 2 - a- Résultats en fonction de l'halogénure R_mX_n .

En suivant le processus (i) nous avons procédé à de nombreux essais dans les systèmes ($\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{X}_n$) en changeant l'halogène R_mX_n . L'ensemble des résultats ainsi obtenus, qui a fait l'objet d'un brevet (86), est présenté dans le tableau 10 où sont séparés les halogénures R_mX_n qui donnent des phases vitreuses dans le système binaire ($\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{X}_n$) et ceux qui n'en donnent pas. Le cas particulier de la formation vitreuse dans le système ($\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SbF}_3$) a fait l'objet d'une étude spécifique à l'aide d'un dispositif d'hypertrempe à rouleaux (86).

$R X_m X_n$	Halogénures alcalins	Halogénures alcalinoterreux	Halogénures de métaux de transition	Autres halogénures
Existence d'un domaine vitreux dans le système $(Sb_2O_3 - R_m X_n)$.	LiF, LiCl, LiI NaF, NaCl, NaBr KF, KCl, KBr, KI RbCl	SrCl ₂ , BaCl ₂	MnF ₂ , MnCl ₂ , MnBr ₂	SbF ₃ , SbCl ₃ PbF ₂ , PbCl ₂ , PbBr ₂ , PbI ₂ ZnF ₂ , ZnCl ₂ CdCl ₂
Pas de formation vitreuse dans le système $(Sb_2O_3 - R_m X_n)$.		MgF ₂ , MgCl ₂ CaF ₂ , CaCl ₂ SrF ₂ , BaF ₂	NiF ₂ CrCl ₃ , NiCl ₃ , CuCl ₂	CdF ₂ SnCl ₂ , BiCl ₃ AlF ₃ , YF ₃ TlCl, TlBr, TlI

Tableau 10 : La formation de verres dans les systèmes binaires
($Sb_2O_3 - R_m X_n$).

I - 2 -b- Détermination des domaines vitreux dans les systèmes binaires.

Parmi les nombreuses compositions de verre mises en évidence, les domaines vitreux ont été déterminés pour celles présentant la meilleure stabilité. Pour un système binaire ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$), le domaine vitreux est déterminé par l'examen des diffractogrammes X des produits de trempe obtenus par le processus (ii) pour la composition $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}x\text{R}_m\text{X}_n)$, la fraction molaire x variant de 0 à 1.

La figure 8 présente, à titre d'exemple, les spectres X des produits obtenus en décrivant tout le système ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$); le domaine vitreux s'étend, dans ce cas, de $x = 0,15$ à $x = 0,50$. Pour les valeurs de x inférieures à 0,15, on note la présence des raies de diffraction de la valentinite, variété haute température de Sb_2O_3 constituée de doubles chaînes de pyramides à base triangulaire (SbO_3) (88) et pour les valeurs $x > 0,50$, on constate la présence de PbCl_2 cristallisé.

La figure 9 montre un comportement analogue dans le système ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbBr}_2$) avec un domaine vitreux correspondant à l'intervalle $0,05 \leq x \leq 0,60$.

Le tableau 11 présente l'ensemble des déterminations de domaines vitreux ainsi effectuées dans les systèmes binaires ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$).

I - 2 -c- Extension à des systèmes plus complexes.

Le grand nombre de verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$) offre de multiples possibilités d'extension de cette famille de verres en ajoutant à Sb_2O_3 des mélanges d'halogénures. Deux exemples de domaines vitreux dans les ternaires ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnCl}_2\text{-PbCl}_2$) et ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnCl}_2\text{-SrCl}_2$) sont donnés sur la figure 10 grâce aux travaux effectués dans les laboratoires de SAINT-GOBAIN RECHERCHE par J.F. COTTRANT.

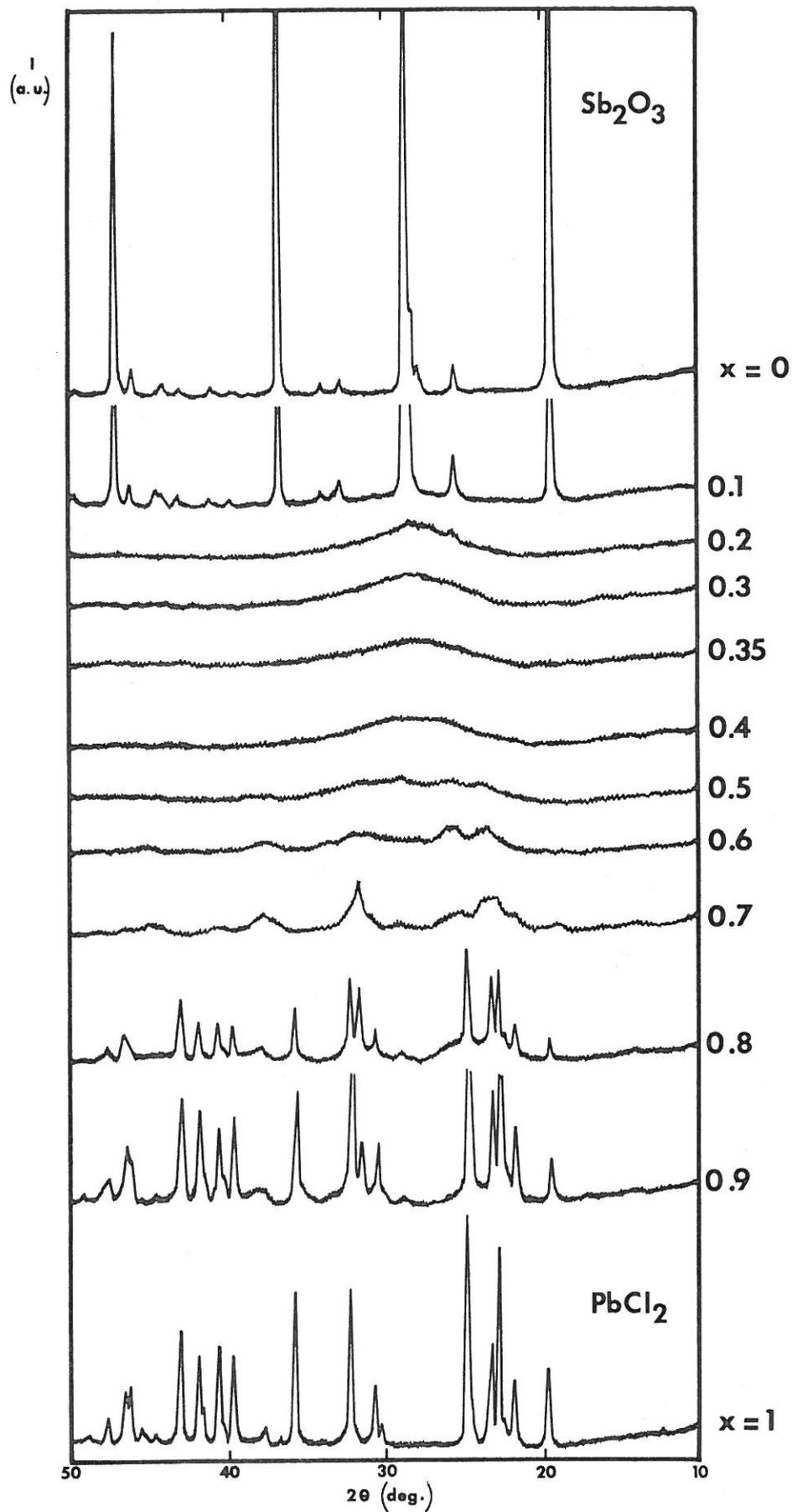


Figure 8 : Diffractogrammes X ($\text{CuK}\alpha$) des produits de trempe obtenus pour les compositions $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbCl}_2)$, $0 \leq x \leq 1$.

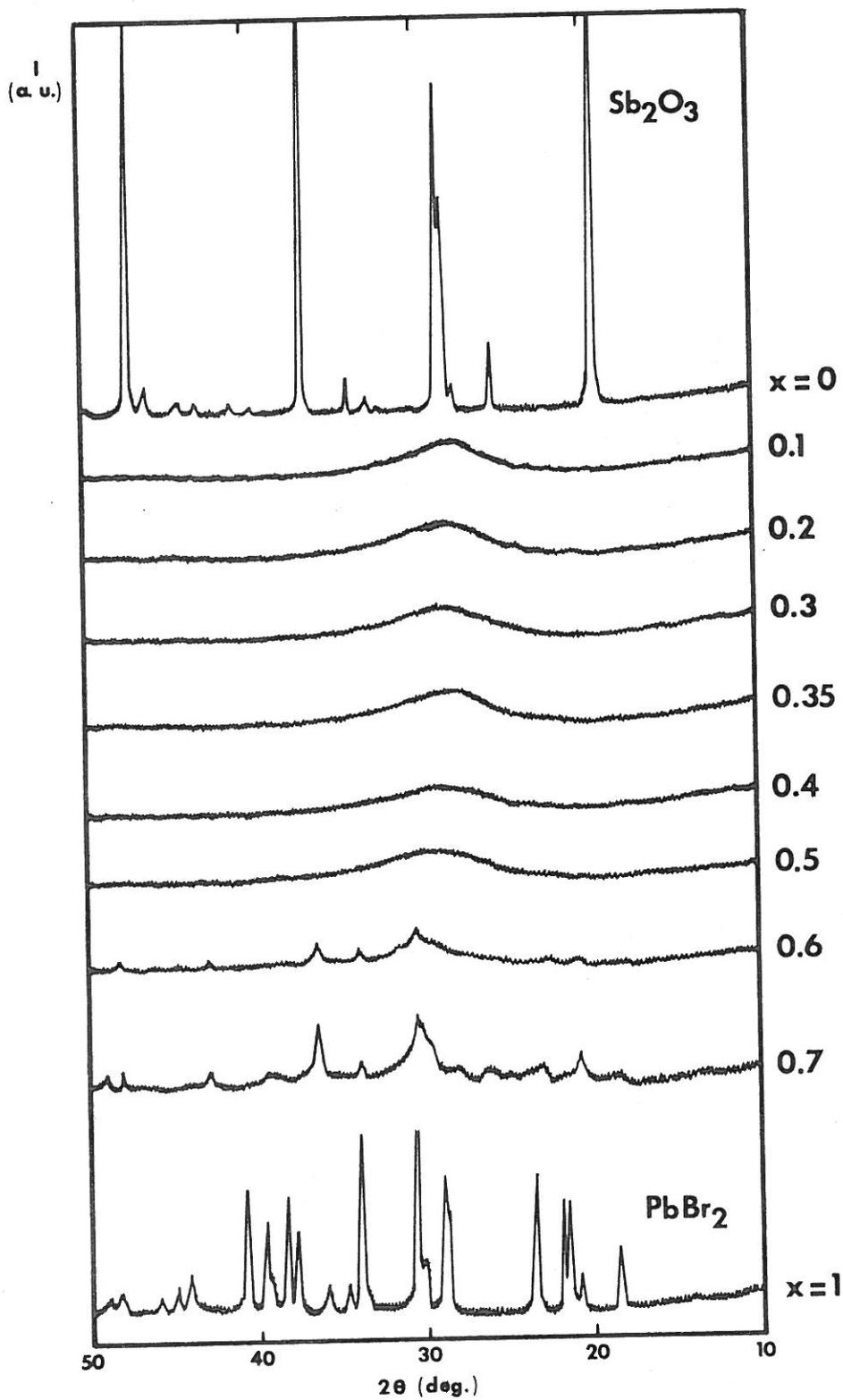


Figure 9 : Diffractogrammes X(CuK α) des produits de trempe obtenus pour les compositions $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbBr}_2)$, $0 \leq x \leq 1$.

Système $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{R}_m\text{X}_n)$	Limites du domaine vitreux
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{PbCl}_2$	$0,15 \leq x \leq 0,50$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{PbBr}_2$	$0,05 \leq x \leq 0,60$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{PbI}_2$	$0,15 \leq x \leq 0,45$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{MnF}_2$	$0,15 \leq x \leq 0,35$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{MnCl}_2$	$0,05 \leq x \leq 0,60$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{MnBr}_2$	$0,05 \leq x \leq 0,60$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{KF}$	$0,20 \leq x \leq 0,40$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{LiCl}$	$0,20 \leq x \leq 0,60$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ZnF}_2$	$0,20 \leq x \leq 0,40$
$(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{SrCl}_2$	$0,20 \leq x \leq 0,35$

Tableau 11 : Limites du domaine vitreux dans les différents systèmes $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{R}_m\text{X}_n)$, pour les conditions de trempe (ii).

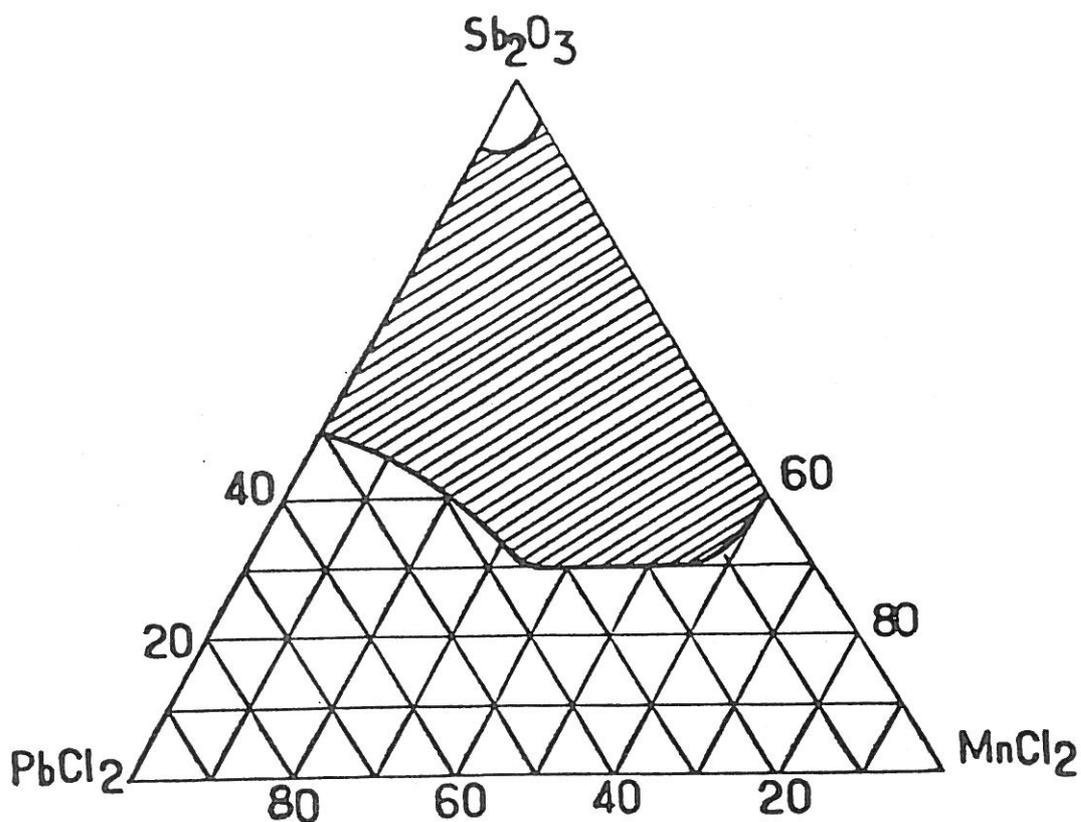
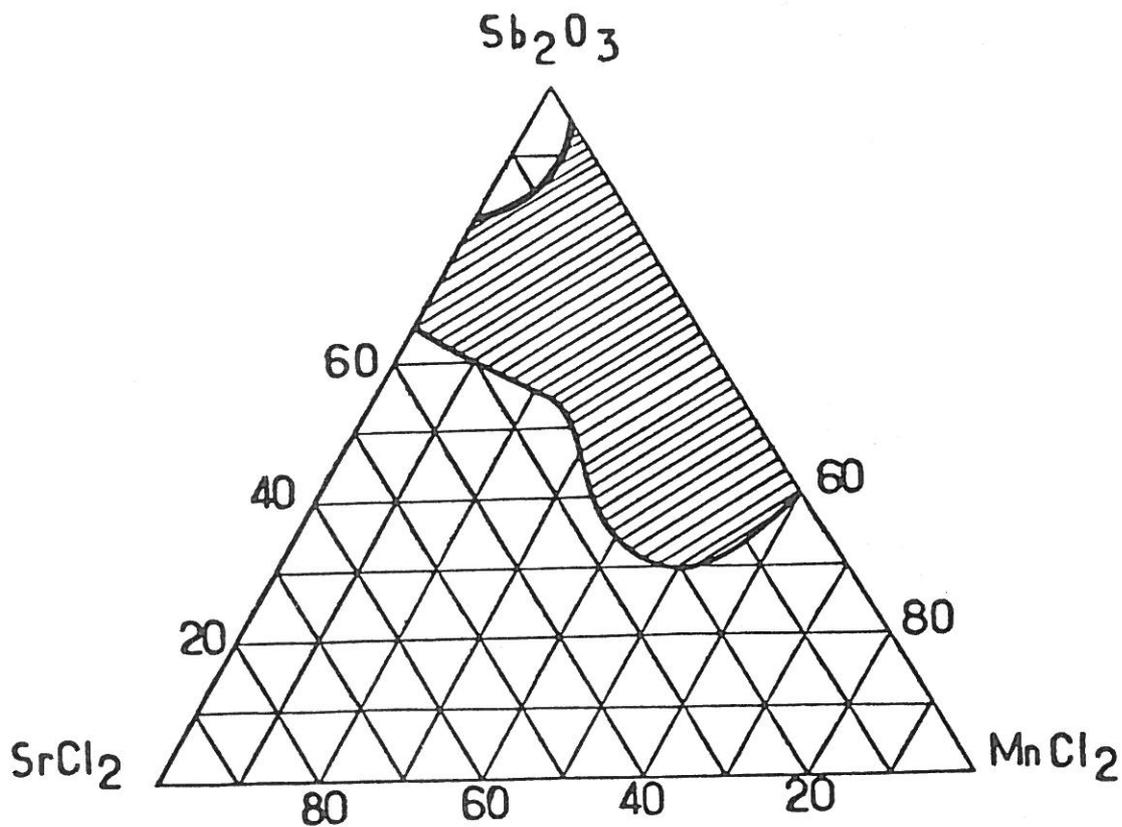


Figure 10 : Domaines vitreux (en hachuré) dans les systèmes ternaires (Sb_2O_3 - MnCl_2 - PbCl_2) et (Sb_2O_3 - MnCl_2 - SrCl_2).

I - 2 - d- Remarques.

Aucun des domaines vitreux mis en évidence dans les systèmes $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{X}_n)$ n'inclut Sb_2O_3 ; toutes les tentatives de vitrification de Sb_2O_3 pur que nous avons effectuées, selon le mode opératoire décrit ici ou à l'aide d'un dispositif d'hy-pertrempe à rouleaux (87), ont abouti à la variété cristallisée valentinite de Sb_2O_3 . De même pour le mélange $(0,7\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,3\text{PbO})$ qui cristallise en PbSb_2O_4 et valentinite.

Par contre nous avons remarqué qu'en procédant à la fusion des produits initiaux en tubes de silice nous obtenions des domaines vitreux plus larges qu'en creuset de carbone "vitreux" ou d'alumine, Sb_2O_3 ou $(0,7\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,3\text{PbO})$ pouvant même vitrifier dans ces conditions. Ces deux observations confirment donc que les études menées précédemment sur " Sb_2O_3 vitreux" ont en fait été effectuées dans des systèmes binaires $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{O}_n)$; R_mO_n étant ajouté à Sb_2O_3 pour favoriser la formation vitreuse, soit volontairement pour HASEGAWA et al. (77) avec 5 % en moles de $\text{R}_m\text{O}_n = \text{B}_2\text{O}_3$, soit accidentellement par dissolution de quelques % de SiO_2 des tubes scellés de travail (79, 81). Une telle influence sur la formation vitreuse a déjà été signalée par SCHOLZE pour Pb_2GeO_4 (72). Nous l'étudierons par spectroscopie infrarouge.

II - CARACTERISATIONS.II - 1- Analyse thermique différentielle.

Les caractéristiques thermiques des verres cités dans le tableau 11 ont été déterminées par analyse thermique différentielle (ATD) à l'aide d'une cellule de type fluxmétrique et pour une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ des échantillons finement broyés. La figure 11 présente comme courbe d'ATD typique, celle obtenue pour le verre de composition $(0,7 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,3\text{PbCl}_2)$. Elle permet de déterminer les valeurs respectives de :

- T_g : température de transition vitreuse correspondant au début du phénomène endothermique caractéristique de cette transition.

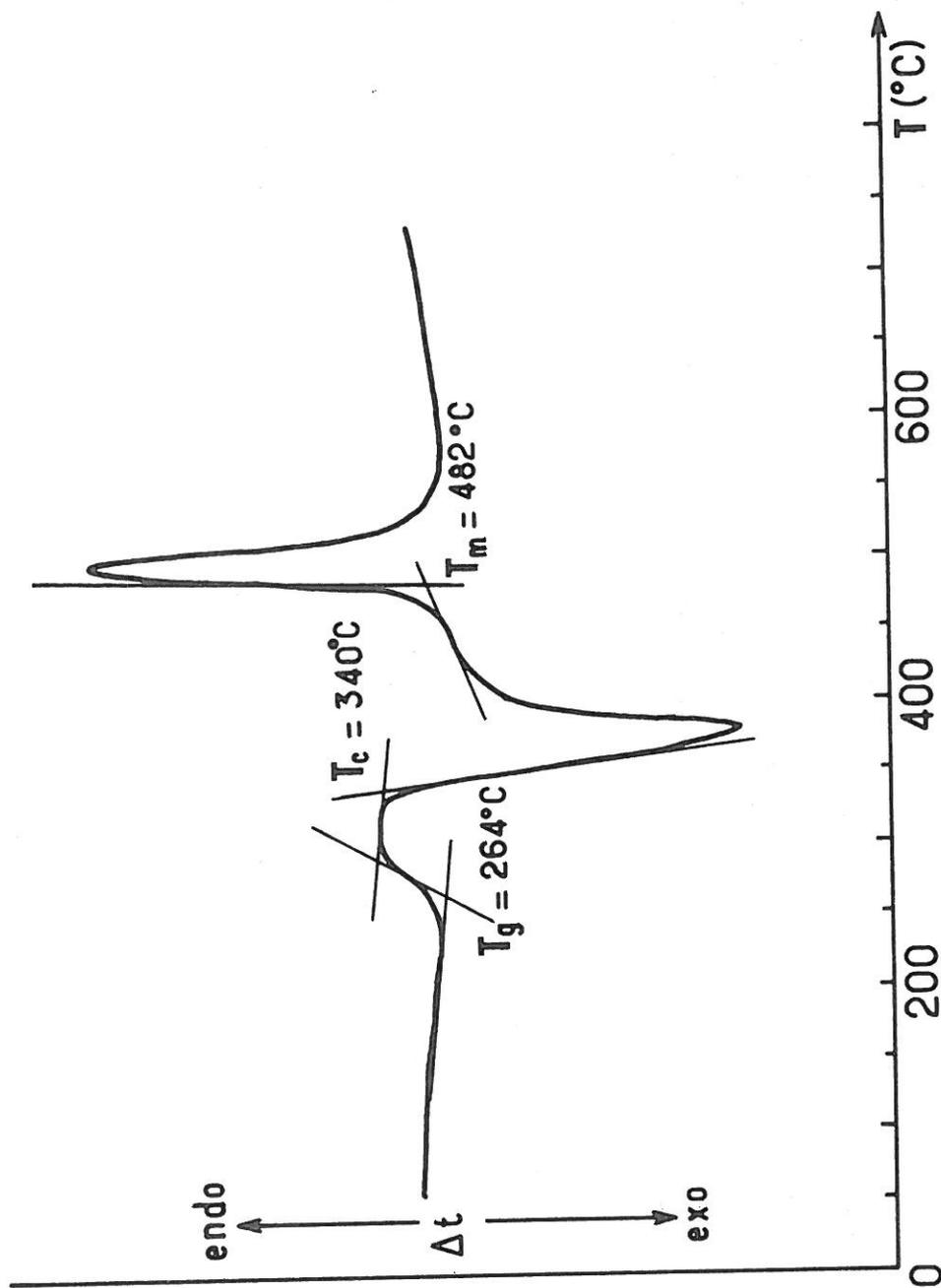


Figure 11 : Courbe d'ATD du verre $(0.7 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.3 \text{ PbCl}_2)$.

