

Verres thiohalogénés à base de Sb_2S_3

B. TSOBGNY, J. J. VIDEAU, J. PORTIER, B. TANGUY,
ET P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received April 28, 1989

New thiohalide glasses have been prepared in four ternary systems $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-HgX}_2\text{-PbX}_2$ (with $X = \text{Br}, \text{I}$). The characteristic temperatures (T_g, T_c, T_i) have been determined. The observed zero-material dispersion wavelength λ_0 (where $d^2n/d\lambda^2 = 0$) and the slope of the refractive index dispersion ($dM/d\lambda$ at λ_0) have been compared with the calculated values using the concepts of oscillator strength and excitation energy of Wemple. The optical transparency ranges from 0,6 to 14 μm for rich halide glasses. The theoretical optical losses have been estimated; they are quite adapted to utilization in the far-IR. Some other properties, such as chemical stability and hardness, and the dielectric constant are reported. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

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

Les matériaux vitreux allient généralement la transparence dans l'infrarouge et des caractéristiques mécaniques supérieures à celles des produits cristallins correspondants (formage, fibrage) (1). Des verres à base d'éléments lourds de faible degré d'oxydation, et formant donc des liaisons à caractère ionique marqué, permettraient d'obtenir une coupure de transmission située dans l'infrarouge lointain. Les verres chalcogénés comportent certaines

de ces caractéristiques (2). Cependant l'absence de transparence dans le visible et le proche IR, des propriétés mécaniques médiocres, une certaine toxicité (arsenic) en réduisent l'intérêt.

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

Les verres chalcogénés des éléments lourds, intermédiaires entre les deux familles précédentes pouvaient constituer un compromis intéressant. Notre choix s'est donc porté sur le sulfure d'antimoine (Sb_2S_3) connu pour son rôle de générateur de verre (4) auquel ont été associés les bromures et iodures de plomb ou de mercure.

Preparation

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

Après dégazage les mélanges placés dans des tubes scellés de silice sous vide étaient portés à la fusion (300 à 600°C selon les compositions). Le liquide obtenu était ensuite refroidi par un jet d'air (200°/sec). Les échantillons qui étaient homogènes ont fait l'objet de caractérisations optiques après préparation dans un creuset en carbone vitreux sous argon sec. Les verres obtenus ont été recuits à une température inférieure de 20°C à la température de transition vitreuse T_g .

Domaine vitreux

Les domaines vitreux obtenus pour les pseudo-ternaires $PbI_2-HgI_2-Sb_2S_3$ (a), $HgBr_2-HgI_2-Sb_2S_3$ (b), $PbBr_2-HgI_2-Sb_2S_3$ (c) et $PbBr_2-PbI_2-Sb_2S_3$ (d) sont regroupés à la figure 1.

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

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

Propriétés thermiques

Les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de première fusion des phases recristallisées (T_f) ont été

TABLEAU I

TEMPÉRATURES CARACTÉRISTIQUES (T_g , T_c , T_f) DE QUELQUES VERRES OBTENUS DANS LES SYSTÈMES (a), (b), ET (d) DÉFINIS À LA FIGURE 1^a

Composition du verre (mole)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔT
0,50Sb ₂ S ₃ -0,50PbBr ₂	99	144	307	45
0,50Sb ₂ S ₃ -0,50PbI ₂	150	210	320	60
0,50Sb ₂ S ₃ -0,25PbBr ₂ -0,25PbI ₂	152	182	322	30
0,20Sb ₂ S ₃ -0,30PbBr ₂ -0,50PbI ₂	130	157	256	27
0,20Sb ₂ S ₃ -0,40PbBr ₂ -0,40PbI ₂	116	162	262	46
0,20Sb ₂ S ₃ -0,50PbBr ₂ -0,30PbI ₂	124	174	277	50
0,50Sb ₂ S ₃ -0,25HgBr ₂ -0,25HgI ₂	100	177	259	77
0,50Sb ₂ S ₃ -0,25HgI ₂ -0,25PbI ₂	121	167	290	46

^a ΔT représente la différence $T_c - T_g$.

déterminées par calorimétrie différentielle (DSC 92 SETARAM) pour une vitesse de 5°C/min.

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

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

—pour de fortes proportions en Sb_2S_3 la présence d'halogénure de mercure seul paraît plus favorable à la stabilité vitreuse,

—pour des faibles proportions de Sb_2S_3 la présence de bromure plutôt que d'iodure, en particulier sous forme d'halogénure de plomb, semble cette fois plus favorable.