Composition du verre	T_g (°C)	T_c (°C)	$(T_c - T_g)$ (°C)
(0.8 Sb_2O_3 -0.2 $PbCl_2$)	287	380	93
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 $PbCl_2$)	264	340	76
(0.6 Sb_2O_3 -0.4 $PbCl_2$)	246	302	56
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 $PbBr_2$)	290	384	94
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 PbI_2)	275	329	54
(0.875 Sb_2O_3 -0.125 $MnCl_2$)	264	358	94
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 $MnCl_2$)	326	472	146
(0.6 Sb_2O_3 -0.4 $MnCl_2$)	310	432	122
(0.5 Sb_2O_3 -0.5 $MnCl_2$)	326	420	94
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 $MnBr_2$)	330	370	40
(0.8 Sb_2O_3 -0.2 MnF_2)	165	252	87
(0.8 Sb_2O_3 -0.2 ZnF_2)	203	265	62
(0.8 Sb_2O_3 -0.2 $SrCl_2$)	425	482	57
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 $SrCl_2$)	404	434	30

Tableau 12 : Caractéristiques thermiques de quelques verres
 $((1-x) Sb_2O_3 - x R_m X_n)$.

Compositions (en fractions molaires)				T_g (°C)	T_c (°C)	$(T_c - T_g)$ (°C)
Sb_2O_3	$MnCl_2$	$PbCl_2$	$SrCl_2$			
0.90	0.05	0.05	-	304	389	85
0.70	0.15	0.15	-	334	471	137
0.50	0.25	0.25	-	344	422	78
0.40	0.45	0.15	-	365	460	95
0.30	0.35	0.35	-	338	454	116
0.70	0.15	-	0.15	365	406	41
0.55	0.35	-	0.10	394	512	118
0.40	0.45	-	0.15	391	520	129

Tableau 13 : Caractéristiques thermiques de quelques verres ternaires (Sb_2O_3 - $MnCl_2$ - $PbCl_2$) et (Sb_2O_3 - $MnCl_2$ - $SrCl_2$).

- Tc : température de recristallisation correspondant au début du pic exothermique de cristallisation.

-Tm : température de liquidus correspondant au début du pic endothermique de fusion des phases recristallisées.

Le tableau 12 présente l'ensemble des valeurs de Tg et Tc caractéristiques des différents verres binaires, ainsi que (Tc-Tg) qui lorsqu'elle dépasse 60°C traduit une bonne stabilité du verre et donc la possibilité de fabriquer des pièces relativement massives en suivant le processus décrit en (iii). De même le tableau 13 donne les caractéristiques thermiques concernant les différents verres ternaires ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnCl}_2\text{-PbCl}_2$) et ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnCl}_2\text{-SrCl}_2$).

II - 2 - Caractéristiques mécaniques.

II - 2 -a- Microdureté.

Nous avons procédé à des mesures de dureté selon la méthode VICKERS à l'aide d'un dispositif LEITZ (mesure de l'empreinte causée par une pointe de diamant pyramidale). La masse percutante était de 100g. Les valeurs obtenues, rapportées dans le tableau 14, montrent la faible dureté des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$) comparativement à celles de verres silicatés (500 à 700 kg/mm²) ou boratés standards (300 à 500 kg/mm²) (72).

II - 2 -b- Dilatation thermique.

Nous avons mesuré le coefficient de dilatation thermique de quelques verres à l'aide d'un dispositif METTLER TA 3000 entre 25°C et 285°C. Le tableau 15 présente les résultats obtenus ; ils classent les verres oxyhalogènes d'antimoine dans la catégorie des verres tendres avec des coefficients de dilatation comparables à ceux des verres fluorés ($15 \text{ à } 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (89).

Composition du verre	Micro durezza VICKERS (kg/mm ²)
(0.8 Sb ₂ O ₃ -0.2 PbCl ₂)	254
(0.7 Sb ₂ O ₃ -0.3 PbCl ₂)	230
(0.6 Sb ₂ O ₃ -0.4 PbCl ₂)	221
(0.5 Sb ₂ O ₃ -0.5 PbCl ₂)	170
(0.7 Sb ₂ O ₃ -0.3 PbBr ₂)	275
(0.7 Sb ₂ O ₃ -0.3 PbI ₂)	200
(0.7 Sb ₂ O ₃ -0.3 LiCl)	275
(0.7 Sb ₂ O ₃ -0.3 MnCl ₂)	300
(0.5 Sb ₂ O ₃ -0.5 MnCl ₂)	300
(0.8 Sb ₂ O ₃ -0.2 KF)	285
(0.7 Sb ₂ O ₃ -0.3 KF)	294
(0.6 Sb ₂ O ₃ -0.4 KF)	304

Tableau 14 : Microdurezza VICKERS de quelques verres
(Sb₂O₃-R_mX_n).

Composition du verre	$\alpha_{25^{\circ}\text{C}-285^{\circ}\text{C}} (10^{-6} \text{K}^{-1})$
(0.8 Sb_2O_3 -0.2 PbCl_2)	17,5
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 PbCl_2)	20,0
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 MnCl_2)	16,8
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 KF)	21,1
(0.7 Sb_2O_3 -0.15 MnCl_2 -0.15 PbCl_2)	17,0

Tableau 15 : Coefficient de dilatation thermique α de quelques verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{X}_n$).

Composition du verre	n
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 PbCl_2)	2,21
(0.8 Sb_2O_3 -0.2 PbCl_2)	2,13
(0.8 Sb_2O_3 -0.2 MnCl_2)	2,15
(0.875 Sb_2O_3 -0.125 MnCl_2)	2,06
(0.7 Sb_2O_3 -0.3 MnBr_2)	2,10
(0.6 Sb_2O_3 -0.4 PbI_2)	2,38

Tableau 16 : Indice de réfraction dans le visible de quelques verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{X}_n$).

III - PROPRIETES OPTIQUES.

III - 1 - Indice de réfraction.

Les verres ($Sb_2O_3 - R_m X_n$) présentent des indices de réfraction supérieurs à 2 dans le domaine visible ce qui rend difficiles leurs mesures par des réfractomètres classiques qui ne peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1,8. D'autre part, la méthode du minimum de déviation nécessite la fabrication de prismes de bonne taille et de qualité optique irréprochable dont la réalisation était difficile pour certaines compositions. Nous nous sommes donc contentés d'une mesure moins précise sur des lames à faces parallèles et polies dont la méthode, suggérée par J.M. TURLET, est présentée sur la figure 12 : à l'aide d'un microscope LEITZ muni d'une vis micrométrique et par mises au point successives en A (surface supérieure de la lame), en B (image virtuelle à travers la lame d'indice $n > 1$ de sa base C) et en C (base de la lame) on obtient :

$$n \sin \alpha_1 = \sin \alpha_2 \text{ avec } \operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{AX}{AC} \text{ et } \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{AX}{AB}$$

Or avec l'objectif utilisé, les angles α_i sont petits et l'on a :

$$\operatorname{tg} \alpha_i \approx \sin \alpha_i \text{ donc } n = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \alpha_1} \approx \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1} = \frac{AC}{AB}$$

avec comme incertitude relative sur la mesure

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta AC}{AC} - \frac{\Delta AB}{AB} < \frac{\Delta p}{AB} \text{ où } \Delta p = 10^{-2} \text{ mm}$$

est l'incertitude sur la mise au point et AB est supérieur à 1mm; ainsi $\frac{\Delta n}{n} < 10^{-2}$.

Le tableau 16 donne les valeurs d'indice de réfraction obtenues par cette méthode en lumière blanche.

III - 2 - Transmission UV - visible.

Nous avons caractérisé la transparence dans le domaine spectral UV - visible des verres ($Sb_2O_3 - R_m X_n$) à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 17 opérant à la température ambiante entre 0,3 μm et 0,8 μm sur des lames de verre à face parallèles polies d'une épaisseur comprise entre 1mm et 3mm.

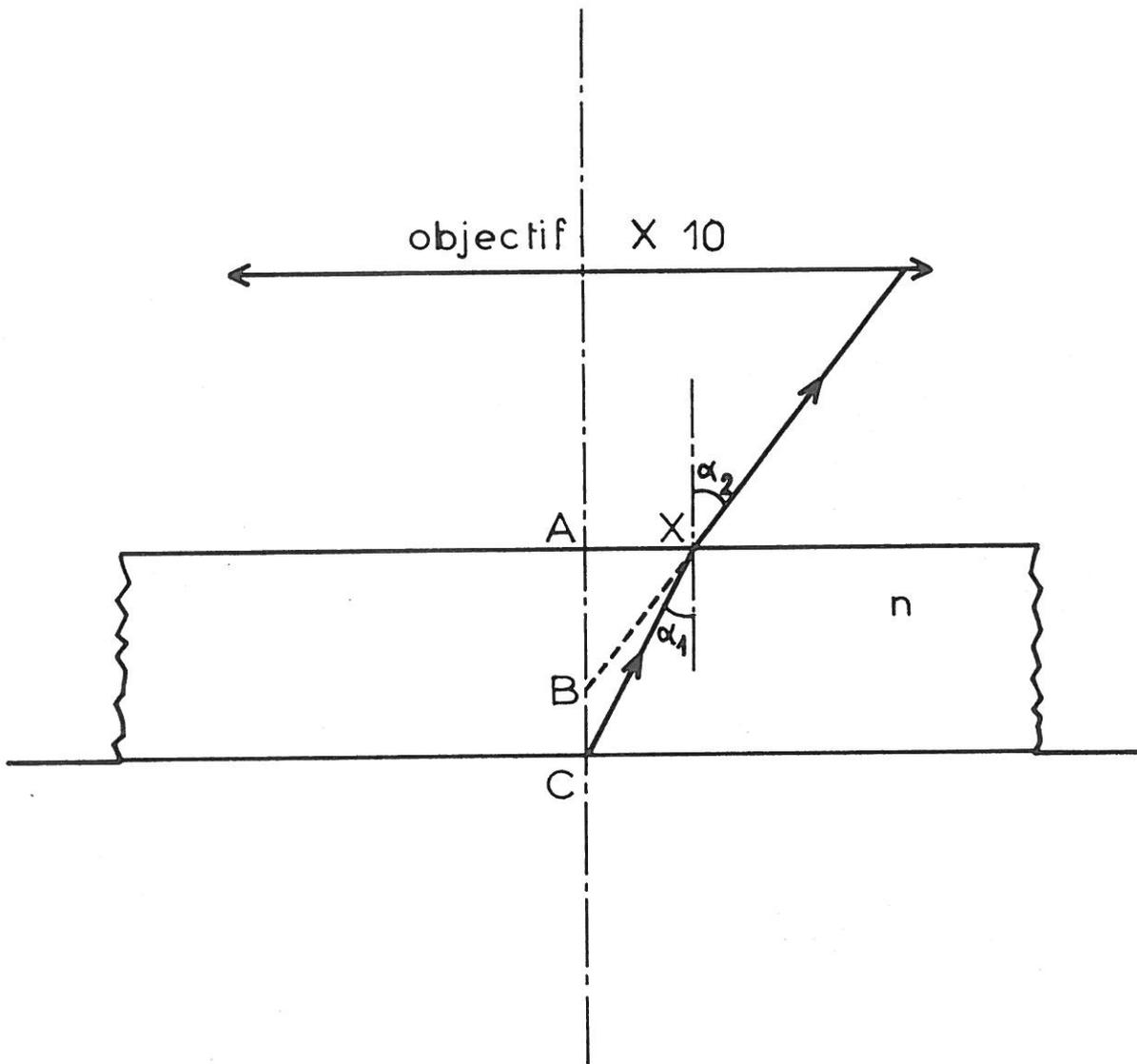


Figure 12 : Méthode de mesure de l'indice de réfraction sur une lame à faces parallèles.

La figure 13 montre les spectres d'absorption obtenus pour quelques échantillons de verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$) caractéristiques ; l'absorption est portée en densité optique (D.O.) définie par :

$\text{D.O.} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$ où I_0 est l'intensité lumineuse initiale et I l'intensité lumineuse transmise à travers la lame de verre. Cette figure confirme que tous les verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$) sont pratiquement opaques au rayonnement ultraviolet et présentent dans le visible une coloration jaune paille pour la plupart d'entre-eux, orangée pour ceux contenant l'ion Mn^{2+} , rouge pour ceux contenant PbI_2 .

Le cas particulier de l'absorption dans les verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnCl}_2$) est détaillé sur la figure 14 pour des pourcentages molaires en MnCl_2 compris entre 12,5 % et 50%. Exceptée la bande de transfert de charge, deux absorptions peuvent être attribuées à l'ion Mn^{2+} ($3d^5$) :

- une bande étroite à 0,420 μm
- une épaulement large à 0,515 μm

Elles correspondent vraisemblablement aux transitions

$(6A_{1g}(S) \rightarrow 4A_{1g}(G) ; 4E_g(G))$ et $(6A_{1g}(S) \rightarrow 4T_{1g}(G))$ de l'ion Mn^{2+} en site octaédrique (99).

III - 3 - Spectroscopie infrarouge.

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été effectuées, à la température ambiante, en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau PERKIN-ELMER 237 entre 2,5 μm et 16 μm sur des lames de verre à faces parallèles polies d'une épaisseur comprise entre 1 mm et 5 mm. Nous avons également utilisé des pastilles de KBr, qui permettent d'obtenir indifféremment les spectres infrarouges de produits cristallisés ou vitreux, introduits à raison de 2 % en masse dans KBr. Le mélange est homogénéisé, broyé puis compacté sous deux tonnes, pour obtenir une pastille translucide de 13 mm de diamètre dont on détermine le spectre infrarouge en transmission.

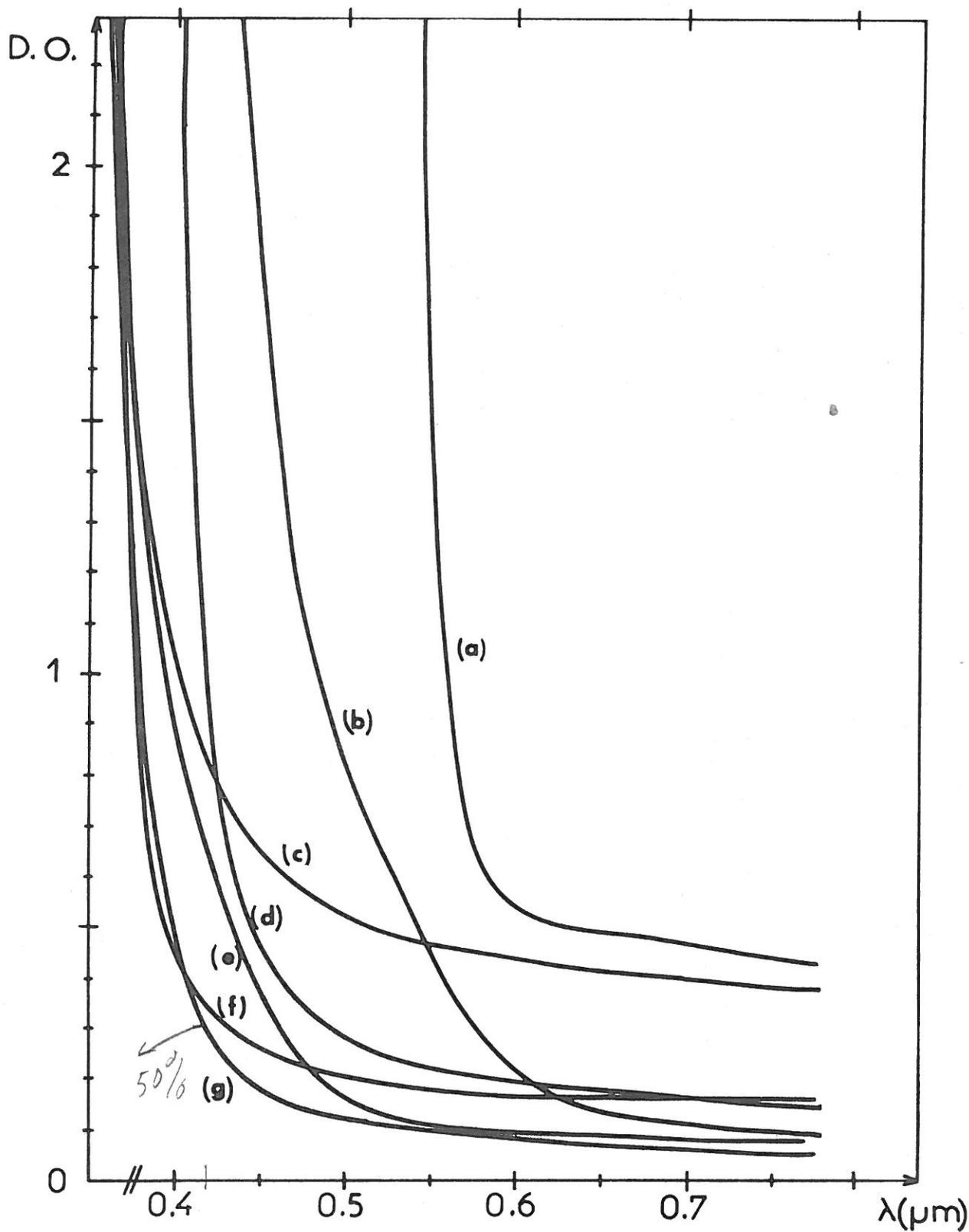


Figure 13 : Spectres d'absorption UV-Visible de quelques verres ($Sb_2O_3-R X_n$) :

- (a) $(0.6Sb_2O_3-0.4PbI_2)$ ($e=2,2$ mm) ;
- (b) $(0.7Sb_2O_3-0.3MnBr_2)$ ($e=2,8$ mm) ;
- (c) $(0.7Sb_2O_3-0.3SrCl_2)$ ($e= 3$ mm) ;
- (d) $(0.7Sb_2O_3-0.3 KI)$ ($e=2,5$ mm) ;
- (e) $(0.7Sb_2O_3-0.3 KBr)$ ($e=2,7$ mm) ;
- (f) $(0.7Sb_2O_3-0.3PbCl_2)$ ($e=1,3$ mm) ;
- (g) $(0.8Sb_2O_3-0.2 KF)$ ($e=2,5$ mm).

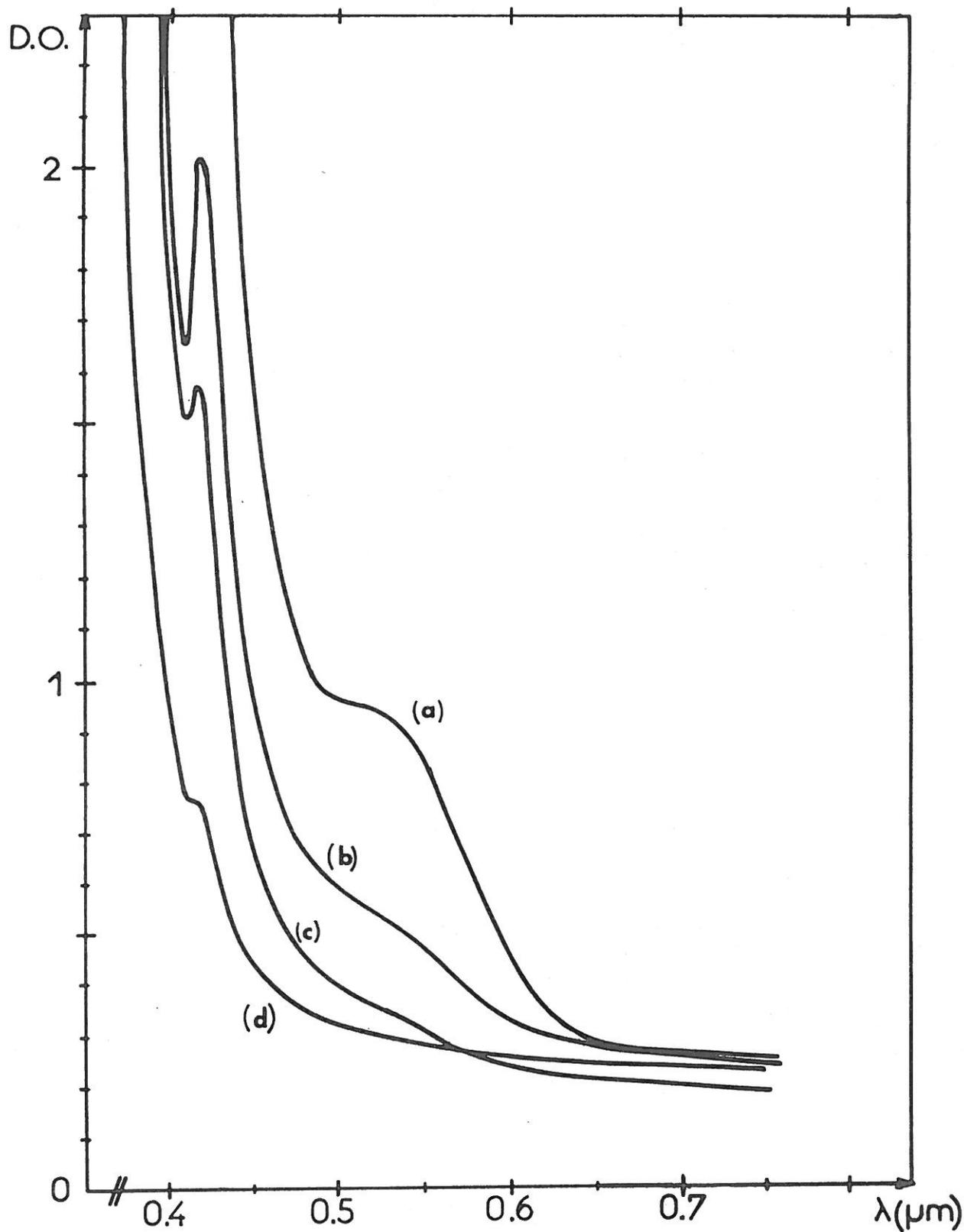


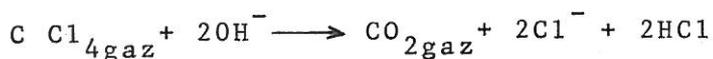
Figure 14 : Spectres d'absorption UV-Visible des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MnCl}_2$) :
(a) ($0.5\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{MnCl}_2$) ($e=2,6$ mm) ; (b) ($0.7 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{MnCl}_2$) ($e=2,7$ mm) ;
(c) ($0.7\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.15\text{MnCl}_2\text{-}0.15\text{PbCl}_2$) ($e=3,4$ mm) ; (d) ($0.875\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.125\text{MnCl}_2$) ($e=2$ mm).

III - 3 -a- Transmission infrarouge.

A l'exception des bandes d'absorption dues aux modes de vibration des groupements OH^- , en particulier celle centrée sur $3 \mu\text{m}$, les verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$) sont parfaitement transparents jusqu'à $6 \mu\text{m}$ dans l'infrarouge. Ils présentent une coupure à 50 % de transmission (50 % cut.off) voisine de $6,5 \mu\text{m}$ pour des épaisseurs de quelques millimètres, invariante en fonction de l'halogène R_mX_n . Elle est vraisemblablement due aux vibrations du réseau antimoine-oxygène.

A titre d'exemple la figure 15 présente le spectre obtenu pour le verre ($0.7 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.3 \text{PbCl}_2$) pour une épaisseur $e = 1,3 \text{ mm}$. Les pertes subies par réflexion sur les deux faces de la lame peuvent être évaluées en première approximation à $2R = 2 \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ où n est l'indice de réfraction du verre. Pour $n = 2,21$ on a $2R = 28,4 \%$ ce qui correspond à l'écart entre la courbe de transmission hors bandes d'absorption et la ligne des 100 %.

Nous avons pu diminuer de manière notable l'intensité de l'absorption à $3 \mu\text{m}$ en mouillant le mélange initial avec du tétrachlorure de carbone qui favorise l'élimination des groupements OH^- présents dans le bain et de la vapeur d'eau par les réactions suivantes (23) :



III - 3 -b- Influence de SiO_2 sur la transmission infrarouge.

Nous avons signalé en I-2-d l'influence de SiO_2 sur la formation des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$). Cette influence est tout à fait visible par spectroscopie IR.

La figure 16 montre en (a) le spectre de transmission infrarouge du verre ($0.7 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.3 \text{PbCl}_2$) élaboré dans un creuset d'alumine et, en (b), le spectre du verre obtenu pour la même composition mais après une élaboration dans un tube de silice.

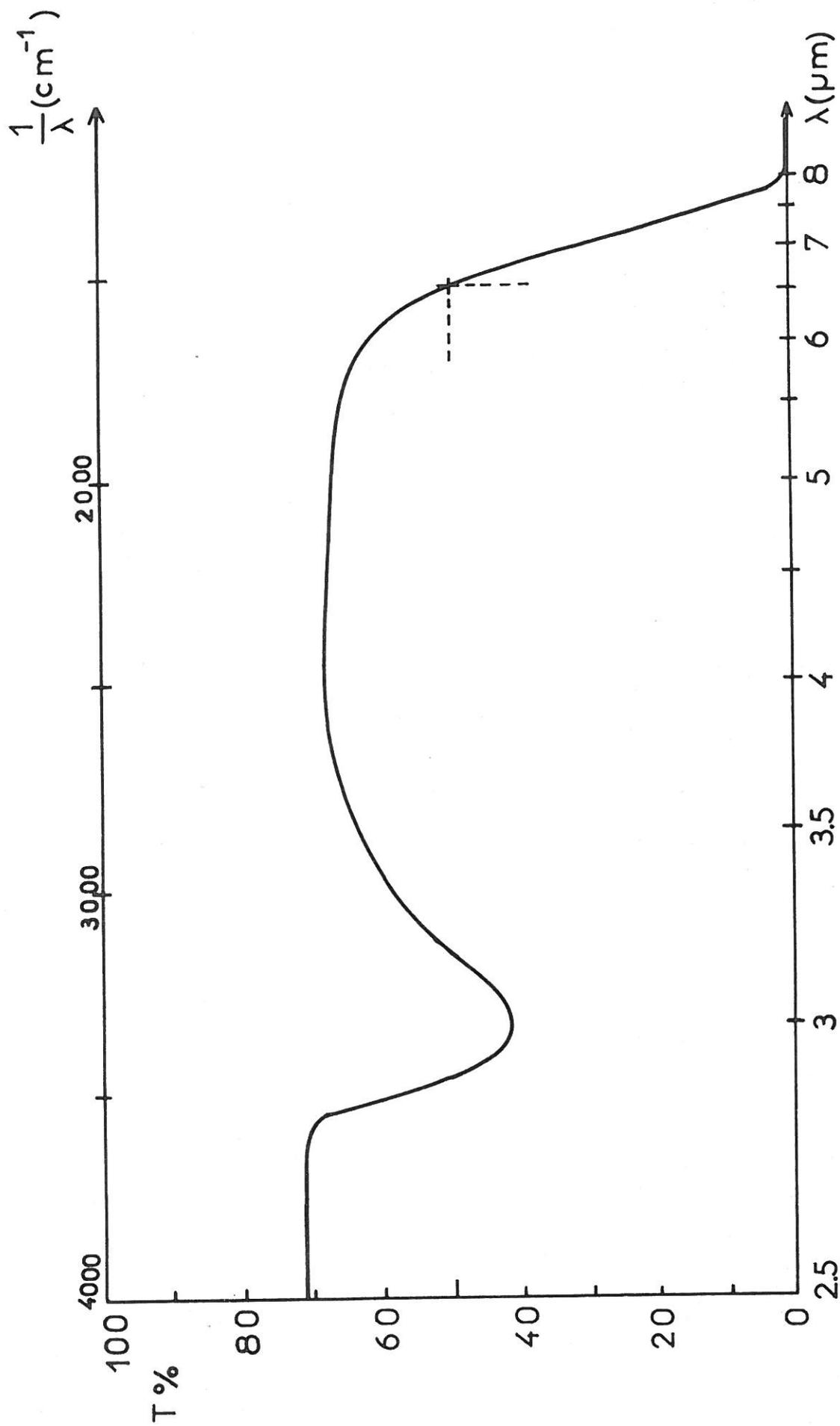


Figure 15 : Spectre de transmission IR du verre (0.7 Sb_2O_3 -0.3 PbCl_2) ($e = 1,3 \text{ mm}$).

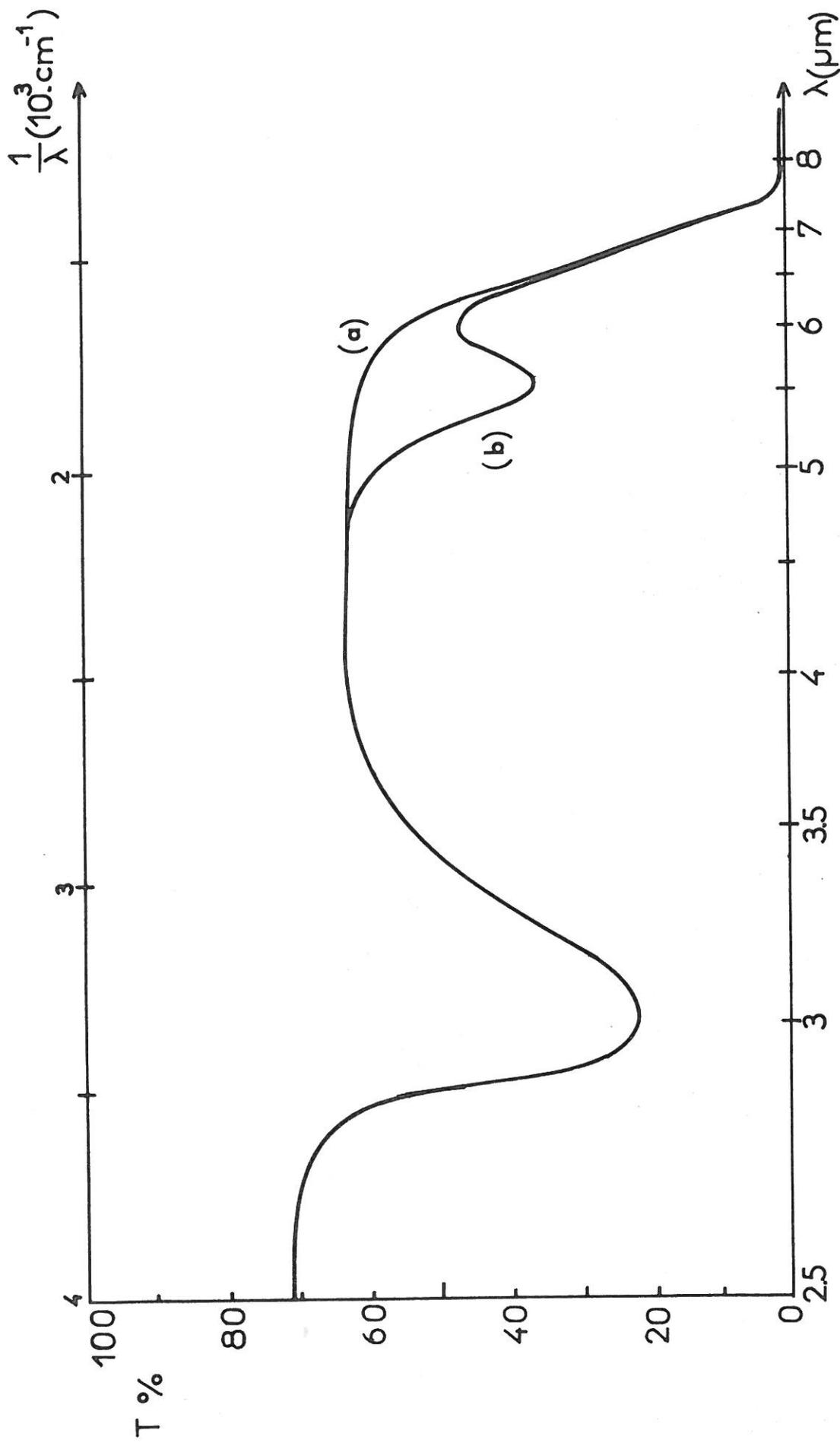


Figure 16 : Spectres de transmission IR :

(a) du verre ($0.7 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.3 \text{ PbCl}_2$) élaboré en creuset d'alumine ($e = 2,2 \text{ mm}$)

(b) du verre ($0.7 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.3 \text{ PbCl}_2$) élaboré en tube de silice ($e = 2,2 \text{ mm}$).

Il en résulte une bande d'absorption supplémentaire centrée sur 5,5 μm . BEDNARIK et NEELY ont obtenu le même spectre pour "Sb₂O₃ vitreux" élaboré en ampoules de quartz scellées (86).

Afin de faire une comparaison avec les variétés cristallisées de SiO₂ et Sb₂O₃ nous avons également procédé à des mesures IR sur pastilles de KBr ; la figure 17 montre les spectres ainsi obtenus avec le verre (0.7 Sb₂O₃-0.3 PbCl₂)(Al₂O₃) en (a) et le verre (0.7 Sb₂O₃-0.3 PbCl₂)(SiO₂) en (b) ainsi que les spectres de Sb₂O₃ valentinite (c) et Sb₂O₃ sénarmontite(d), les deux variétés cristallines de Sb₂O₃ dont les structures respectives ont été schématisées sur la figure 18.

Tout comme pour les spectres sur lames, le verre élaboré en tube de silice présente une bande d'absorption supplémentaire par rapport à celui élaboré dans l'alumine. Cette bande centrée sur 940 cm^{-1} ne peut être attribuée à une variété cristalline de SiO₂ (voir (90)) mais semble coïncider avec le spectre de la sénarmontite. On peut donc conclure que la silice des creusets de fusion, en se dissolvant dans le bain, influence la structure du verre qui lui correspond en favorisant, par rupture des chaînes de pyramides SbO₃ de la valentinite, l'apparition de motifs structuraux rappelant ceux de la sénarmontite, variété cubique de Sb₂O₃ formée de molécules Sb₄O₆ où Sb est également lié à 3 atomes d'oxygène (88).

III - 4 - Potentialités d'utilisation sous forme de fibres optiques opérant dans l'infrarouge.

III - 4 -a- Calcul de l'atténuation intrinsèque dans l'IR.

Afin de préciser les possibilités d'utilisation des verres (Sb₂O₃-R_mX_n) sous forme de fibres optiques opérant dans l'infrarouge, nous avons effectué sur le verre (0.7 Sb₂O₃-0.3 PbCl₂) un calcul du coefficient d'absorption au voisinage de l'absorption IR. Nous avons utilisé la méthode proposée par DEUTSCH (58) à partir des mesures de transmission optique.

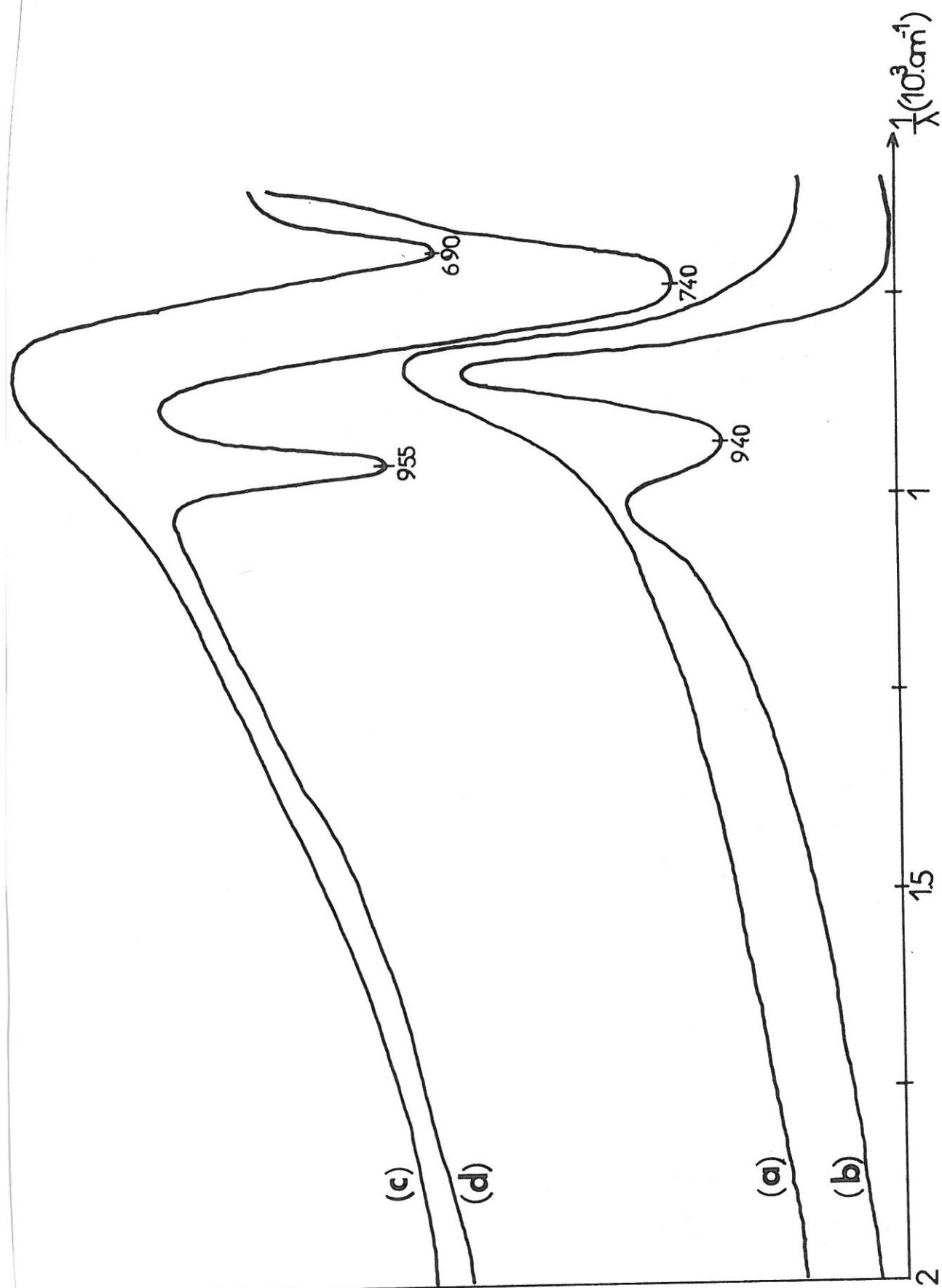


Figure 17 : Spectres IR obtenus sur pastilles de KBr pour : (a) verre ($0.7 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.3 \text{ PbCl}_2$) élaboré en creuset d'alumine ; (b) verre ($0.7 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.3 \text{ PbCl}_2$) élaboré en tube de silice ; (c) Sb_2O_3 valentinite ; (d) Sb_2O_3 sénarmontite.

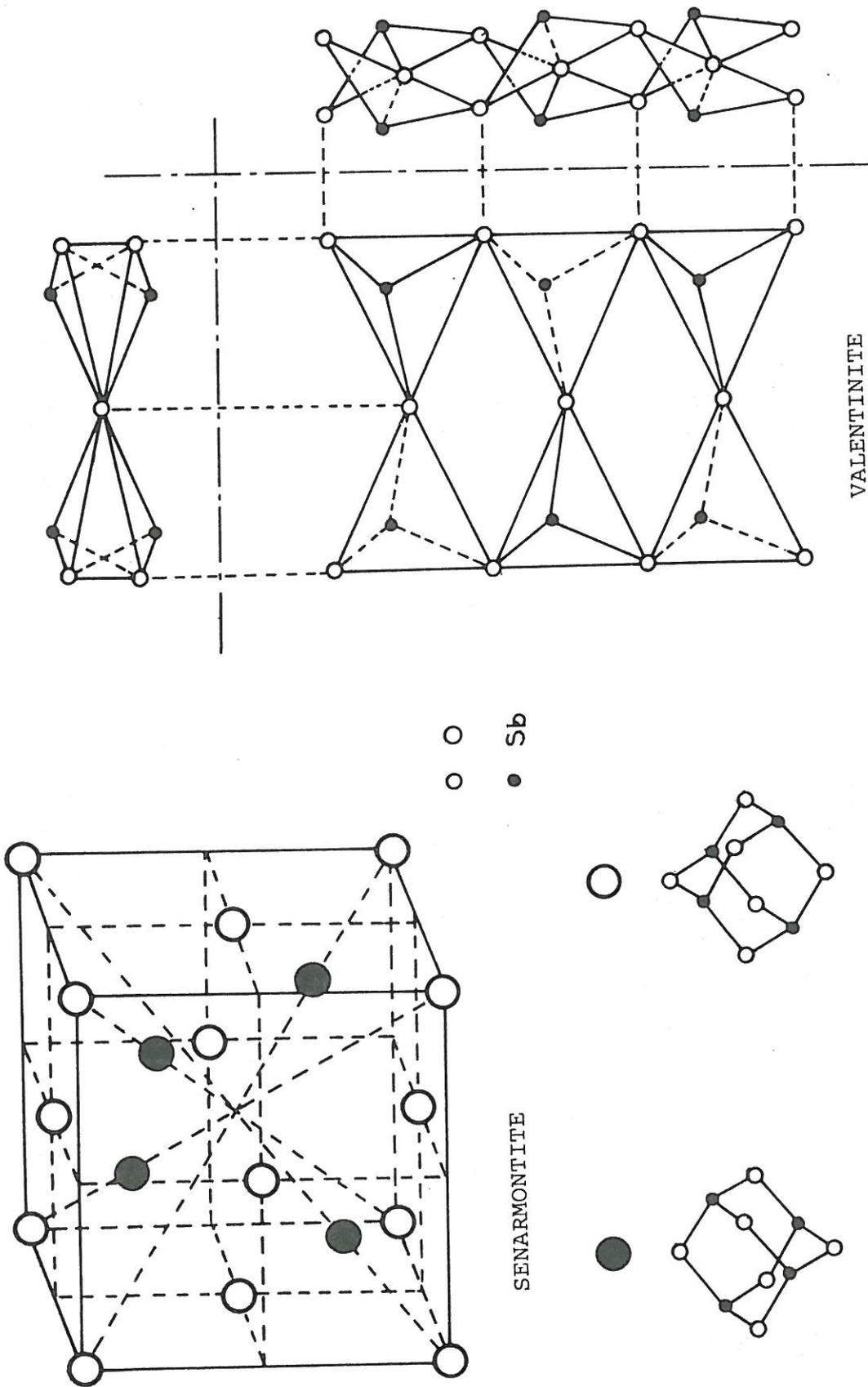


Figure 18 : Schématisation de la structure des deux variétés, valentinite et sénarmonite, de Sb_2O_3 (d'après (77)).

Le pourcentage de transmission T d'un verre d'épaisseur l , d'indice de réfraction n , présentant un pourcentage de réflexion R et un coefficient d'absorption α s'écrit :

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha l}}{1-R^2 e^{-2\alpha l}}$$

Une mesure différentielle de T permet de s'affranchir des pertes par réflexion : sur le spectrophomètre double faisceau PERKIN ELMER 237 nous avons utilisé deux fenêtres de verre ($0.7\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0.3\text{PbCl}_2$) ; la plus mince d'épaisseur $l_1 = 1,16$ mm a été placée dans le faisceau-référence, la seconde d'épaisseur $l_2 = 5,00$ mm dans le faisceau-échantillon. Une mesure en transmission donne : $T_m = \frac{T_2}{T_1}$ si T_1 (resp. T_2) est le pourcentage de transmission de la fenêtre 1 (resp. 2).

Ainsi $T_m = e^{-\alpha(l_2-l_1)} \cdot \frac{1-R^2 e^{-2\alpha l_2}}{1-R^2 e^{-2\alpha l_1}}$ que l'on peut approximer au 1er ordre en R par : $T_m = e^{-\alpha \Delta l}$ avec $\Delta l = (l_2-l_1) = 0.384$ cm.

On a donc : $\alpha(\lambda) = -\frac{1}{\Delta l} \text{Log}(T_m(\lambda))$ (en cm^{-1}) (i)

La figure 19 montre la fonction $T_m(\lambda)$ entre 4,5 et 10 μm et la figure 20 présente $\text{Log } \alpha$ en fonction de $\frac{1}{\lambda}$, $\alpha(\lambda)$ étant calculé par l'équation (i) en cm^{-1} .