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

Propriétés optiques

Indice de réfraction

Les échantillons de verres possédant une face parfaitement polie sont analysés par spectrométrie IR dans le domaine spectral 4000 à 200 cm^{-1} à l'aide d'un dispositif de réflectivité adapté à un spectrophotomètre

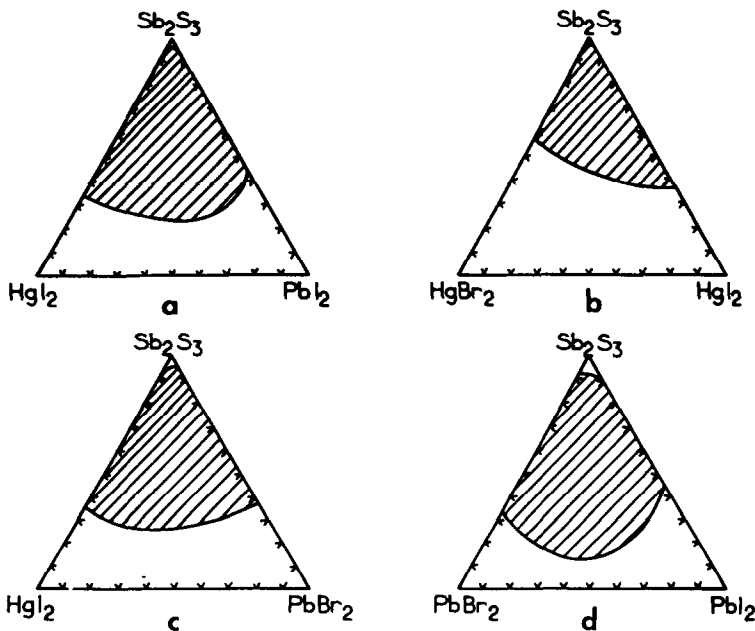


FIG. 1. Domaines vitreux dans les différents systèmes pseudo-ternaires étudiés.

Perkin-Elmer 983. Les spectres de réflexion obtenus sont normalisés par rapport à la réflectivité d'un miroir mesurée dans les mêmes conditions expérimentales.

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

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

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

être élaboré dans le pseudo-ternaire (c). Les verres présentent tous le même comportement, en particulier une diminution de n en fonction de λ lorsque $k = 0$ (fig. 2). La teneur en Sb_2S_3 dans les verres semble être le facteur prédominant dans les valeurs observées pour n à une même longueur d'onde.

Longueur d'onde à dispersion nulle

La déviation du faisceau lumineux, élément important du guidage dans les fibres

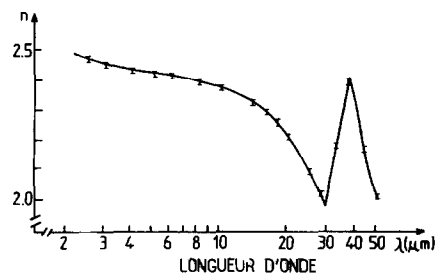


FIG. 2. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le moyen et lointain infrarouge pour la composition vitreuse $0,20\text{Sb}_2\text{S}_3-0,50\text{PbBr}_2-0,30\text{PbI}_2$.

TABLEAU II

VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE DANS LE MOYEN INFRAROUGE POUR QUELQUES COMPOSITIONS REPRÉSENTATIVES DES SYSTÈMES ÉTUDIÉS

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

optiques, est fortement liée à la dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Cet effet peut être caractérisé par la fonction (5):

$$M = \frac{\lambda}{c} \frac{d^2n}{d\lambda^2}$$

où λ et c représentent respectivement la longueur d'onde de lumière et sa vitesse. La valeur de λ_0 correspondant à $M = 0$ et celle de la pente $(dM/d\lambda)$ pour λ_0 permettent d'évaluer les performances limites du matériau.

Les variations de l'indice de réfraction mesurées en fonction de λ (tableau II) sont en assez bon accord avec la relation de dispersion classique suivante (6):

$$n(\lambda) = A\lambda^{-4} + B\lambda^{-2} + C + D\lambda^2 + E\lambda^4$$

ou A, B, C, D et E sont des constantes. Les valeurs de λ_0 et $(dM/d\lambda)_{\lambda_0}$ ont pu être déterminées pour chacun de ces verres. L'ensemble des résultats observés est représenté au tableau III.