L'expression de α_{IR} donnée dans le chapitre I en (III-1-a) correspondant à un phénomène d'absorption multiphonon :

$\alpha_{\text{IR}} = \alpha_1 e^{-\gamma/\lambda}$ (α_1 et $\gamma > 0$), se trouve donc confirmée par l'allure linéaire de $\text{Log } \alpha$ en fonction de $\frac{1}{\lambda}$ avec :

$$\text{Log } \alpha_{\text{IR}} = \text{Log } \alpha_1 - \gamma \cdot \frac{1}{\lambda}$$

$\chi(\text{I}) = A$

ce qui correspond graphiquement sur la figure 20 aux valeurs numériques :

$$\gamma = 7,58 \cdot 10^{-3} \text{ cm et } \text{Log } \alpha_1 = 12,60$$

$$\text{soit } \alpha_1 = 2,97 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

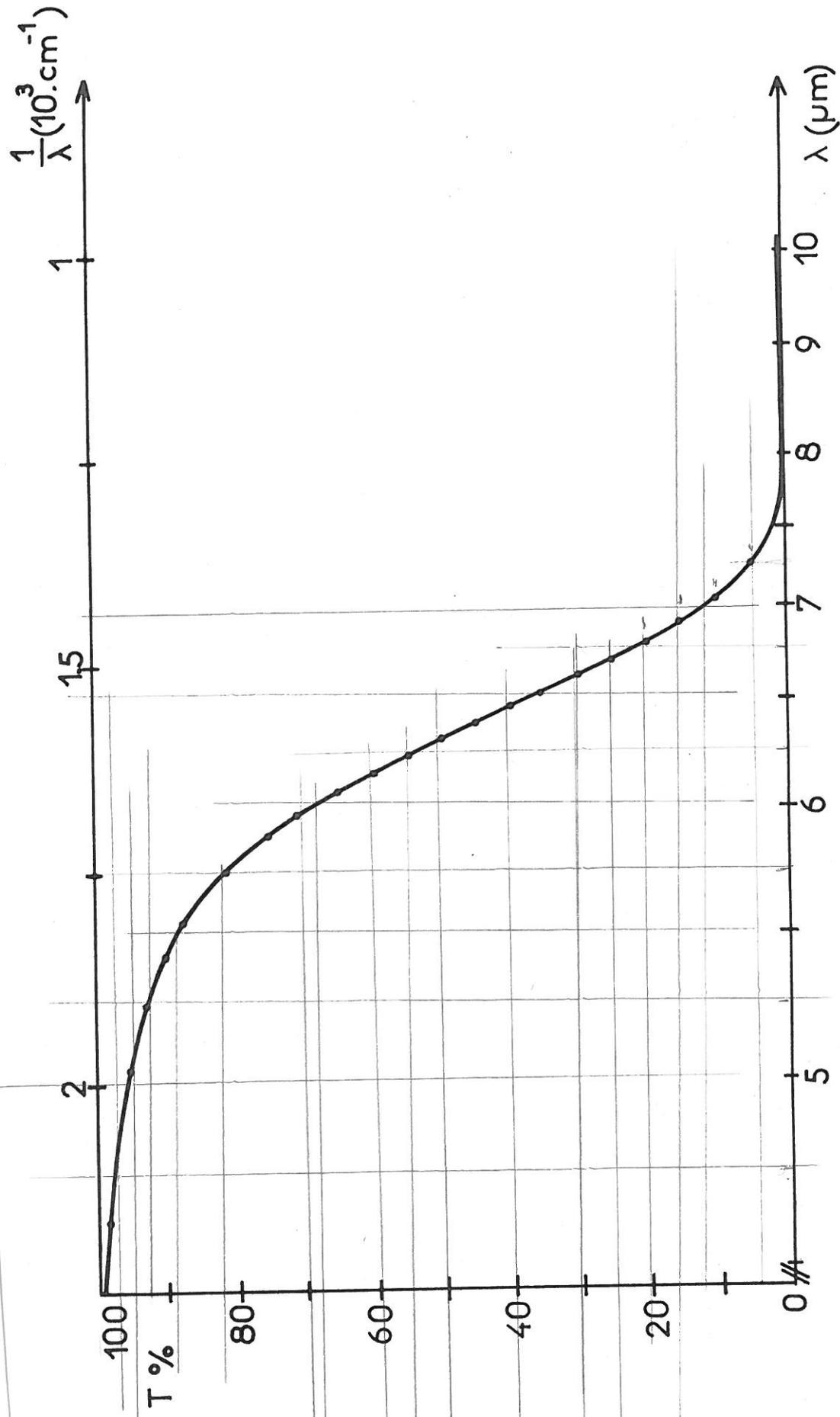


Figure 19 : Spectre de transmission IR différentielle entre les verres (0.7Sb₂O₃-0.3PbCl₂) (l₁ = 1,16 mm) et (0.7Sb₂O₃-0.3PbCl₂) (l₂ = 5,00 mm).

0,1 a 0,9 g

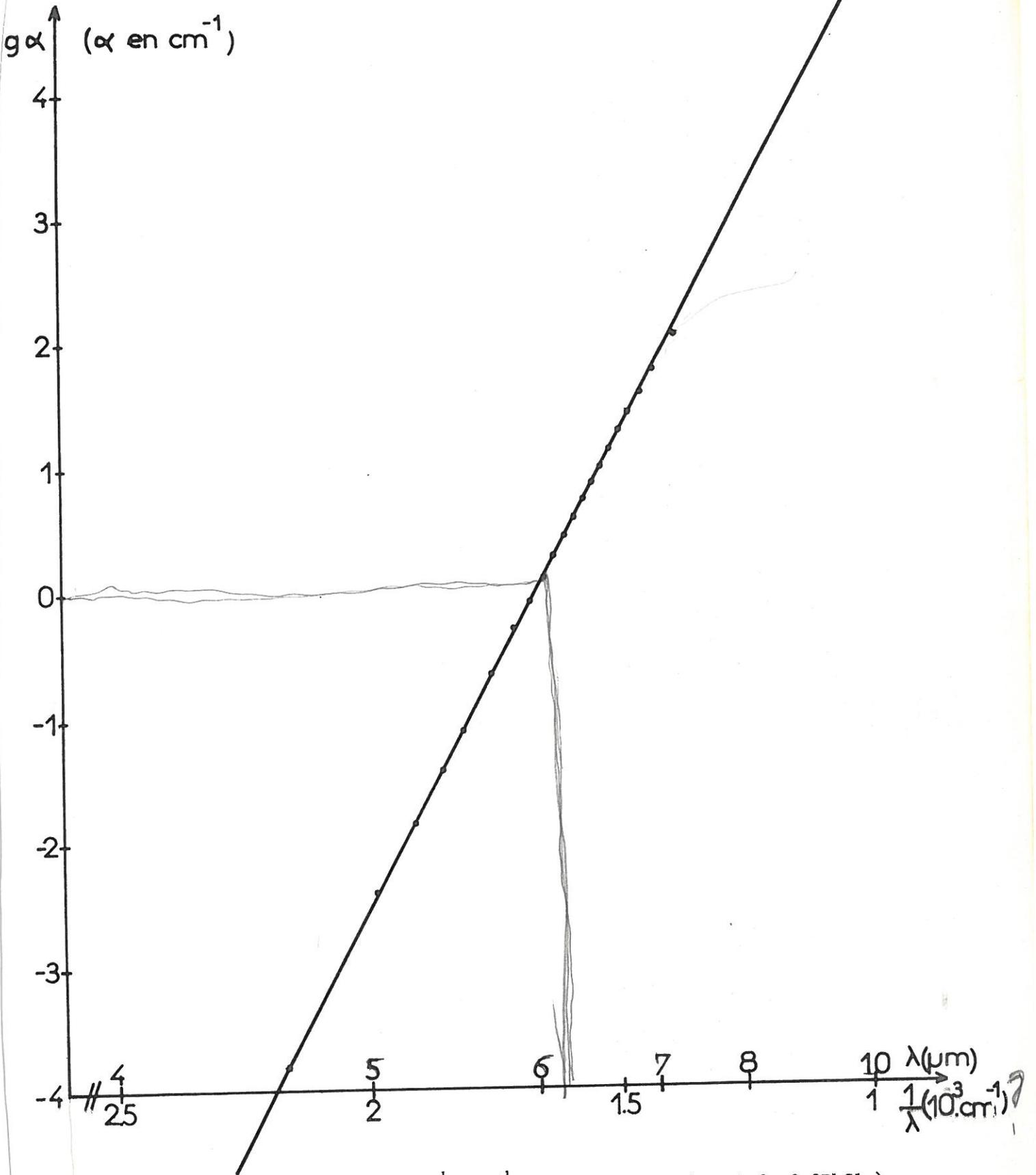


Figure 20 : Log α en fonction de $\frac{1}{\lambda}$ (cm^{-1}) pour le verre $(0.7\text{Sb}_2\text{O}_3-0.3\text{PbCl}_2)$.

Grâce à ce calcul nous avons pu comparer les pertes intrinsèques du verre (0.7Sb₂O₃-0.3PbCl₂) à celles d'autres types de verres pour l'infrarouge, précédemment étudiés ; sur la figure 21 nous avons portés les résultats obtenus par SHIBATA et al pour les verres (0.63ZrF₄-0.33BaF₂-0.04GdF₃), (0.40AlF₃-0.22BaF₂-0.22CaF₂-0.16YF₃) et (GeS₃) (56), par POIGNANT pour le verre (0.58HfF₄-0.24BaF₂-0.08ThF₄-0.03AlF₃-0.07PbF₂) (91) et par OLSHANSKY pour GeO₂ (92), ainsi que les caractéristiques du verre (0.7Sb₂O₃-0.3PbCl₂). Les atténuations sont évaluées par :

$$P = \frac{20}{\Delta l} \log_{10} \left(\frac{1}{T_m} \right)$$

P étant exprimé en dB/km et Δl en km.

$$\text{(On a } P(\text{dB/km}) = \frac{10 \cdot \log_{10} \left(\frac{1}{T_m} \right)}{\Delta l \text{ (km)}} = \frac{10 \cdot \text{Log} \left(\frac{1}{T_m} \right)}{10^{-5} \cdot \text{Log} 10 \cdot \Delta l \text{ (cm)}} = \frac{10^6}{\text{Log} 10} \alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)})$$

soit $P(\text{dB/km}) \approx (0,434 \cdot 10^6 \alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}) \times 2$
 $= \frac{1}{e} \times \frac{1}{\Delta l} \times \log \left(\frac{1}{T_m} \right) \times 1$

Dans le cas des verres (a), (b), (c) et (d) un calcul des pertes par diffusion a été effectué à l'aide de la formule :

$$\alpha_{\text{IR}} = \frac{8}{3} \pi^3 \frac{(n^2-1)^2}{\lambda^4} k \cdot \beta \cdot T_g$$

citée au chapitre I en III-1-b, ce qui permet de déterminer le minimum de pertes théoriques et la longueur d'onde correspondante que nous avons également portés sur la figure 21.

Comme nous l'avons vu, cette expression est difficilement applicable dans notre cas. Nous pouvons simplement conclure que le verre (0.7 Sb₂O₃-0.3 PbCl₂)(f) présentera un minimum de pertes théoriques dans l'IR compris entre 10⁻² dB/km à 2,5 μm et 1 dB/km à 3 μm dans l'hypothèse d'une diffusion du même ordre que celle obtenue dans le verre (GeO₂)(d). Ce résultat est, du point de vue de l'utilisation en fibre optique dans l'infrarouge, meilleur que celui du verre (GeO₂)(d), comparable à ceux des verres (HfF₄)(e) et (AlF₃)(b) mais moins bon que ceux des verres (ZrF₄)(a) ou (GeS₃)(c). Il faut également souligner que ces valeurs du minimum de pertes sont purement théoriques et que dans la pratique les atténuations obtenues sont encore fort élevées: la meilleure performance réalisée à ce jour avec le verre (ZrF₄-BaF₂-GdF₃) est de 4dB/km à 2,55 μm (93) pour un minimum théorique de 1,1.10⁻³ dB/km à 3,44 μm (56).

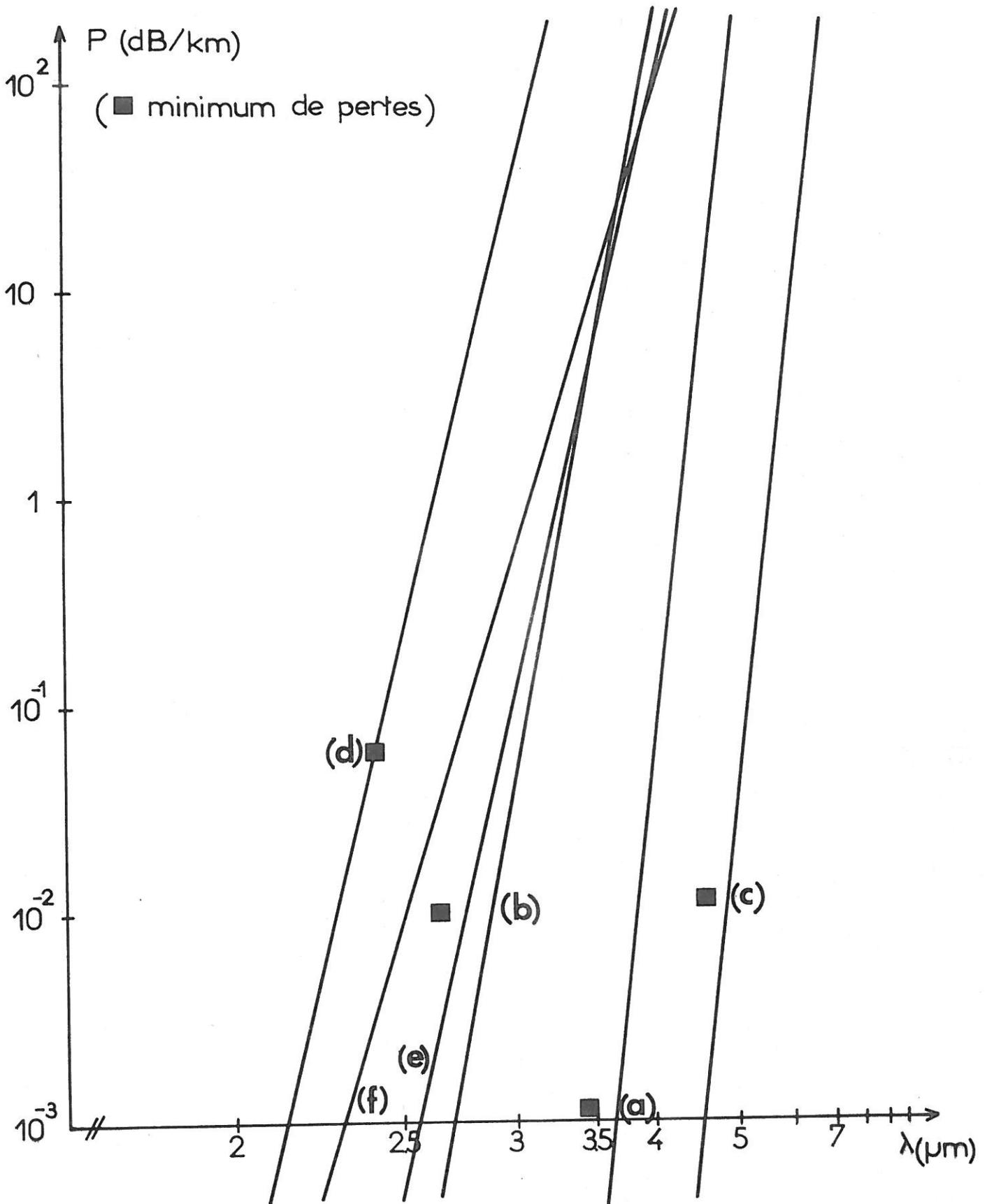


Figure 21 : Profil, en fonction de λ , des pertes théoriques dans l'IR pour les verres
 (a) $(0.63\text{ZrF}_4 - 0.33\text{BaF}_2 - 0.04\text{GdF}_3)$; (b) $(0.40\text{AlF}_3 - 0.22\text{BaF}_2 - 0.22\text{CaF}_2 - 0.16\text{YF}_3)$
 (c) GeS_2 ; (d) GeO_2 ; (e) $(0.58\text{HfF}_4 - 0.24\text{BaF}_2 - 0.08\text{ThF}_4 - 0.03\text{AlF}_3 - 0.07\text{PbF}_2)$;
 (f) $(0.70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0.30\text{PbCl}_2)$.

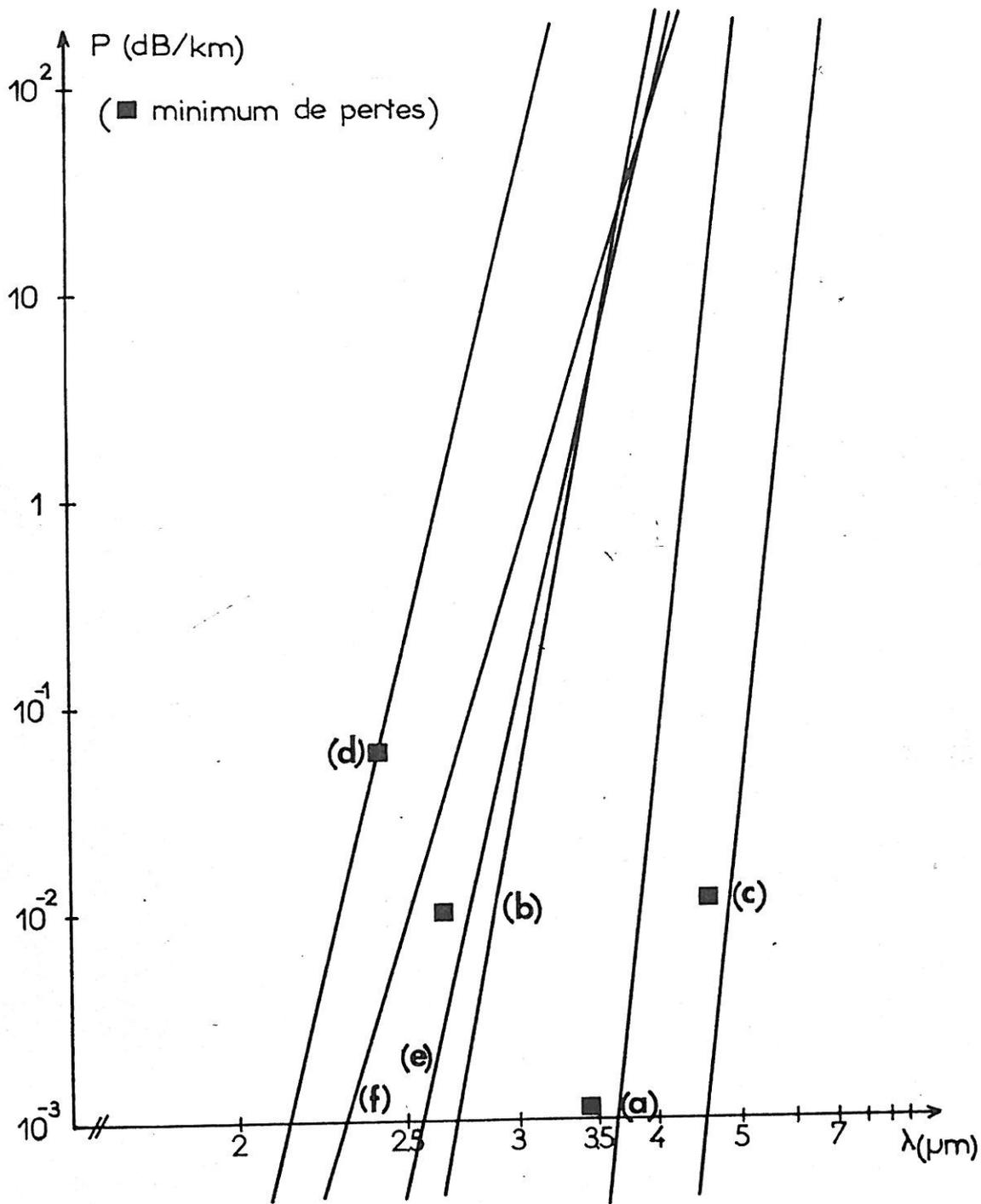


Figure 21 : Profil, en fonction de λ , des pertes théoriques dans l'IR pour les verres
(a) $(0.63\text{ZrF}_4-0.33\text{BaF}_2-0.04\text{GdF}_3)$; (b) $(0.40\text{AlF}_3-0.22\text{BaF}_2-0.22\text{CaF}_2-0.16\text{YF}_3)$
(c) GeS_2 ; (d) GeO_2 ; (e) $(0.58\text{HfF}_4-0.24\text{BaF}_2-0.08\text{ThF}_4-0.03\text{AlF}_3-0.07\text{PbF}_2)$;
(f) $(0.70\text{Sb}_2\text{O}_3-0.30\text{PbCl}_2)$.

III - 4 -b- Longueur d'onde de dispersion nulle.

Après le problème de l'atténuation dans une fibre optique, le phénomène le plus important est ensuite celui de la dispersion qui détermine la largeur de bande spectrale de la fibre.

La dispersion, due aux variations de l'indice de réfraction n avec la longueur d'onde λ , s'exprime par :

$$M(\lambda) = \frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n(\lambda)}{d \lambda^2} \quad \text{où } c \text{ est la vitesse de la}$$

lumière dans le vide. On définit ensuite la longueur de dispersion nulle qui annule la quantité $M(\lambda)$. Les travaux de NASSAU (94, 95) permettent de prévoir la valeur de λ_0 pour une composition de verre donnée. Dans le cas du verre ($0.7\text{Sb}_2\text{O}_3-0.3\text{PbCl}_2$) une valeur de λ_0 de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ peut être prévue, que l'on doit comparer aux valeurs suivantes :

- $\lambda_0 = 1,62$ pour le verre ($0.63\text{ZrF}_4-0.33\text{BaF}_4-0.04\text{GdF}_3$)
- $\lambda_0 = 1,48$ pour le verre ($0.40\text{AlF}_3-0.22\text{BaF}_4-0.22\text{CaF}_2-0.16\text{YF}_3$) (96).
- $1,75 \leq \lambda_0 \leq 2,80$ pour les verres à base de GeO_2 (22).

Le verre ($0.7\text{Sb}_2\text{O}_3-0.3\text{PbCl}_2$) présente donc une valeur élevée de λ_0 qui, de plus, coïncide avec son domaine de pertes minima ($2,5-3\mu\text{m}$), ce qui n'est pas le cas pour les autres compositions de verre citées ici.

Ces deux caractéristiques font qu'une fibre de verre ($0.7\text{Sb}_2\text{O}_3-0.3\text{PbCl}_2$) présenterait entre $2,5$ et $3 \mu\text{m}$ des performances comparables à celle d'une fibre de silice entre $1,25$ et $1,5 \mu\text{m}$ (minimum de pertes théoriques $0,18 \text{ dB/km}$ à $1,55 \mu\text{m}$ et longueur d'onde de dispersion nulle à $1,27 \mu\text{m}$). Une utilisation comme fibre à très basses pertes ($P < 10^{-2} \text{ dB/km}$) semble a priori exclue.

IV - 1 - Mesures magnétiques sur les verres
(Sb₂O₃-MnX₂) (X = F, Cl ou Br).

La mise en évidence d'un domaine vitreux dans les trois systèmes binaires (Sb₂O₃-MnF₂), (Sb₂O₃-MnCl₂), (Sb₂O₃-MnBr₂) nous a permis d'aborder une étude magnétique de l'ion Mn²⁺ dans ces différents verres.

Les mesures de susceptibilité inverse ont été effectuée à l'aide d'une microbalance de type FARADAY, entre 4K et 290 K.

Les figures 22, 23 (a), 23(b) et 24 montrent respectivement les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité magnétique des verres (0.7 Sb₂O₃-0.3 MnF₂), (0.5 Sb₂O₃-0.5 MnCl₂), (0.7 Sb₂O₃-0.3 MnCl₂) et (0.7 Sb₂O₃-0.3MnBr₂), rapportée à une mole d'ions Mn²⁺ et corrigée du diamagnétisme.

Dans les quatres cas nous observons un comportement paramagnétique avec interactions antiferromagnétiques ; pour T >60K, X'_M obeit à la loi de CURIE-WEISS : $X'_M = \frac{C}{T-\theta_p}$ où C est la constante de CURIE molaire et θ_p la température de CURIE paramagnétique. La valeur de C est toujours très proche de la valeur théorique C_{th} = 4,375 correspondant à l'ion Mn²⁺ (3d⁵) excluant la présence d'ions Mn³⁺ d'ailleurs très improbable vu le caractère réducteur de Sb³⁺.

Les valeurs de θ_p , rassemblées dans le tableau 17, sont, dans les verres, plus importantes en valeur absolue que dans les halogénures de manganèse correspondants. Elles sont, à concentration égale en Mn²⁺, pratiquement indépendantes de l'halogène.

Cette observation semble suggérer que les interactions magnétiques entre Mn²⁺ sont soit directes, soit effectuées via les atomes d'oxygènes, l'ion Mn²⁺ ayant un environnement très différent de celui qu'il occupe dans ses halogénures.