Parallèlement, nous avons calculé ces deux paramètres en utilisant les concepts

TABLEAU III

LONGUEUR D'ONDE λ_0 DE DISPERSION NULLE ($M = 0$) ET PENTE DE LA COURBE DE DISPERSION

$(\frac{dM}{d\lambda})_{\lambda_0} = -\frac{\lambda_0}{c} \frac{d^3n}{d\lambda^3}$ CALCULÉES ET MESURÉES POUR QUELQUES COMPOSITIONS VITREUSES ÉTUDIÉES

Composition vitreuse	Valeurs calculées		Valeurs mesurées	
	λ_0 (μm)	$(\frac{dM}{d\lambda})_{\lambda_0}$ (ps/nm · km · μm)	λ_0 (μm) ($\pm 0,5$)	$(\frac{dM}{d\lambda})_{\lambda_0}$ (ps/nm · km · μm) (± 5)
A	9,2	-2,5	6,1	-14
B	9,4	-1,4	6,9	-10
C	8,0	-1,8	8,0	-38
D	6,2	-2,9	6,1	-914
E	7,0	-3,0	8,0	-42
F	8,3	-2,4	9,0	-49

de force d'oscillateur optique et d'énergie d'excitation de Wemple (7, 8). Pour $d^2n/d\lambda^2 = 0$, λ_0 est donné pour un constituant par la relation:

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

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

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

M_A et M_C étant respectivement les masses de l'anion et du cation, b le nombre d'anions par cation. Cette expression a pu être étendue par Nassau (9) aux verres multicomposants. De même, le calcul de la pente à λ_0 a été effectué grâce à l'expression (9):

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

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

On n'observe qu'une faible différence entre les valeurs théoriques et mesurées pour λ_0 . Il n'en est pas de même pour les pentes des courbes à dispersion nulle. En effet, les écarts sont généralement plus importants notamment dans le cas des verres (A) ou (F), ce qui naturellement met en cause la formule de calcul utilisée. Les performances des verres thiohalogénés sont meilleures que celles des verres d'oxydes lourds ($\lambda_0 = 3 \mu\text{m}$; $(dM/d\lambda)_{\lambda_0} = 52 \text{ ps/nm} \cdot \text{km} \cdot \mu\text{m}$) ou fluorés ($\lambda_0 = 1,7 \mu\text{m}$; $(dM/d\lambda)_{\lambda_0} = 35 \text{ ps/nm} \cdot \text{km} \cdot \mu\text{m}$). Seuls les cristaux de CsI ($\lambda_0 = 6,5 \mu\text{m}$; $(dM/d\lambda)_{\lambda_0} = 1,05 \text{ ps/nm} \cdot \text{km} \cdot \mu\text{m}$) ou de KRSS ($\lambda_0 = 7 \mu\text{m}$; $(dM/d\lambda)_{\lambda_0} = 2,6 \text{ ps/nm} \cdot \text{km} \cdot \mu\text{m}$)

possèdent des valeurs de λ_0 comparables (8, 9).

Transmission optique

La transmission du visible à l'infrarouge des verres A, B, C, D, E, F, a été caractérisée à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 17 de $0,5 \mu\text{m}$ à $2,5 \mu\text{m}$ et Perkin-Elmer 983 de $2,5 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$. Les mesures ont été réalisées sur des lames de verre à faces parallèles polies. Les longueurs d'ondes de coupure sont rassemblées au tableau IV.

La coupure dans le visible semble dépendre à la fois de la quantité de Sb_2S_3 présente et de la nature du cation associé à l'halogène. En effet, les verres riches en Sb_2S_3 et notamment ceux à base d'iodure de plomb ne sont pas transparents dans le visible, alors que ceux contenant l'iodure de mercure présentent déjà une coupure à $0,65 \mu\text{m}$.

Dans le moyen infrarouge les résultats montrent que la coupure ne varie pas sensiblement avec la composition du verre. En effet, elle est peu affectée par la diminution de la quantité de Sb_2S_3 au profit de celle de l'halogénure. La méthode de préparation influence fortement cependant la transmission. Sur la figure 3 les spectres de verres de composition (A) et (B) issues d'une fusion en tube scellé de silice présentent des bandes vers 2500 cm^{-1} ($\nu\text{S-H}$), 1250 cm^{-1}

TABLEAU IV
FENÊTRE DE TRANSPARENCE OPTIQUE DE QUELQUES
VERRES THIOHALOGÉNÉS

Verre	Domaine de transparence optique limite pour 50% de transmission de la lame (μm)	Epaisseur (mm)
A	1,20–14,3	2,1
B	0,64–14,3	3,1
C	0,65–13,5	2,2
D	0,70–12,2	2,2
E	0,65–12,8	2,8
F	1,20–13,9	3,5