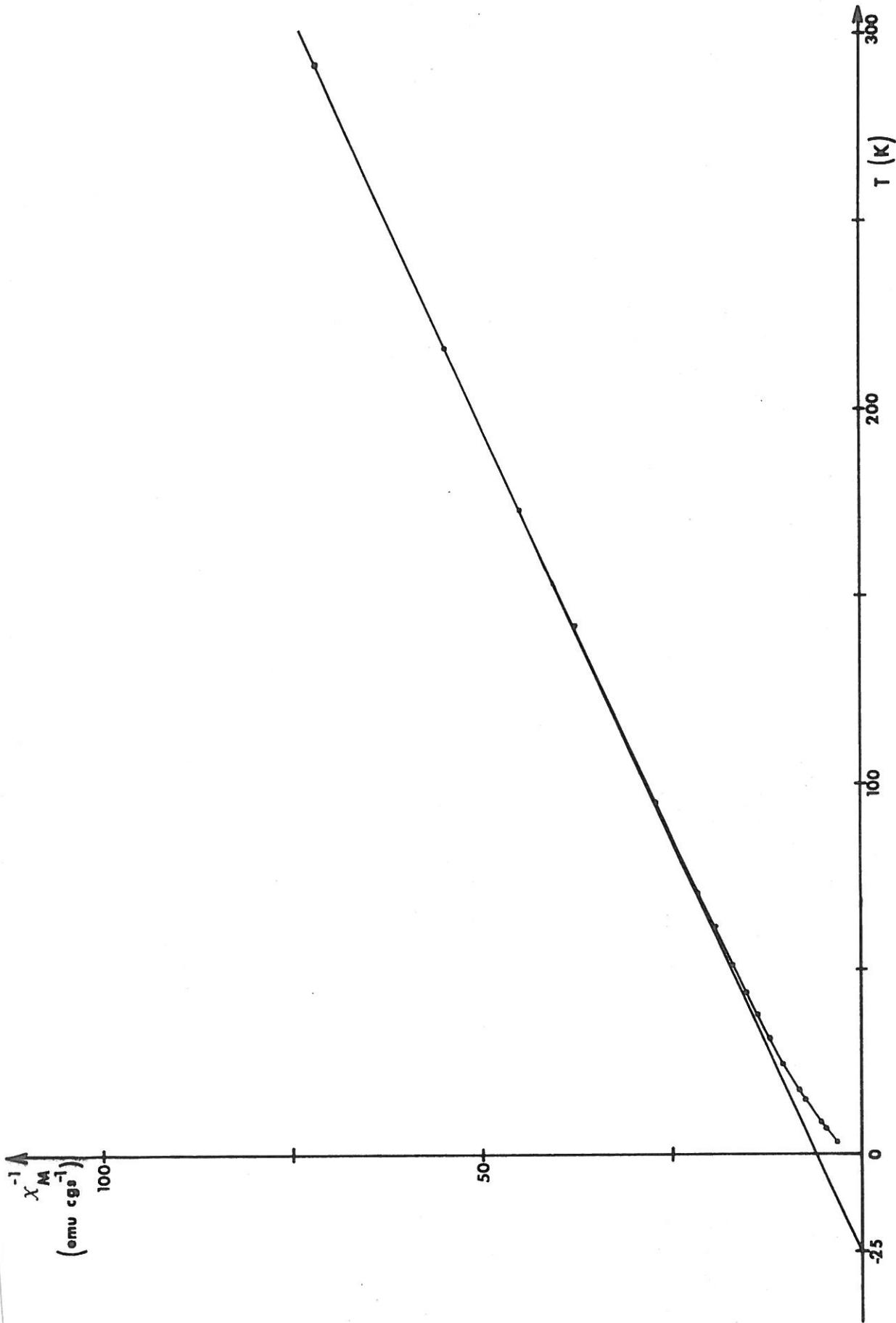


Figure 22 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du verre
(0.7 Sb₂O₃ - 0.3 MnF₂).

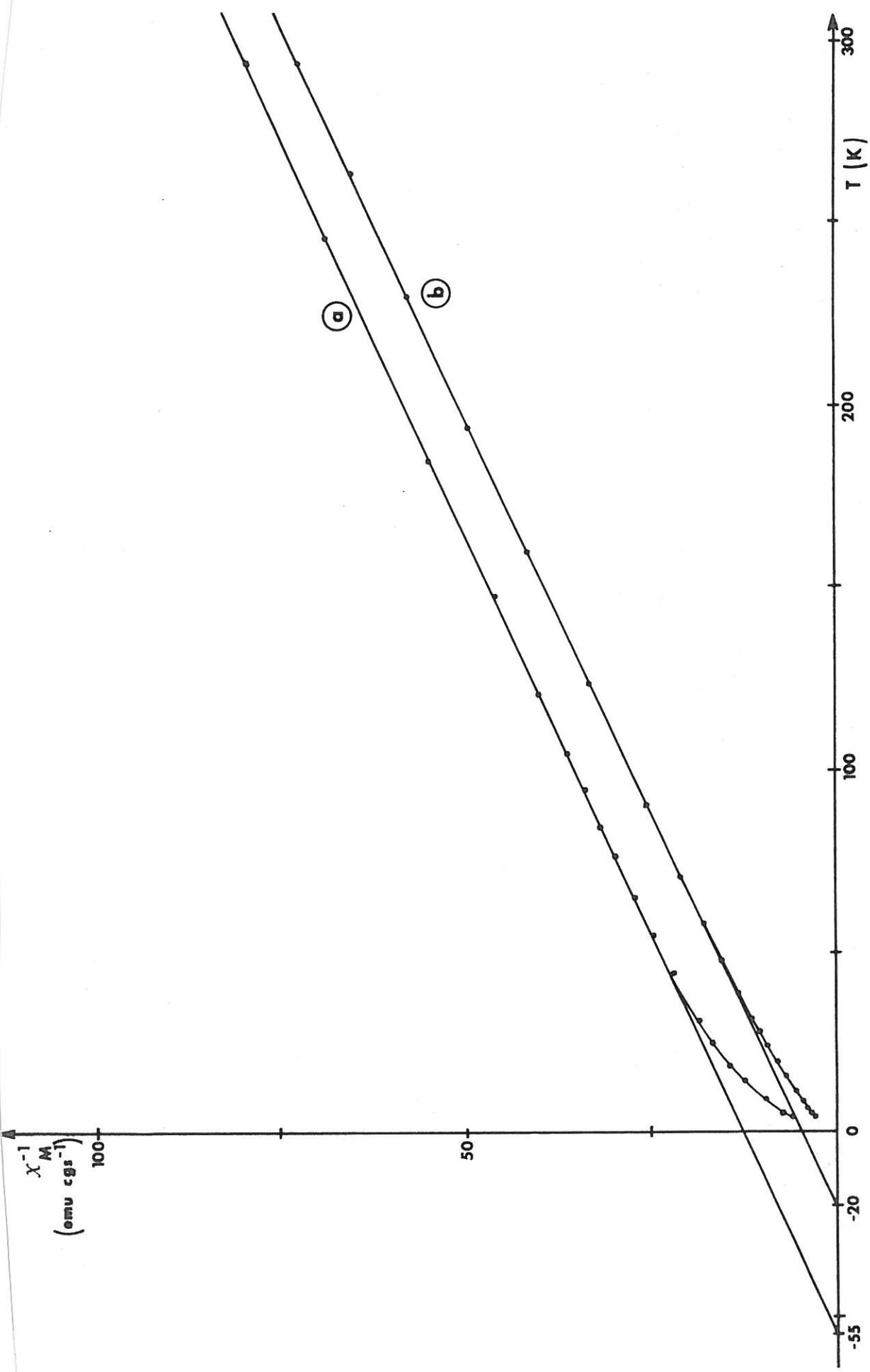


Figure 23 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique

(a) du verre (0.5 Sb_2O_3 - 0.5 MnCl_2)

(b) du verre (0.7 Sb_2O_2 - 0.3 MnCl_2).

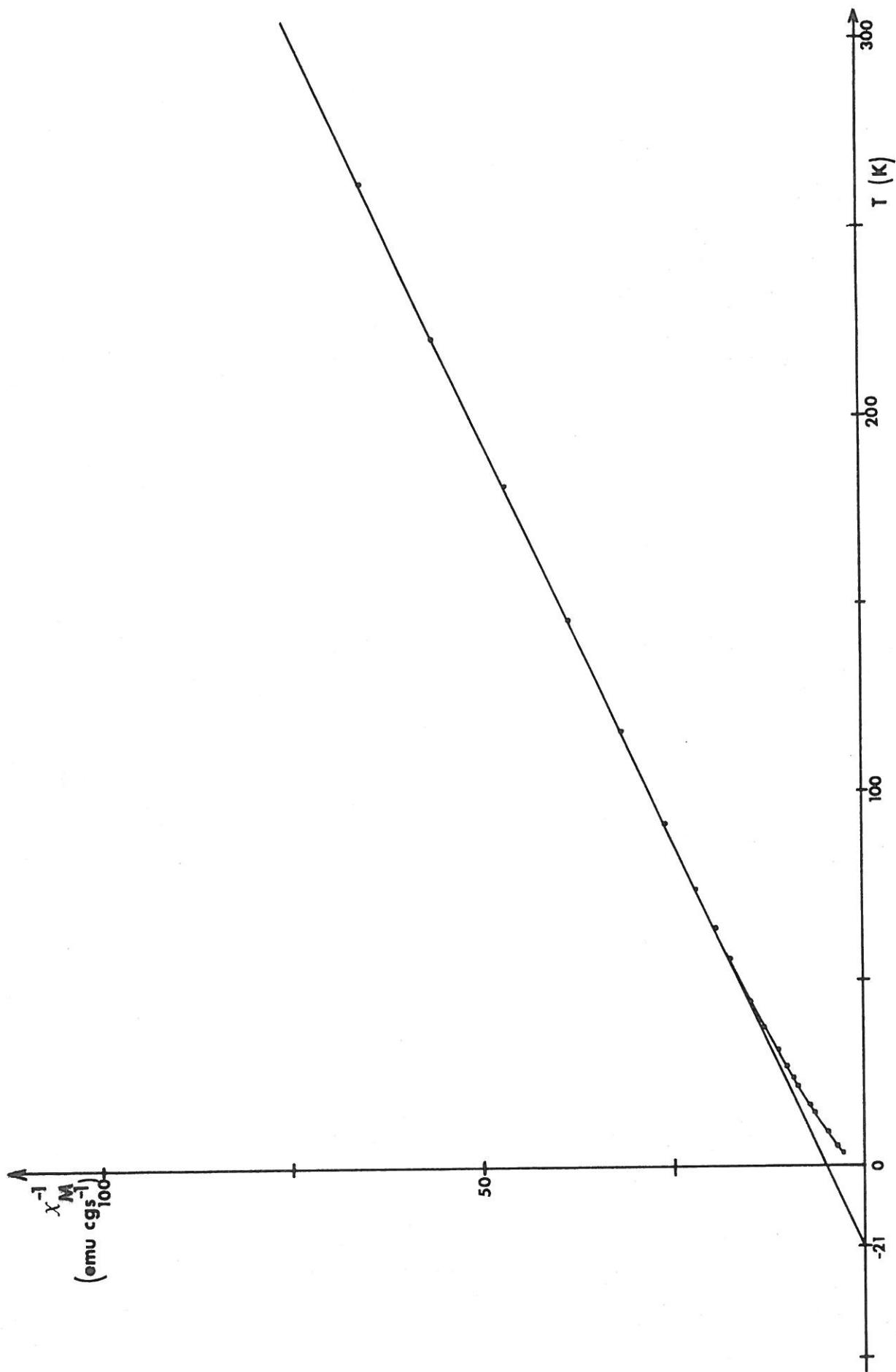


Figure 24 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du verre
(0.7 Sb_2O_3 - 0.3 MnBr_2).

Echantillon	θ_p (K)
verre (0.7 Sb_2O_3 -0.3 MnF_2)	- 25
MnF_2 cristallisé	-113
verre (0.5 Sb_2O_3 -0.5 $MnCl_2$)	- 55
verre (0.7 Sb_2O_3 -0.3 $MnCl_2$)	- 20
$MnCl_2$ cristallisé	3,3
verre (0.7 Sb_2O_3 -0.3 $MnBr_2$)	- 21
$MnBr_2$ cristallisé	- 2

Tableau 17 : Températures de CURIE paramagnétiques des verres (Sb_2O_3 - MnX_2) et des halogénures MnX_2 correspondants (97).

IV - 2 - Etude par RPE des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbX}_2$)
dopés par Mn^{2+} (X = Cl, Br ou I).

Nous avons effectué des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) de l'ion Mn^{2+} introduit comme sonde dans les verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$), ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbBr}_2$) et ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbI}_2$) par un dopage à 0,4 % en moles par le chlorure de manganèse.

IV - 2 -a- Technique expérimentale.

Les échantillons utilisés se présentaient sous forme de petits éclats vitreux d'un volume de quelques mm^3 . Les spectres ont été enregistrés, à température ambiante avec un spectromètre BRUCKER ER 200 tt fonctionnant en bande X. Les champs magnétiques ont été mesurés avec un gaussmètre à sonde RMN protonique, les fréquences par un fréquencesmètre HP 5342 A.

Cinq compositions vitreuses ont été privilégiées pour cette étude :

($0.8\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{PbCl}_2$) ; ($0.7\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbCl}_2$) ; ($0.5\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{PbCl}_2$) ;
($0.7\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbBr}_2$) ;
($0.7\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbI}_2$) ;

ainsi que des échantillons cristallisés, également dopés à 0,4 % en MnCl_2 , de PbCl_2 , Sb_2O_3 valentinite et PbSbO_2Cl phase cristallisée de composition proche de celle des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$).

IV - 2 -b- Résultats.

Pour chacun des cinq verres, le spectre RPE obtenu présente un signal centré sur g_{eff} voisin de 4,28 sur lequel on peut observer les six raies correspondant à une structure hyperfine ainsi qu'un second signal, beaucoup moins bien résolu, pour $g_{\text{eff}} = 2$. Seul le premier signal est réellement exploitable et permet d'atteindre les paramètres g_{eff} et A, constante de couplage hyperfin. La figure 25 en présente l'allure générale par l'exemple du verre ($0.8\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{PbCl}_2$). Le tableau 18 regroupe les valeurs de g_{eff} et A obtenues pour les échantillons vitreux.

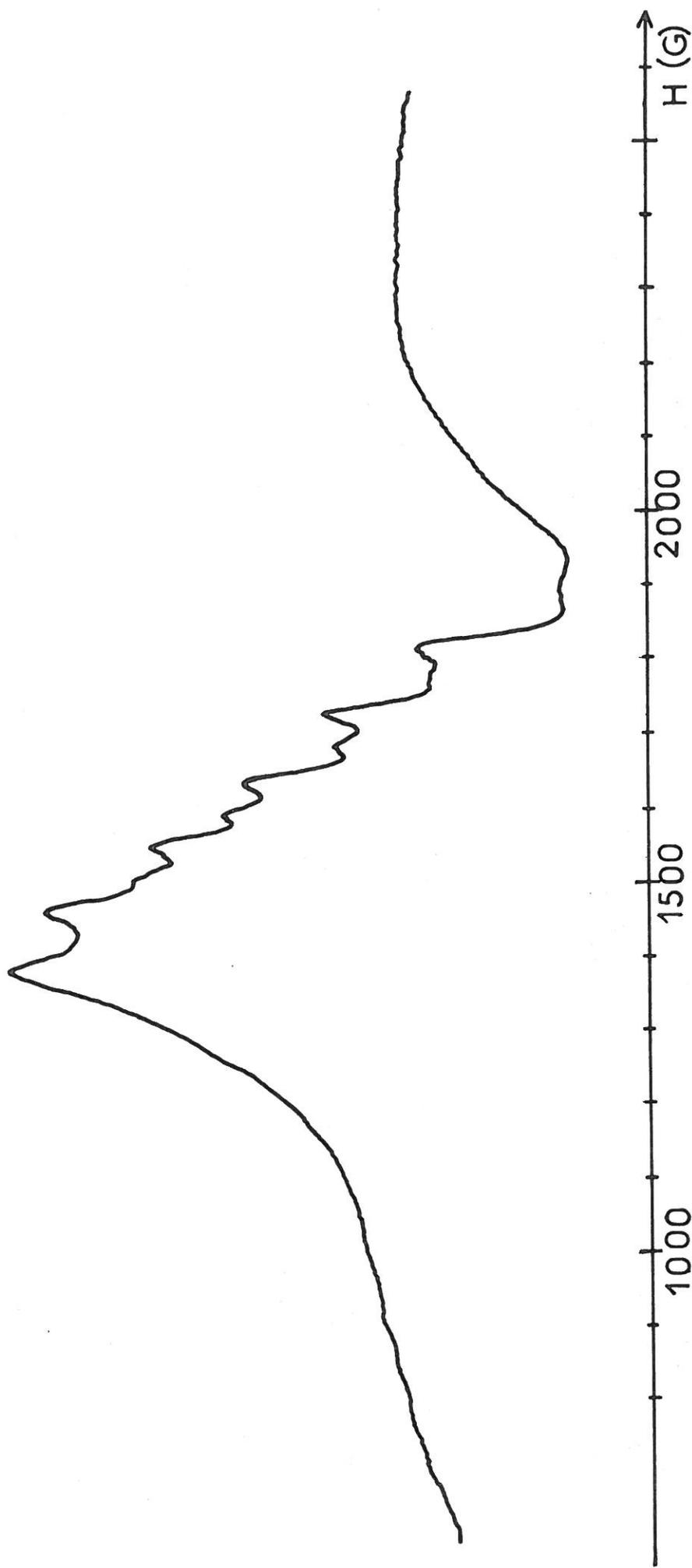


Figure 25 : Signal RPE à $g_{\text{eff}} = 4,28$ dans le verre ($0.8 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ PbCl}_2$) dopé à 0.4% en Mn^{2+} .

Composition	g_{eff}	A (Gauss)
0.8 Sb_2O_3 -0.2 PbCl_2	4,28	87,9
0.7 Sb_2O_3 -0.3 PbCl_2	4,28	85,2
0.5 Sb_2O_3 -0.5 PbCl_2	4,28	84,7
0.7 Sb_2O_3 -0.3 PbBr_2	4,28	84,2
0.7 Sb_2O_3 -0.3 PbI_2	4,28	83,9

Tableau 18 : Paramètres RPE des verres (Sb_2O_3 - PbX_2)
(X = Cl, Br ou I) dopés à 0,4 % en Mn^{2+} .

Dans le cas des échantillons cristallisés, on observe les deux signaux ($g_{\text{eff}}=2$ et $g_{\text{eff}}=4,28$) pour la phase PbSbO_2Cl , celui à $g_{\text{eff}}=2$ étant alors le plus intense ; seul apparaît le signal à $g_{\text{eff}}=2$ pour PbCl_2 et exclusivement celui à $g_{\text{eff}}=4,28$ pour la valentinite.

IV - 2 -c- Discussion.

Les deux signaux à $g_{\text{eff}}=2$ et $4,28$ correspondent à un comportement classique pour l'ion Mn^{2+} ($3d^5$) dans une matrice vitreuse (90) en remarquant toutefois que, dans notre cas, c'est le signal à $g_{\text{eff}}=4,28$ qui est le plus intense.

Le signal à $g_{\text{eff}}=4,28$ peut être interprété comme provenant d'ions Mn^{2+} en site cristallin de basse symétrie. Cette distorsion peut être due à la déformation du polyèdre de coordination ou bien à la présence dans ce polyèdre de ligandes différents ; la figure 26 présente les configurations tétraédriques ou octaédriques à ligandes mixtes qui conduisent à $g_{\text{eff}}=4,28$ (98).

Dans notre cas il semble que cette seconde explication puisse être retenue : en effet la diminution de la constante de couplage hyperfin A lorsque le pourcentage en PbCl_2 augmente dans la série des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$) peut s'expliquer par une augmentation de la covalence des liaisons Mn^{2+} ligande donc un enrichissement du polyèdre de coordination de Mn^{2+} en ions Cl^- .

On retrouve cette même tendance dans la série des verres ($0.7 \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.3 \text{PbX}_2$) ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I), le paramètre A diminuant de Cl à I lorsque l'halogène considéré donne une liaison de plus en plus covalente.

Le signal à $g_{\text{eff}}=2$, moins intense que le précédent, est généralement interprété comme étant dû à des ions Mn^{2+} placés en dehors du réseau vitreux, dans des clusters, des paires ou des inclusions microcristallines (100).

Ainsi, quand la sonde RPE Mn^{2+} entre dans le réseau vitreux des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbX}_2$), elle s'y place dans un site très distordu avec un environnement mixte oxygène-halogène que l'on retrouve dans (PbSbO_2Cl). Dans le cas contraire elle adopte un site plus symétrique en dehors du réseau vitreux.

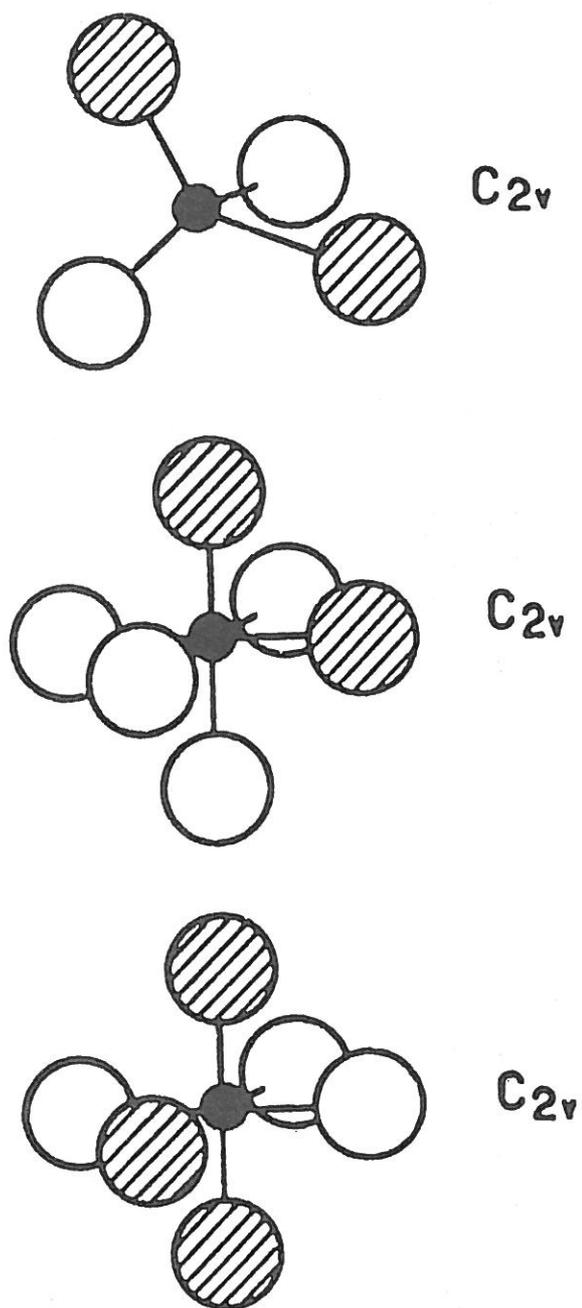


Figure 26 : Polyèdres de coordinance à ligandes mixtes(\bigcirc , $\textcircled{\text{hatched}}$) conduisant à des valeurs de g_{eff} de 4,28. (d'après (98)).

V - APPROCHE STRUCTURALE DES VERRES ($Sb_2O_3-R_mX_n$).

La connaissance de la structure d'un verre est aussi essentielle que celle d'une phase cristallisée pour en expliquer les diverses propriétés. Malheureusement la périodicité spatiale caractéristique d'une phase cristallisée n'existe pas dans le verre et les investigations classiques par diffraction (rayons X, neutrons ou électrons) y perdent beaucoup de leur efficacité.

De fait, les études structurales dans un verre se limitent souvent à la détermination de l'ordre local qui existe à l'échelle des polyèdres de coordination des atomes ($< 5\text{Å}$) et à des hypothèses sur l'enchaînement à plus longue distance de ces polyèdres. Les spectroscopies vibrationnelles (diffusion RAMAN, spectroscopie IR), mettant en jeu les différents modes de vibration des édifices atomiques, sont bien adaptées à ce problème même si les spectres obtenus sont généralement moins bien résolus que ceux des cristaux.

Nous avons ainsi entamé une étude par diffusion RAMAN des verres ($Sb_2O_3-R_mX_n$) en nous appuyant pour son interprétation sur les informations préalables fournies par une étude cristallographique des phases obtenues par recristallisation des verres, moyen simple de retrouver à partir du verre un ordre cristallin à longue distance permettant une étude structurale par diffraction X.

V - 1 - La cristallisation dans les verres



V - 1 - a- Recristallisation thermique.

Comme le montre l'analyse thermique différentielle, une élévation de la température provoque sur la plupart des verres après la transition vitreuse, une recristallisation. Nous avons étudié ce phénomène pour les verres du système binaire ($Sb_2O_3-PbCl_2$) pour lesquels il survient entre 300°C et 400°C (voir II-1).

Nous avons procédé à de nombreuses recristallisations pour diverses compositions vitreuses ; l'échantillon vitreux était réduit en poudre (spectre X sur la figure 27a) et scellé en tube d'or ou bien placé en petits éclats dans une nacelle d'or puis chauffé dans un four tubulaire durant 12 à 36 heures à des températures comprises entre 350°C et 400°C. Les produits cristallisés ainsi obtenus ont été caractérisés par leur spectre de diffraction X sur poudre. La figure 27c donne l'allure générale des diffractogrammes de recristallisation : deux phases peuvent y être identifiées :

(i) La variété valentinite de l'oxyde d'antimoine : son diffractogramme X, donné en (b) sur la figure 27, correspond à une structure orthorhombique formée de doubles chaînes de pyramides à base triangulaire (Sb O_3). L'antimoine, de valence +III, est en coordinance 3, son doublet électronique $5s^2$ se positionnant à l'opposé de la base (O_3) (voir figure 18).

(ii) Une phase quadratique, dont le diffractogramme X est présenté sur la figure 27 d, isotype de PbBiO_2Cl que l'on peut donc classer parmi les phases dites de SILLEN (101) : l'ensemble de ces phases est caractérisé par une formule du type ABO_2X (A étant généralement Pb ou un alcalinoterreux et B étant Sb ou Bi) avec une structure en feuillets $(\text{ABO}_2)_n^{n+}$ séparés par des couches d'halogènes $(\text{X})_n^{n-}$ (voir figure 28, pour le cas d'une simple couche de chlore). Dans notre cas, la composition de la phase obtenue pourrait être PbSbO_2Cl signalée par SILLEN (102) avec une structure quadratique, pour certaines conditions de préparation, alors que le minéral nadorite PbSbO_2Cl est normalement de structure orthorhombique, n'étant quadratique que pour la composition $(\text{PbSbO}_{2,125}\text{Cl}_{0,75})$ (103). Malgré cette ambiguïté sur la composition, nous pouvons néanmoins conclure sur l'environnement de l'antimoine et du plomb dans cette phase : Sb est au sommet d'une pyramide à base carrée formée par 4 atomes d'oxygène, son doublet libre se positionnant à l'opposé de cette base dans une cavité de la couche chlorée, l'atome d'antimoine n'ayant donc pas de liaison forte avec les atomes de chlore ; Pb occupe le sommet commun à deux pyramides à bases carrées, l'une formée de 4 atomes d'oxygène, l'autre de 4 atomes de chlore (figure 28).

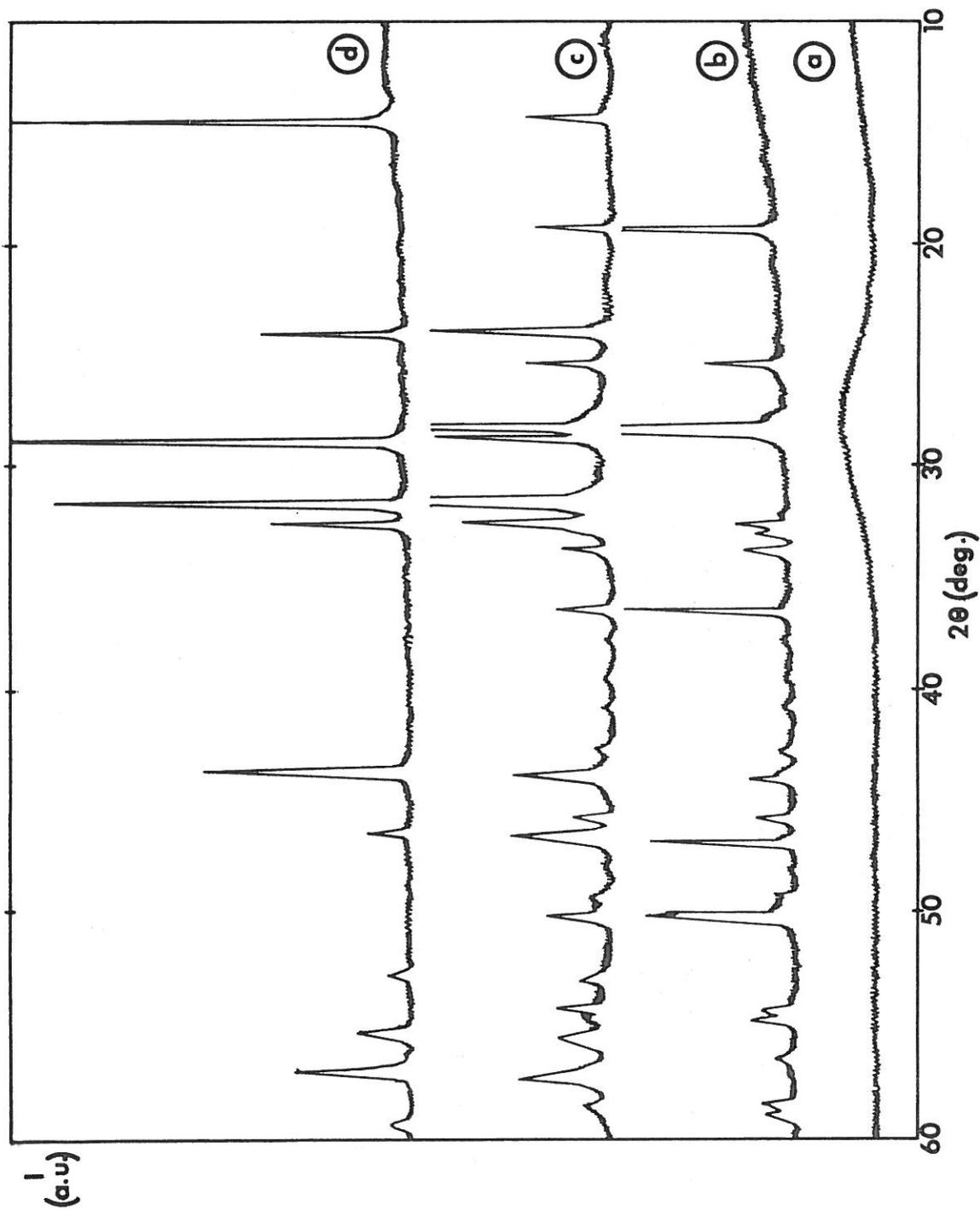


Figure 27 : Diffractogrammes X (CuK α) : (a) verre (0.7Sb₂O₃-0.3PbCl₂) ; (b) Sb₂O₃ valentinite ;
 (c) Produits de recristallisation ; (d) PbSbO₂Cl quadratique.

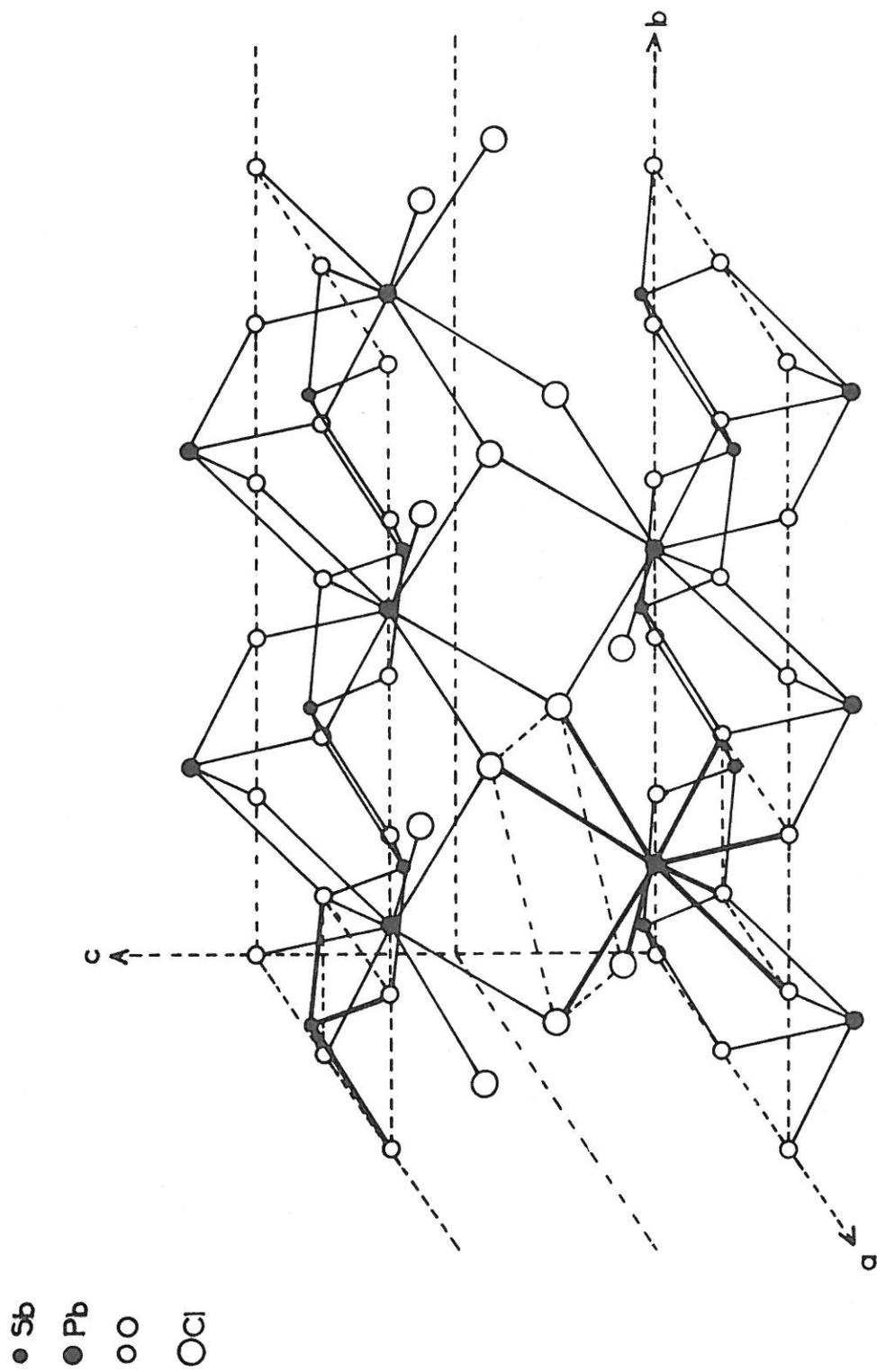


Figure 28 : Schématisation de la structure nadorite (d'après (102)).

L'évolution de la cristallisation en fonction de x lorsque l'on décrit le domaine vitreux $0,15 \leq x \leq 0,50$ du système $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{PbCl}_2)$ correspond, quand x croît, à une diminution de l'intensité des pics de la valentinite au profit de ceux de la phase (ii); les deux cas limites correspondent à $x = 0,15$ où seule la valentinite apparaît et à $x = 0,50$ où seule la phase quadratique (ii) semble cristalliser.

Ainsi l'apparition de ces deux phases lors de la recristallisation du verre $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2)$ semble indiquer la présence dans le réseau vitreux d'antimoine en coordinance 3 avec l'oxygène qui recristalliserait pour donner les chaînes de la valentinite et d'antimoine en coordinance 4 qui pourrait donner avec le plomb la phase quadratique (ii).

Nous avons ensuite étendu cette étude aux autres verres $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{X}_n)$. Les diffractogrammes de recristallisation obtenus ont permis de retrouver dans chaque cas les pics de Sb_2O_3 valentinite. Les autres pics de diffraction, d'indexation délicate, n'ont pas permis d'identifier les phases cristallisées correspondantes.

V - 1 -b- Recristallisation par attaque de l'eau.

Dans le cadre de la caractérisation des verres $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{R}_m\text{X}_n)$ nous avons été amenés à déterminer leur solubilité dans l'eau. A l'exception des verres à KF et à LiCl, tous les verres cités dans le tableau 11 (I-2-b) résistent à l'eau atmosphérique ou à un lavage par de l'eau froide. Par contre une immersion durant 12 heures dans de l'eau portée à 80°C provoque une attaque de surface. Le verre étant sous forme d'un petit parallélépipède, moins de 5% de sa masse passe en solution, l'effet principal étant une recristallisation qui s'opère à partir de la surface sur 0,5 mm en profondeur. Cette couche peut être aisément décollée du bloc de verre pour une analyse aux rayons X. Pour les verres $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{MnCl}_2)$, $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SrCl}_2)$ et $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbBr}_2)$ le produit cristallisé est constitué principalement de Sb_2O_3 valentinite; par contre dans le cas des verres $(\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{PbCl}_2)$, la valentinite et la phase quadratique que nous venons

de décrire apparaissent simultanément. Nous confirmons ainsi les résultats obtenus par recristallisation thermique des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$).

V - 2 - Etude des verres ($\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$) par spectroscopie RAMAN.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. COUZI du Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge de l'Université de Bordeaux I.

V - 2 -a- Partie expérimentale.

Les échantillons de verres ($(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-xPbX}_2$) ($X = \text{Cl, Br ou I}$) et ($(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-xMnX}_2$) ($X = \text{F ou Cl}$) ont été taillés sous forme de parallélépipèdes mesurant environ $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$; les faces ont été soigneusement polies, de sorte que les échantillons deviennent parfaitement transparents.

Les spectres RAMAN ont été enregistrés indifféremment sur un spectromètre JOBIN-YVON type RAMANOR HG 25, double monochromateur à réseaux holographiques concaves ou sur un spectromètre CODERG T 800, triple monochromateur à réseaux plans, couplés respectivement à des lasers à argon ionisé SPECTRA-PHYSICS modèles 165 et 171. Nous avons utilisé la raie d'émission de l'argon à 5145 \AA avec une puissance de l'ordre de 500 mW, sauf dans le cas des verres ($(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-xPbI}_2$) où nous avons utilisé la raie d'émission à 6328 \AA d'un laser à hélium-néon SPECTRA-PHYSICS modèle 125 A. Dans ces conditions expérimentales, les échantillons n'ont subi aucune détérioration (fusion, recristallisation). La détection était assurée, dans le cas du spectromètre RAMANOR, par un photomultiplicateur d'électrons EMI avec amplification continue et dans le cas du spectromètre CODERG par un photomultiplicateur RCA refroidi, couplé à un système de comptage de photons. Les largeurs spectrales de fente utilisées allaient de 1 à 3 cm^{-1} selon le cas.

V - 2 -b- Résultats.- Systèmes $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbX}_2)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I).

Les spectres RAMAN des verres appartenant au système $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbCl}_2)$ ($0,15 \leq x \leq 0,50$), enregistrés à température ambiante, sont représentés sur la figure 29 ; ils présentent tous une bande large et asymétrique centrée sur 410 cm^{-1} très semblable à celle observée dans Sb_2O_3 amorphe obtenu en tube de quartz (79). L'addition progressive de PbCl_2 provoque une accentuation de l'asymétrie et pour $x = 0,50$, un épaulement est très nettement observé vers 480 cm^{-1} . Parallèlement à cette évolution spectrale, on note une forte diminution de l'intensité du massif à $410 - 480 \text{ cm}^{-1}$ au profit de la diffusion de basse fréquence constituée d'une bande large vers 190 cm^{-1} et du "pic boson", caractéristique de l'état vitreux (104), situé dans notre cas vers 30 cm^{-1} (figure 29).

Le remplacement de PbCl_2 par PbBr_2 ou PbI_2 ne modifie pas de façon notable l'allure du massif à $410 - 480 \text{ cm}^{-1}$ observé pour tous les verres $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbX}_2)$, comme le montre la figure 30 pour les compositions à $x = 0,30$. On peut par contre observer un changement de l'allure du massif de basse fréquence, se traduisant par une augmentation de l'intensité du "pic boson" ($\text{PbCl}_2 < \text{PbBr}_2 < \text{PbI}_2$) et par un déplacement vers les basses fréquences de la bande à 170 cm^{-1} (150 cm^{-1} pour PbBr_2 et 115 cm^{-1} pour PbI_2). Tous ces spectres sont, dans leur ensemble, très fortement polarisés à l'exception du "pic boson" que l'on observe nettement sur les spectres VH de la figure 29.

- Systèmes $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{MnX}_2)$ ($X = \text{F}$ ou Cl).

Les spectres RAMAN des verres $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{MnX}_2)$ sont représentés sur la figure 31 pour $X = \text{F}$ et $0,15 \leq x \leq 0,35$ et sur la figure 32 pour $X = \text{Cl}$ et $0,125 \leq x \leq 0,60$. Les deux valeurs supérieures, $x = 0,35$ pour MnF_2 et $x = 0,60$ pour MnCl_2 , correspondent aux limites supérieures des domaines vitreux (tableau 11) donc à des échantillons présentant des traces de cristallisation. Pour les faibles pourcentages en MnX_2 ($0,125 \leq x \leq 0,25$), on retrouve la large bande asymétrique à 410 cm^{-1} et on note également une légère augmentation de

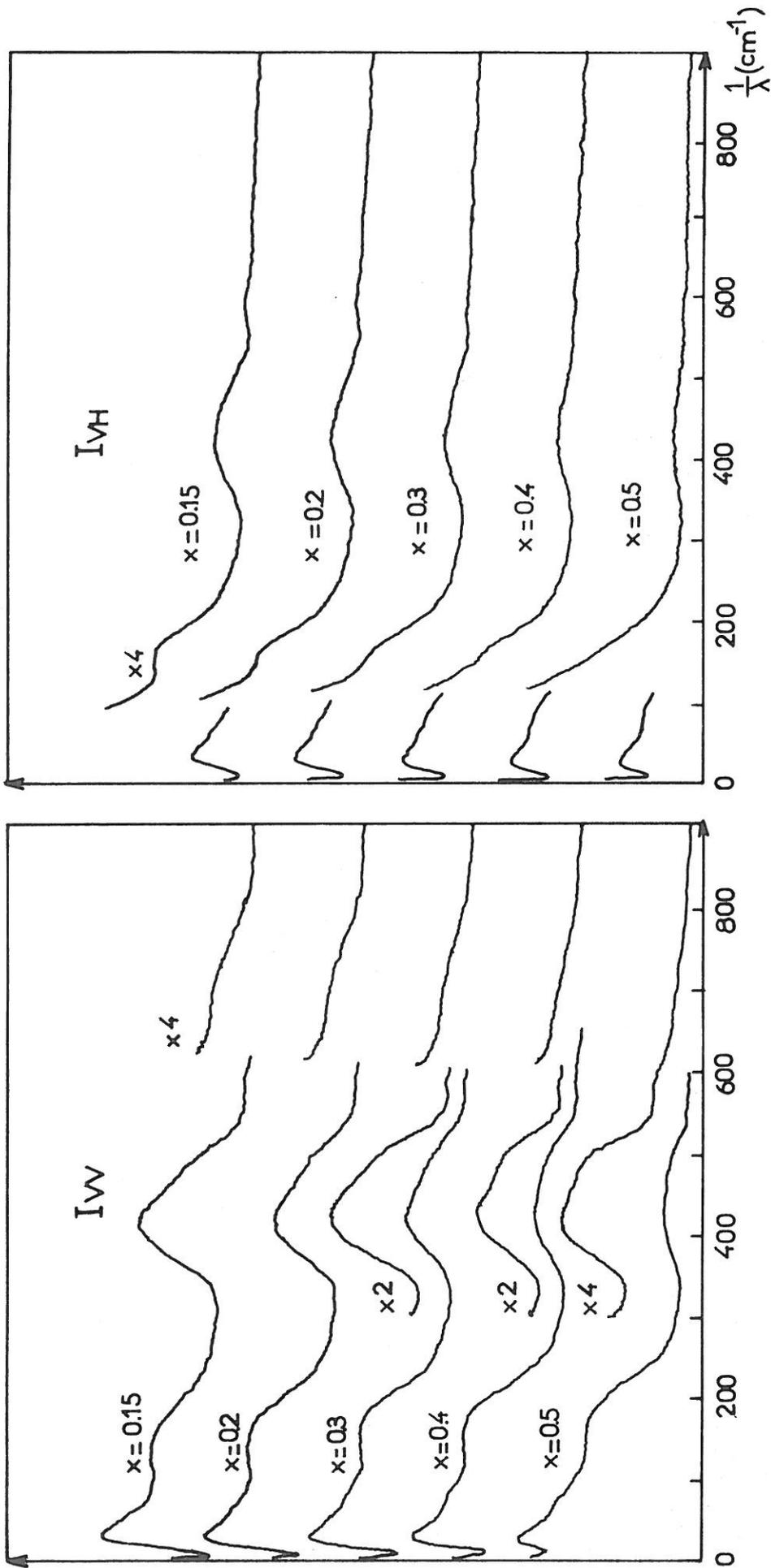


Figure 29 : Spectres de diffusion RAMAN I_{VV} et I_{VH} des verres
 ((1-x) Sb_2O_3 -x $PbCl_2$) pour $0.15 \leq x \leq 0.50$.

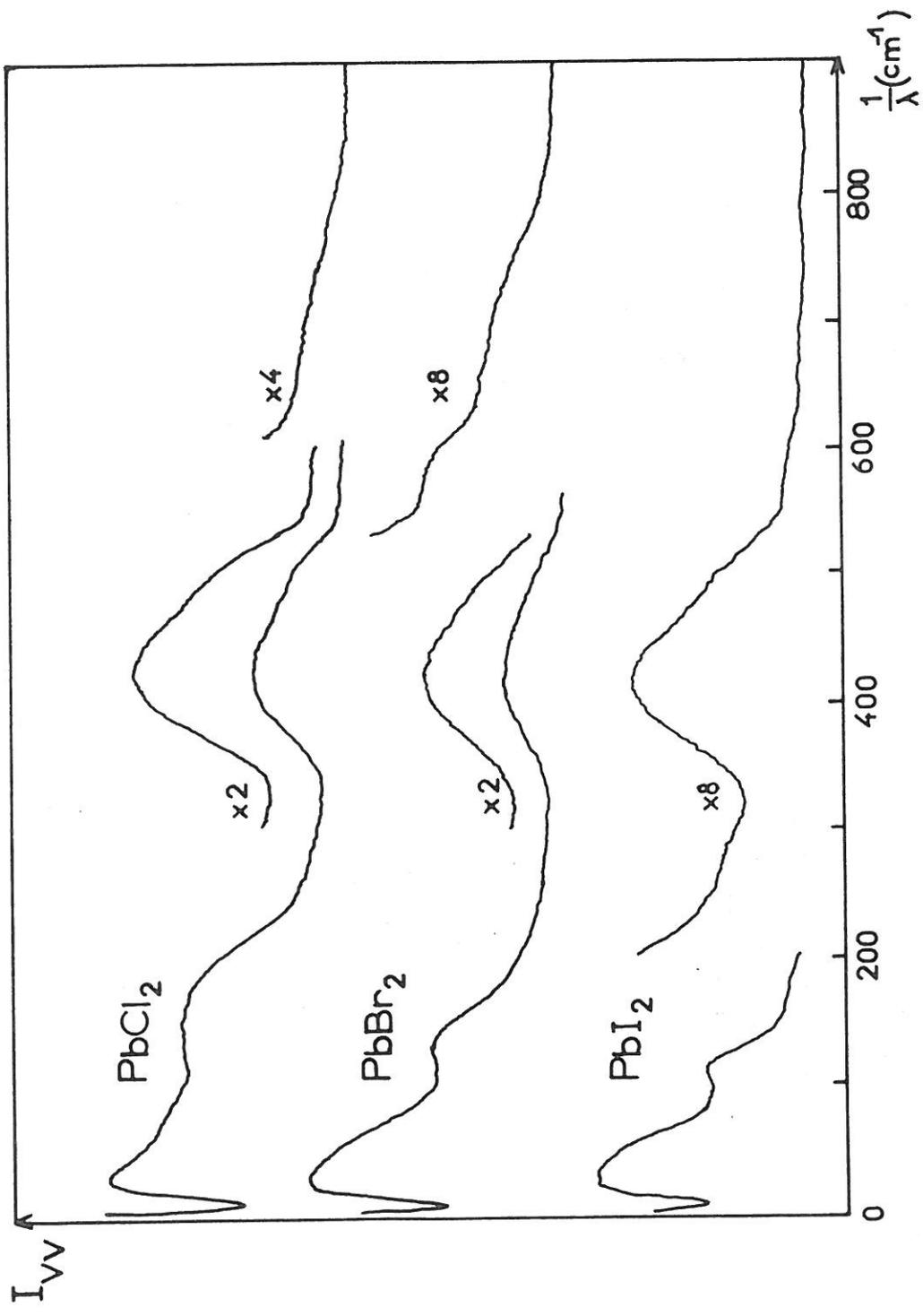


Figure 30 : Spectres de diffusion RAMAN I_{VV} des verres $(0.7 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.3 \text{ PbX}_2)$
pour $X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I .

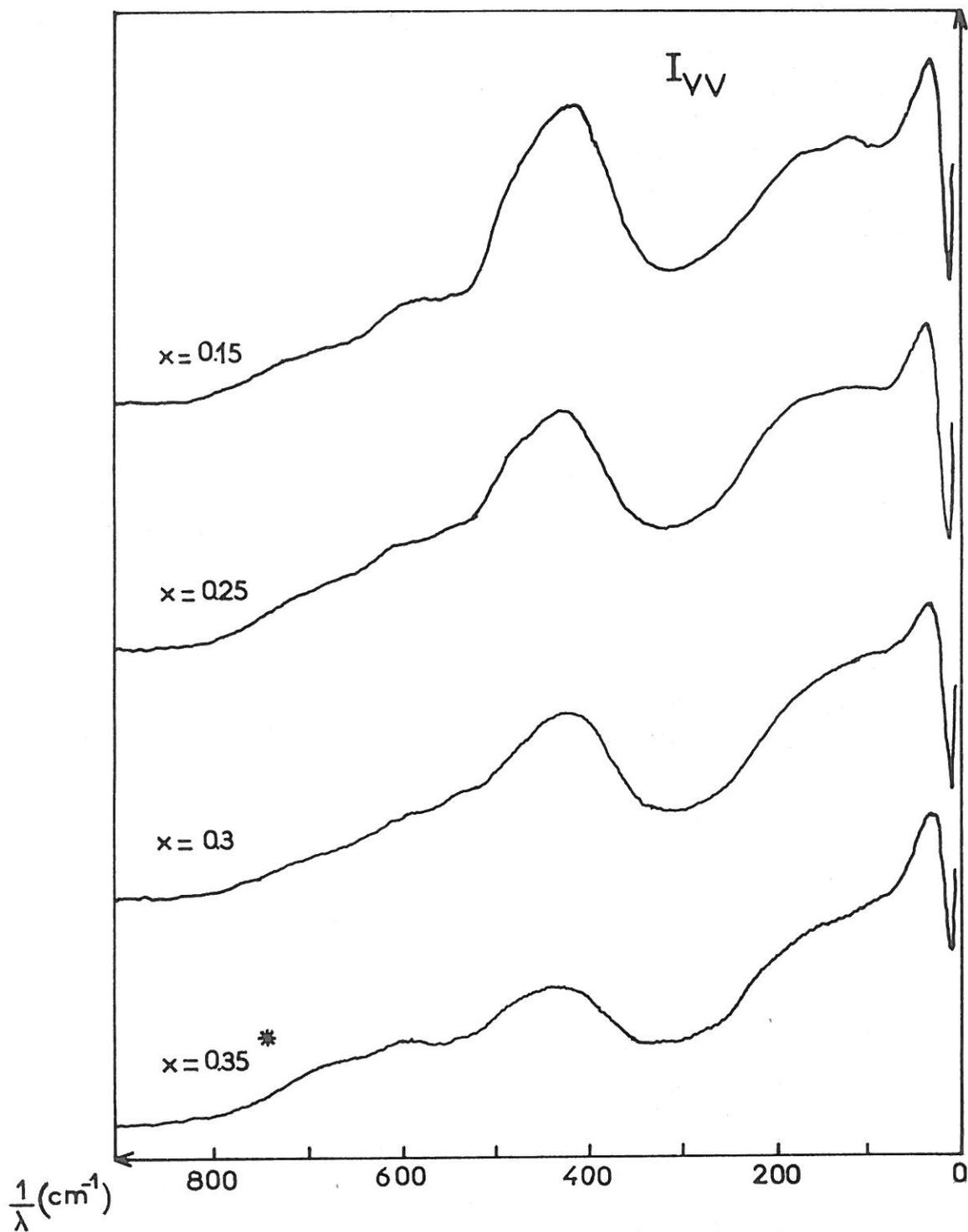


Figure 31 : Spectres de diffusion RAMAN I_{VV} des verres ((1-x) Sb₂O₃-x MnF₂) pour 0.15 ≤ x ≤ 0.35 (* l'échantillon x = 0.35 est une vitrocéramique).

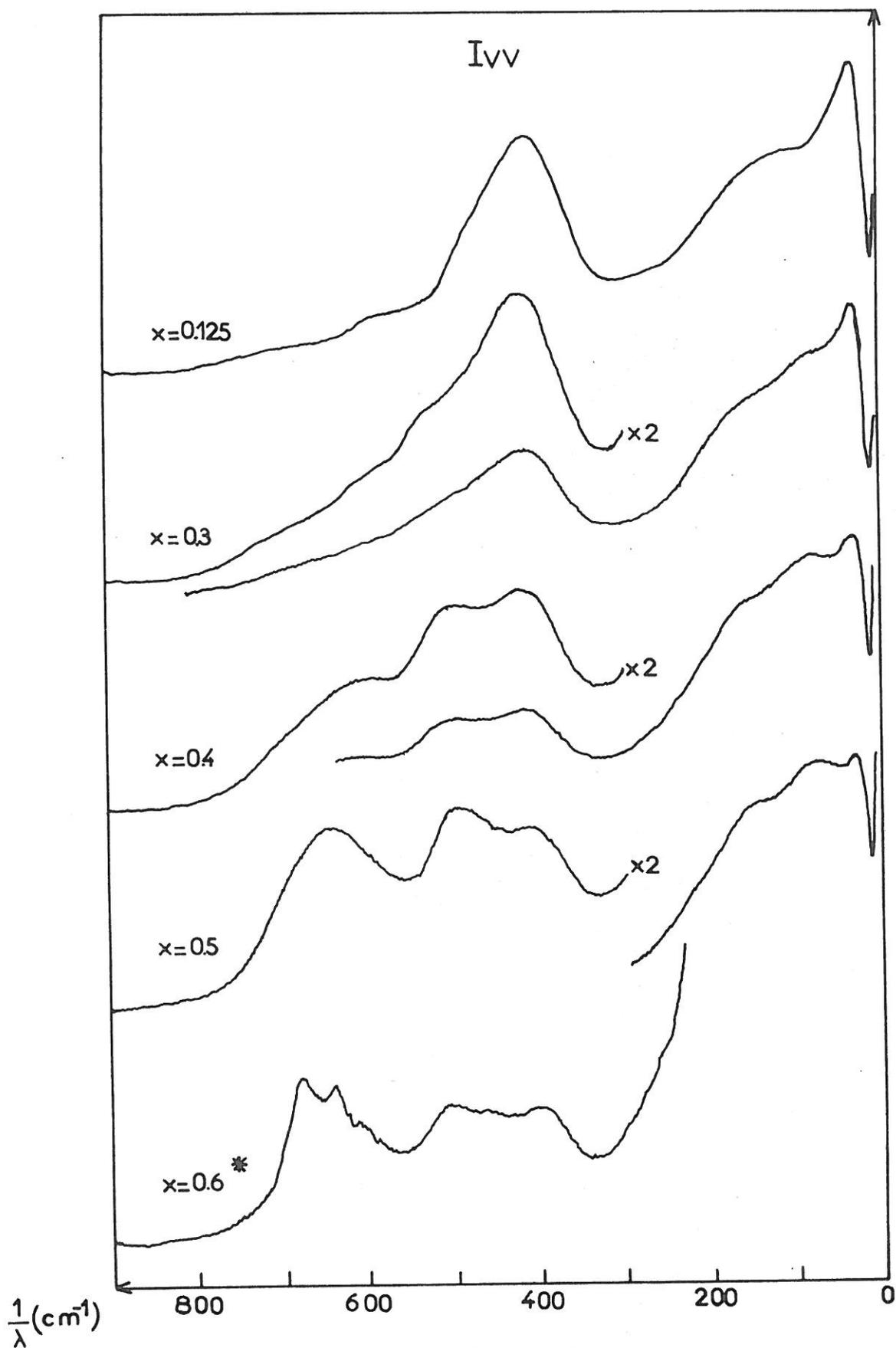


Figure 32 : Spectres de diffusion RAMAN I_{VV} des verres $((1-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{MnCl}_2)$ pour $0.125 \leq x \leq 0.60$
(* L'échantillon $x = 0.60$ est une vitrocéramique).

son asymétrie au fur et à mesure que x augmente dans ce domaine de compositions. Pour les valeurs de x plus élevées ($0.25 \leq x \leq 0.60$) il apparaît deux bandes larges à 510 et 650 cm^{-1} qui dominent alors le massif à 410-480 cm^{-1} ; cet effet est particulièrement visible sur la figure 32 où le pourcentage en MnCl_2 atteint des valeurs élevées. Parallèlement à cette évolution, la diffusion de basse fréquence devient de plus en plus intense (bandes vers 70 et 150 cm^{-1}) au fur et à mesure que x augmente. Comme précédemment tous les spectres sont très fortement polarisés, à l'exception du "pic boson" toujours situé vers 30 cm^{-1} .

V - 3 - Discussion et modèle structural.

Les études antérieures (79) ont montré que Sb_2O_3 vitreux (compte tenu des réserves que nous avons faites en I-2-d sur sa synthèse) présente un spectre RAMAN complexe, constitué de bandes larges situées respectivement à 605 cm^{-1} (faible), 465 cm^{-1} (moyenne) et 408 cm^{-1} (forte), formant un massif asymétrique mal résolu ainsi que d'une bande d'intensité moyenne à 165 cm^{-1} (figure 33). Ces spectres ont été interprétés (79) en termes de vibrations des édifices moléculaires $\text{O}_2\text{Sb-O-SbO}_2$ constitués d'unités pyramidales à base triangulaire SbO_3 , reliées entre elles par des ponts Sb-O-Sb . Ainsi, les bandes à 165 cm^{-1} et 605 cm^{-1} ont pu être attribuées respectivement aux vibrations de valence symétriques et antisymétriques des ponts Sb-O-Sb et les bandes à 408 cm^{-1} et 465 cm^{-1} aux vibrations de valence symétriques et antisymétriques des pyramides SbO_3 .

Un modèle "moléculaire" assez semblable avait été adopté pour rendre compte des spectres RAMAN des verres As_2O_3 (105), As_2S_3 et As_2Se_3 (106, 107) qui présentent de fortes analogies avec le spectre de Sb_2O_3 vitreux. Plus récemment LUCOVSKY et GALEENER ont effectué un rapprochement entre les spectres RAMAN de As_2O_3 vitreux et ceux des deux variétés cristallines du trioxyde d'arsenic (figure 33) ; l'arsénolite, variété cubique, est constituée comme la sénarmontite, de molécules M_4O_6 positionnées dans un réseau cubique et la claudétite, variété monoclinique, possède une structure en couches de pyramides à base triangulaire AsO_3 . D'après ces auteurs, le verre As_2O_3 présente différentes structures locales rappelant celles de l'arsénolite d'une part et de la claudétite d'autre part.

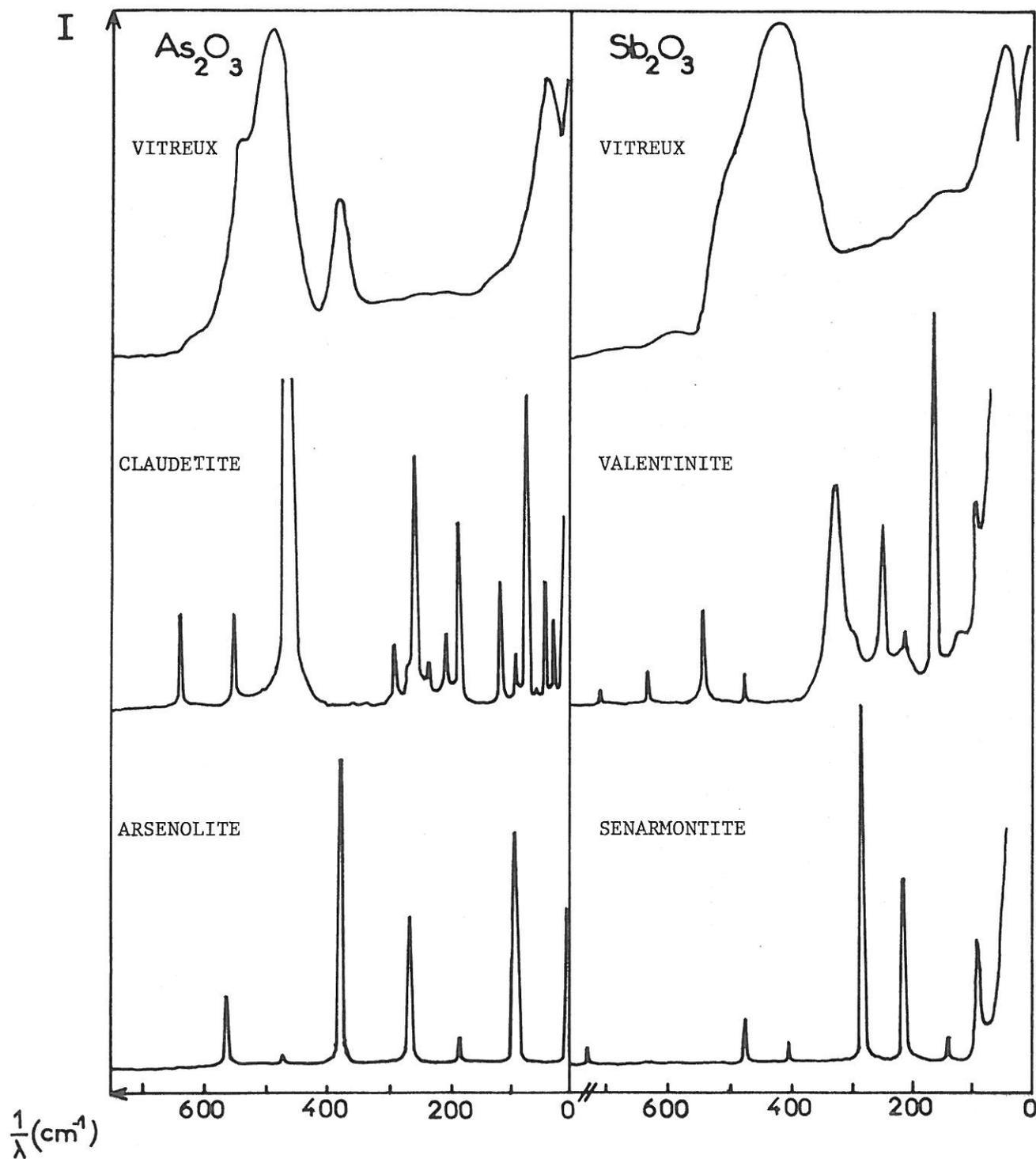


Figure 33 : Spectres de diffusion RAMAN des verres As_2O_3 et Sb_2O_3 ainsi que de leurs variétés cristallines respectives : arsénolite, claudétite et sénarmontite, valentinite (d'après (79)).

Un tel modèle, également applicable aux verres As_2S_3 et As_2Se_3 (108), ne s'oppose pas à l'approche moléculaire de (79) mais permet de rendre compte de la structure du verre à une plus grande échelle spatiale.

Dans le cas de Sb_2O_3 , un tel rapprochement entre le verre et les variétés cristallisées, sénarmontite (molécules Sb_4O_6) et valentinite (doubles chaînes de pyramides SbO_3) est beaucoup moins évident ; en particulier, aucune raie intense du spectre RAMAN de la valentinite ne se retrouve sur le spectre du verre (figure 33), ce qui semble exclure la présence dans le verre de chaînes de pyramides SbO_3 comme le concluaient HASEGAWA et al. (77) par des études de diffraction X. Etant donnée la grande similitude existant entre les spectres RAMAN des verres As_2O_3 , As_2S_3 , As_2Se_3 et Sb_2O_3 , nous serions donc tentés de conclure que Sb_2O_3 vitreux est lui aussi constitué de fragments de type moléculaire Sb_4O_6 reliés par des ponts Sb-O-Sb à des fragments en couches de pyramides SbO_3 ; cependant une telle hypothèse est difficilement vérifiable puisqu'une structure en couches (analogue à la claudétite As_2O_3 ou à l'orpiment As_2S_3) n'est pas connue dans le cas de Sb_2O_3 . Toutefois nous retiendrons avec certitude que l'unité structurale élémentaire de Sb_2O_3 vitreux est une pyramide à base triangulaire SbO_3 ; l'agencement à moyenne distance de ces pyramides (chaînes, couches ou molécules "cage-like" Sb_4O_6) est difficile à déterminer avec certitude.

L'addition d'un halogénure de plomb PbX_2 à Sb_2O_3 provoque des modifications sensibles des spectres RAMAN des verres ainsi obtenus, par rapport à ceux de Sb_2O_3 vitreux. Afin de s'appuyer sur les informations apportées par les études de cristallisation, nous avons également enregistré les spectres RAMAN de la nadorite PbSbO_2Cl et de quelques produits de recristallisation des verres (Sb_2O_3 - PbCl_2). Le spectre de la nadorite, présenté sur la figure 34, montre quelques analogies avec celui du verre ($0.5\text{Sb}_2\text{O}_3$ - 0.5PbCl_2): le massif à basse fréquence présent sur le spectre du verre peut être considéré comme l'enveloppe non résolue des raies du spectre de la nadorite ; on constate également l'absence sur les deux spectres du massif à $410\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des motifs SbO_3 qui seraient donc remplacés dans les verres (Sb_2O_3 - PbCl_2) par des motifs SbO_4 typiques de PbSbO_2Cl .

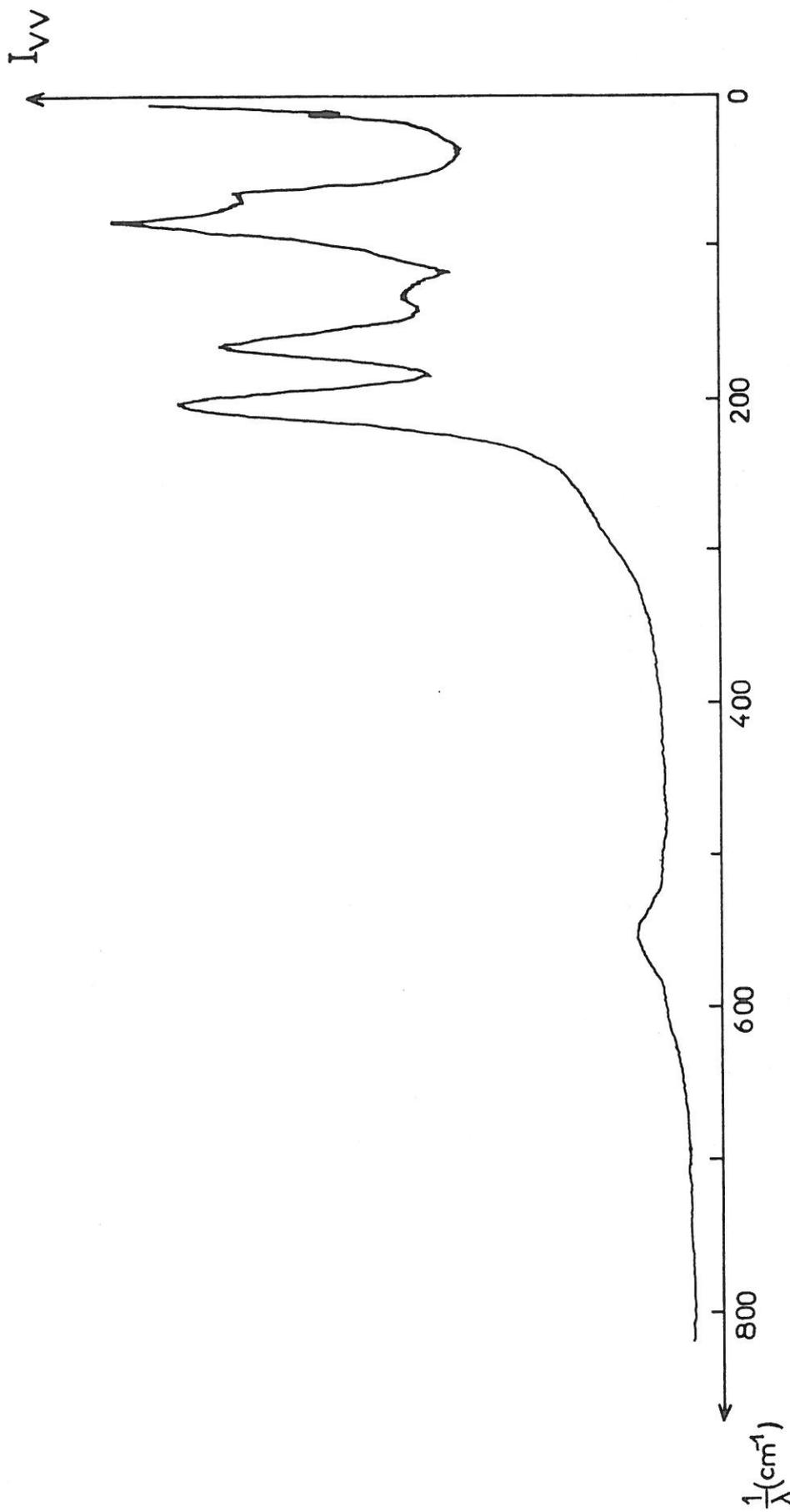


Figure 34 : Spectre de diffusion RAMAN I_{VV} de PbSbO_2Cl .

Concernant les modes de vibration du plomb que l'on devrait visualiser sur les spectres du verre ($0.5\text{Sb}_2\text{O}_3-0.5\text{PbCl}_2$), signalons que les bandes de valence Pb-O correspondant à des motifs PbO_4 ont été localisées aux alentours de 150 cm^{-1} dans les phases cristallisées PbO, Pb_2SiO_4 ainsi que dans les verres de composition $((1-x)\text{SiO}_2-x\text{PbO})$ pour $0.33 < x < 0.66$ (109) ; malheureusement le spectre de la nadorite est mal résolu à ces basses fréquences et ne permet pas de les confirmer. Néanmoins une bande large à 190 cm^{-1} apparaît sur les spectres des verres $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbCl}_2)$ quand x croît (figure 29), bien qu'elle soit en grande partie masquée par le pic boson. Afin de nous affranchir de ce dernier, nous avons analysé dans cette région les spectres des verres chlorés mais aussi bromés et iodés, à l'aide de la formule de SHUKER et GAMMON (104) permettant de définir une intensité réduite $I_{\text{red}}(\omega)$ telle que :

$$I_{\text{red}}(\omega) = I_{\text{obs}}(\omega) \cdot \frac{\omega}{(n(\omega) + 1)}$$

où $I_{\text{obs}}(\omega)$ est l'intensité observée et $n(\omega)$ le facteur de population de BOSE-EINSTEIN :

$$n(\omega) = \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{kT} - 1}$$

$I_{\text{red}}(\omega)$ représente ainsi beaucoup mieux, aux basses fréquences, les densités d'états de vibration (104). La figure 35 représente $I_{\text{red}}(\omega)$ pour les trois verres $(0.7\text{Sb}_2\text{O}_3-0.3\text{PbCl}_2)$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$ et I) ; on y observe très nettement la présence d'une bande dont la position varie avec la nature de l'halogène : elle ne peut donc être attribuée aux seules vibrations Pb-O. Par ailleurs, ses variations de fréquence avec X sont nettement moins importantes que celles attendues pour des modes mettant en jeu uniquement des liaisons Pb-X. Ce résultat pourrait s'expliquer par un environnement mixte d'oxygène et d'halogène pour le plomb, les vibrations des édifices correspondants résultant alors de couplages entre modes de valence Pb-O et Pb-X. L'hypothèse de l'existence d'un site de type Cl_4PbO_4 identique à celui qu'occupe le plomb dans la nadorite n'est donc pas exclue.

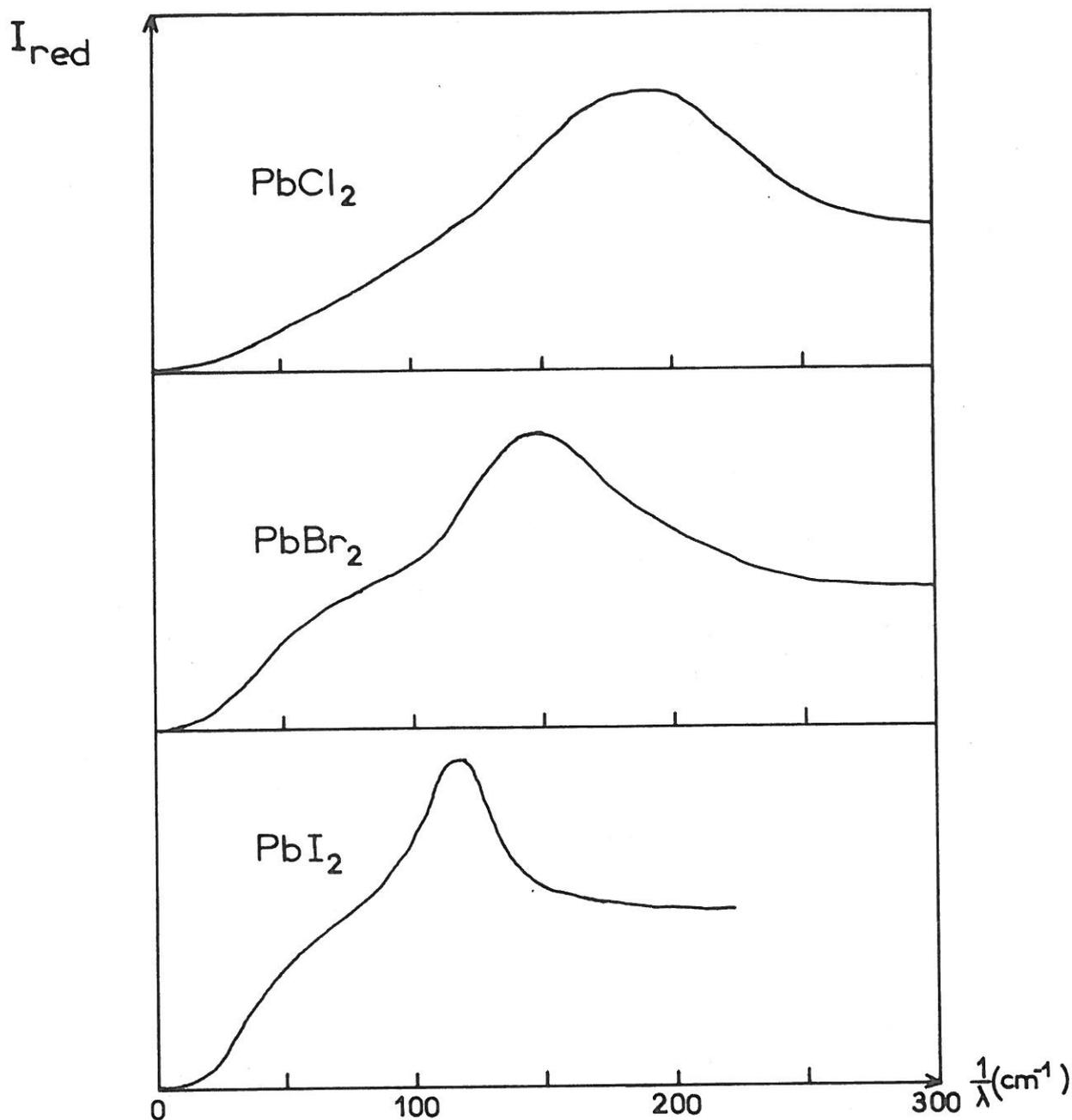


Figure 35 : Spectres de diffusion RAMAN I_{VV} aux basses fré-
quences en $I_{red}(\omega) = I_{obs}(\omega) \cdot \frac{\omega}{(n(\omega)+1)}$, pour
les verres $(0.7\text{Sb}_2\text{O}_3-0.3\text{PbX}_2)$ avec $X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I .

Cette analyse qualitative des spectres RAMAN des verres $((1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{PbX}_2)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I) sera approfondie, en particulier par des études structurales et spectroscopiques précises sur les composés cristallisés de type nadorite PbSbO_2X ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I). Nous pouvons néanmoins conclure que les unités structurales de base constituant ces verres sont des pyramides à base triangulaire SbO_3 dont la proportion diminue quand x augmente au profit des unités pyramidales SbO_4 et bipyramidales Cl_4PbO_4 qui pourraient correspondre au site observé par RPE pour Mn^{2+} dans les verres $(\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{PbX}_2)$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ et I). En ce qui concerne les verres $(\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{MnX}_2)$ ($X = \text{F}$ et Cl) l'interprétation des spectres RAMAN est délicate, en l'absence de toutes données sur les phases cristallisées pouvant exister dans ces systèmes. Il est clair toutefois que l'addition de MnF_2 ou de MnCl_2 à Sb_2O_3 modifie profondément la structure du verre. En particulier, l'observation de bandes intenses, insensibles à la nature de l'halogène, dans la région $500-700 \text{ cm}^{-1}$ (figure 31 et 32) doit sans doute être attribuée à l'existence de liaisons Mn-O dans le verre.

VI - CONCLUSIONS.

Les verres oxyhalogénés à base d'antimoine, $(\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{R}_m\text{X}_n)$, forment comme les verres fluorophosphatés, une famille originale de verres à anions mixtes. De préparation aisée, stables à l'air, ils sont transparents de $0,43 \mu\text{m}$ à $6,50 \mu\text{m}$ avec un indice de réfraction supérieur à 2 dans le visible. Cette limite de $6,50 \mu\text{m}$ constitue un des meilleurs résultats obtenus avec un verre basé sur un formateur oxygéné.

Une application de ces verres sous forme de fibres optiques opérant à $2,5-3 \mu\text{m}$ est théoriquement envisageable. Cependant, seuls les essais de fibrage et des mesures d'atténuation réelle qui sont en cours, permettront d'en connaître les performances effectives, fortement liées à l'intensité des phénomènes de diffusion.

D'un point de vue fondamental une étude de ces verres par EXAFS pourrait permettre de confirmer notre hypothèse structurale, notamment la coordinance double, 3 et 4, de l'antimoine.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but la recherche de nouveaux verres transparents dans l'infrarouge. Dans une analyse préliminaire nous avons montré le caractère contradictoire des contraintes physicochimiques qui dirigent la recherche du verre idéal pour l'optique infrarouge, qui devrait être d'élaboration facile, résistant à l'humidité atmosphérique et transparent du visible jusqu'au delà de $10,6 \mu\text{m}$, pour espérer l'utiliser sous forme de fibre optique à cette longueur d'onde.

Sur la base de cette analyse nous avons mis en évidence de nouveaux verres fluorés à base d'indium et oxyhalogénés à base d'antimoine.

Les verres fluorés d'indium présentent une "coupure" à $13 \mu\text{m}$; c'est une des meilleures performances obtenues parmi les verres fluorés. Cependant leurs caractéristiques thermiques rendent difficile l'élaboration de fibres ou de pièces d'optique de volume important. Dans un prochain travail nous tenterons donc de les améliorer par une optimisation des compositions et du processus d'élaboration.

Une nouvelle famille de verres oxyhalogénés à base d'antimoine a ensuite été étudiée. Ces verres présentent des performances supérieures à celles des verres d'oxydes lourds actuellement utilisés : leur "coupure infrarouge" intervient à une longueur d'onde légèrement supérieure mais surtout, compte tenu de leurs températures de fusion plus faibles, ils sont d'élaboration et de mise en forme plus aisée, notamment en fibres. On peut envisager comme applications de ces verres soit des pièces d'optique opérant entre 4 et $6 \mu\text{m}$ soit des fibres optiques opérant entre $2,5$ et $3 \mu\text{m}$ où l'atténuation théorique est de l'ordre de 10^{-1} dB/km.

Par ailleurs notre travail pourra être étendu à d'autres oxydes ; d'ores et déjà des verres à base de TeO_2 et d'halogénures ont été obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. RICHET et Y. BOTTINGA
Bull. Minéral., 106, p.147 (1983).
- (2) M. ELIADE
"Forgerons et alchimistes", Flammarion (1977).
- (3) J. ZARZYCKI
"Les verres et l'état vitreux" Masson, Paris, p.13-15 (1982).
- (4) T. GIALLORENZI et al.
IEEE J. Quant. Elect., 18, 4, p.626 (1982).
- (5) J.A. SAVAGE
J. Non Cryst. Solids, 47, 1, p.101 (1982).
- (6) K. NAKAMOTO
"Infrared spectra of inorganic and coordination compounds",
John Wiley, New York, p.6-10, 77 et 83 (1963).
- (7) P. KLOCEK et M. KALE
SPIE Proceedings, preprint.
- (8) P. MILES
Optical engineering, 15, 5, p.451 (1976).
- (9) I.W. DONALD et P.W. MAC MILLAN
J. Mater. Sci., 13, p.1151 (1978).
- (10) Catalogues des sociétés "Soptel", "Oriël" et "Quartz et Silice".
- (11) T. MIYASHITA et T. MANABE
IEEE J. Quant. Elect., 18, 10, p.1432 (1982).
- (12) A. KATZIR et R. ARIELI
J. Non Cryst. Solids, 47, 2, p.149 (1982).
- (13) M. POULAIN, M. POULAIN, J. LUCAS et P. BRUN
Mat. Res. Bull., 10, p.243 (1975).
- (14) H. TAKAHASHI, I. SUGIMOTO et T. SATO
Electron. Lett., 18, 10, p.398 (1982).
- (15) T. MIYASHITA et Y. TERUNUMA
Japan. J. Appl. Phys., 21, 2, p.L75 (1982).
- (16) D.C. TRAN, C.F. FISHER et G.H. SIGEL
Electron. Lett., 18, 15, p.657 (1982).
- (17) Catalogue "Le Verre Fluoré SA".
- (18) S. MITACHI et T. MIYASHITA
Electron. Lett., 18, 4, p.170 (1982).

- (19) I.W. DONALD et D.W. MAC MILLAN
J. Mater. Sci., 13, p.2301 (1978).
- (20) D. ULRICH
J. Am. Cer. Soc., 47, 11, p.595 (1964).
- (21) H. BROMER, N. MEINERT et J. SPINCIC
US patent n°3.531.304 (1970).
- (22) D.L. WOOD, K. NASSAU et D.L. CHADWICK
Appl. Opt., 21, 23, p.4279 (1982).
- (23) M. ROBINSON, R.C. PASTOR, R.R. TURK, D.P. DEVOR et
M. BRAUNSTEIN
Mat. Res. Bull., 15, p.735 (1980).
- (24) H. POIGNANT et J. LE MELLOTT
Mat. Res. Bull., 17, p.829 (1982).
- (25) M. MATECKI, M. POULAIN, M. POULAIN et J. LUCAS
Mat. Res. Bull., 13, p.1039 (1978).
- (26) A. LECOQ et M. POULAIN
J. Non Cryst. Solids, 34, p.101 (1979).
- (27) M. POULAIN et M. POULAIN
J. Non Cryst. Solids, 56, p.57 (1983).
- (28) G. FONTENEAU, H. SLIM et J. LUCAS
J. Non Cryst. Solids, 50, p.61 (1982).
- (29) M. POULAIN, M. POULAIN, et M. MATECKI
J. Non Cryst. Solids, 51, p.201 (1982).
- (30) M.G. DREXHAGE, C.T. MOYNIHAN et M. SALEH
Mat. Res. Bull., 15, p.213 (1980).
- (31) T. KANAMORI, K. OIKAWA, S. SHIBATA et T. MANABE
Japan. J. Appl. Phys., 20, 5, p.L326 (1981).
- (32) J.J. VIDEAU
Thèse de doctorat d'Etat, Univ. Bordeaux I (1979).
- (33) J.P. MIRANDAY, C. JACOBONI et R. DE PAPE
J. Non Cryst. Solids, 43, p.393 (1981).
- (34) C. JACOBONI, A. LE BAIL et R. DE PAPE
Glass. Tech., 24, 3, p.164 (1983).
- (35) G. FONTENEAU, H. SLIM, F. LAHAIE et J. LUCAS
Mat. Res. Bull., 15, p.1425 (1980).
- (36) Y. LE PAGE, G. FONTENEAU et J. LUCAS
Mat. Res. Bull., 17, p.647 (1982).
- (37) M. POULAIN, M. POULAIN et M. MATECKI
Mat. Res. Bull., 17, p.661 (1982).

- (38) M. MATECKI, M. POULAIN et M. POULAIN
J. Non Cryst. Solids, 56, p.81 (1983).
- (39) P.C. PASTOR
SPIE proceedings, 320 (1982).
- (40) C.A. ANGELL et D.C. ZIEGLER
Mat. Res. Bull., 16, p.279 (1981).
- (41) H. HU et J.D. MACKENZIE
J. Non Cryst. Solids, 51, p.269 (1982).
- (42) H. HU, D.S. MA et J.D. MACKENZIE
J. Non Cryst. Solids, 55, p.169 (1983)
- (43) E.I. COOPER et C.A. ANGELL
J. Non Cryst. Solids, 56, p.75 (1983).
- (44) J.R. GANNON
J. Non Cryst. Solids, 42, p.239 (1980).
- (45) D.S. MA, P.S. DANIELSON et C.T. MOYNIHAN
J. Non Cryst. Solids, 37, p.181 (1980).
- (46) J.A. SAVAGE
Appl. Opt., 16, 11, p.2938 (1977).
- (47) S. SHIBATA, T. MANABE et M. HORIGUCHI
Mat. Res. Bull., 16, p.703 (1981).
- (48) A. WINTER
Verres et Réf., 36, 2, p.357 (1982).
- (49) J.P. PARANT, C. LE SERGENT, D. GUIGNOT et C. BREHM
Glass Tech., 24, 3, p.161 (1983).
- (50) W.H. ZACHARIASEN
J. Am. Chem. Soc., 54, p.3841 (1932).
- (51) M. MATECKI, M. POULAIN, J. LUCAS, D.R. MAC FARLANE et
C.A. ANGELL
Mat. Res. Bull., 18, p.293 (1983).
- (52) D.R. MAC FARLANE, M. MATECKI et M. POULAIN
J. Non Cryst. Solids, 64, p.351 (1984).
- (53) Y. OHISHI, S. MITACHI et S. TAKAHASHI
Mat. Res. Bull., 19, p.673 (1984).
- (54) F. URBACH
Phys. Rev., 92, p.1324 (1953).
- (55) R. OLSHANSKY
Rev. Mod. Phys., 51, 2, p.341 (1979).
- (56) S. SHIBATA et al.
Electron. Lett., 17, 21, p.776 (1981).

- (57) B. SZIGETI
Proc. Roy. Soc. A 204, p.51 (1950).
- (58) T.F. DEUTSCH
J. Phys. Chem. Solids, 34, p.2091 (1973).
- (59) A.A. LEBEDEV
Trans. Inst. Opt. Petrograd, 2, 10 (1921).
- (60) V.M. GOLDSCHMIDT
Math. Naturwiss., K1, 8, 7, p.156 (1926).
- (61) A. DIETZEL
Z. Elektrochem., 48, p.9 (1942).
- (62) H. COLE
J. Soc. Glass Tech., 31, p.144 (1947).
- (63) A. SMEKAL
J. Soc. Glass Tech., 35, p.411 (1951).
- (64) J.E. STANWORTH
J. Soc. Glass Tech., 32, p.366 (1948).
- (65) K.H. SUN
J. Am. Cer. Soc., 30, 9, p.277 (1947).
- (66) H. RAWSON
"Inorganic glass forming systems", Academic Press,
New York, chap. 7 et 8 (1967).
- (67) J.C. PHILLIPS
J. Non Cryst. Solids, 35 et 36, p.1157 (1980).
- (68) D. TURNBULL et M.H. COHEN
J. Chem. Phys., 34, p.120 (1961).
- (69) D.R. UHLMANN
J. Non Cryst. Solids, 7, p.337 (1972).
- (70) P.T. SARJEANT et R. ROY
Mat. Res. Bull., 3, p.265 (1968).
- (71) C.M. BALDWIN et J.D. MACKENZIE
J. Am. Cer. Soc., 62, 9-10, p.537 (1979).
- (72) H. SCHOLZE
"Le Verre - Nature, Structure et Propriétés".
Institut du Verre, Paris, p.36, 179 et 290 (1974).
- (73) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT
Acta Cryst., B25, p.925 (1969).
- (74) J. GUERY et R. DE PAPE
Mat. Chem., 7, 5, p.715 (1982).
- (75) J.J. VIDEAU, J. PORTIER et B. PIRIOU
Rev. Chem. Min., 16, p.393 (1979).

- (76) K. NASSAU et D.L. CHADWICK
J. Am. Cer. Soc., 66, p.332 (1983).
- (77) H. HASEGAWA, M. SONE et M. IMAOKA
Phys. Chem. Galsses, 19, 2, p.28 (1978).
- (78) A. WINTER
Verres et Réfractaires, 36, p.353 (1982).
- (79) J.P. MILLER et C.A. CODY
Spectrochim. Acta, 38A, p.555 (1982).
- (80) C.A. CODY, L. DI CARLO et R.K. DARLINGTON
Inorg. Chem., 18, p.1572 (1979).
- (81) J.K. BEDNARIK et J.A. NEELY
Glastechn. Ber., 6, p.126 (1982).
- (82) K.H. SUN
Glass Techn., 20, 1, p.36 (1979).
- (83) J. GRANNEC et J. RAVEZ
C.R. Aca. Sc., 270, C, p.2059 (1970).
- (84) R. VON DER MÜHL
Thèse de doctorat d'Etat, Univ. de Bordeaux I (1973).
- (85) Handbook of chemistry and physics
CRC Press, Cleveland, 56th edition, p.D.183 (1975-1976).
- (86) B. DUBOIS et J. PORTIER
Brevet Français n°8400724 (1984).
- (87) B. TANGUY, B. DUBOIS, J. PORTIER et F. KOZERA
Rev. Chim. Min., à paraître (1984).
- (88) A.F. WELLS
"Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford,
Chap. 20 (1975).
- (89) M. POULAIN
J. Non Cryst. Solids, 56, p.1 (1983).
- (90) J. WONG et C.A. ANGELL
"Glass structure by spectroscopy", M. Dekker, New York-Basel,
p.438 et 9-3-A p.571 (1976).
- (91) H. POIGNANT
Electron. Lett., 18, 5, p.199 (1982).
- (92) R. OLSHANSKY et G.W. SCHERER
Proc. 5th ECOC and 2nd IOOC, Amsterdam, The Netherlands,
p. 12-5-1 (1979).
- (93) "L'actualité chimique"
n° Février, p.66 (1984).
- (94) K. NASSAU
Electron. Lett., 16, 24, p.924 (1980).
- (95) K. NASSAU
Electron.Lett., 17, 20, p.768 (1981).

- (96) K. JINGUJI et al.
Electron. Lett., 18, 4, p.164 (1982).
- (97) M.M. SCHIEBER
" Experimental magnétochemistry", North Holland,
Amsterdam, vol. VIII (1967).
- (98) D. LOVERIDGE et S. PARKE
Phys. Chem. Glasses, 12, 1, p.19 (1971).
- (99) J.D. MACKENZIE
" Modern aspects of the vitreous state", Butterworths,
London, vol. 2, p.240 (1962).
- (100) WANG KAITAI, WANG WEIZHONG et SHEN DINGKUN
J. Non Cryst. Solids, 56, p.297 (1983).
- (101) L.G. SILLEN
Die Naturwissenschaften, 30, p.318 (1942).
- (102) L.G. SILLEN et L. MELANDER
Z. Krist., 103, p.420 (1941).
- (103) A. DESCHANVRES, J. GALLAY, J.M. HUNOUT, M.T. THIAULT et
C. VICTOR
C.R. Acad. Sc., 270, C, p.696 (1970).
- (104) R. SHUKER et R.N. GAMMON
Phys. Rev. Letters, 25, p.222 (1970).
- (105) G.N. PAPATHEODOROU et S.A. SOLIN
Solid State Comm., 16, p.5 (1975).
- (106) G. LUCOVSKY
Phys. Rev. B, 6, 4, p.1480 (1972).
- (107) R.J. KOBLISKA et S.A. SOLIN
Phys. Rev. B, 8, 2, p.756 (1973).
- (108) G. LUCOSKY et F.L. GALEENER
J. Non Cryst. Solids, 35-36, p.1209 (1980) et 37, p.53(1980).
- (109) B. PIRIOU et H. ARASHI
High Temp.Sci. 13, p.299 (1980).

Vu et approuvé
Talence, le

Le Président de l'Université
de BORDEAUX I.