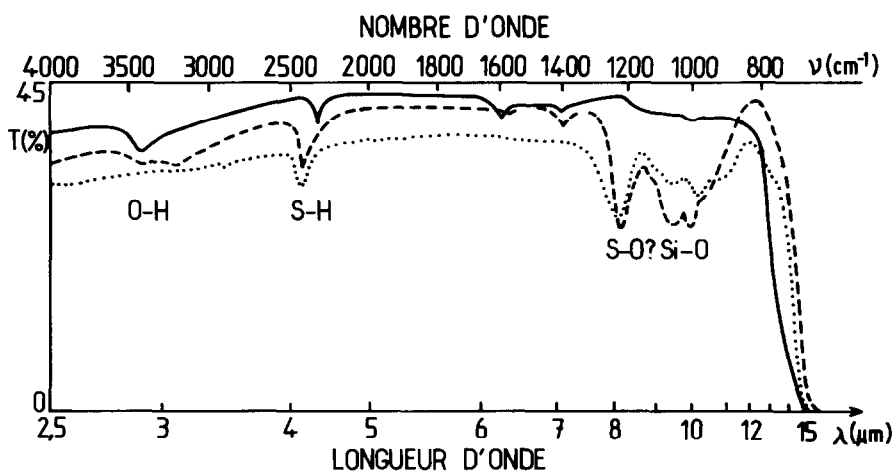


FIG. 3. Influence du mode de préparation sur la transparence dans le moyen IR pour les verres de composition suivantes: (—) $0,20Sb_2S_3-0,50PbBr_2-0,30PbI_2$ (épuré coulé) (B); ($\cdot\cdot\cdot$) $0,50Sb_2S_3-0,50PbI_2$ (épuré, tube silice) (A); (---) $0,20Sb_2S_3-0,50PbBr_2-0,30PbI_2$ (épuré, tube silice) (B).

($\nu S-O$) et 1000 cm^{-1} ($\nu Si-O$), tandis que lorsque le verre (B) est préparé dans un creuset de carbone une seule absorption importante est observée vers 3450 cm^{-1} , elle dénote la présence d'ions OH^- .

Calcul de l'atténuation intrinsèque dans l'infrarouge

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

La méthode proposée par Deuth (10) permet grâce à des mesures différentielles de la transmission optique sur deux lames de verres minces à faces parallèles polies d'épaisseur différentes de s'affranchir des pertes par réflexion. Les atténuations ont été évaluées par la relation:

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

où P est exprimé en dB/km, Δl est l'épaisseur différentielle en km et T la transmission différentielle en %.

Les pertes intrinsèques des verres thiohalogénés (A) et (B) ont pu être comparées à celles d'autres types de verre. Sur la figure 4 sont reportés les résultats obtenus par Olshansky et Scherer (11) pour GeO_2 et Shibata *et al.* (12) pour les verres fluorés de zirconium ainsi que pour GeS_3 .

Pour les courbes (a), (b) et (c), les minima de pertes théoriques et les longueurs d'onde correspondantes ont été indiquées, ils sont calculés grâce à une estimation des pertes par diffusion (11, 12). Cette détermination est en fait difficilement applicable à nos verres. Nous pensons pouvoir en conclure toutefois que les verres A et B possèdent des longueurs d'ondes de coupure toujours supérieures à celles des autres verres cités, notamment à celle de GeS_3 (c) et ceci quelque soit le niveau de perte considéré.

Propriétés chimiques, mécaniques, et électriques

Durabilité chimique

Les verres ne sont pas attaqués par l'eau à $pH = 7$. Ils sont naturellement moins stables en milieu acide $HCl\ 1\ N$; cette instabi-

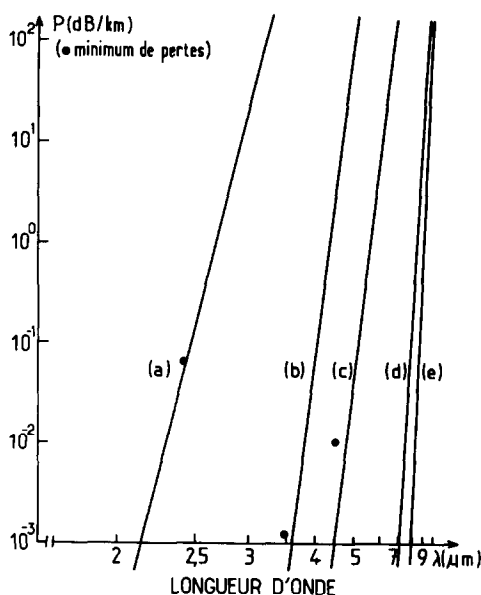


FIG. 4. Profil des pertes théoriques dans l'infrarouge en fonction de la longueur d'onde pour les verres: (a) GeO_2 ; (b) $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-GdF}_3$; (c) GeS_3 ; (d) $0,50\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,50\text{PbI}_2$ (A); (e) $0,20\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,50\text{PbBr}_2\text{-}0,30\text{PbI}_2$ (B).

lité s'accroît pour les matériaux riches en halogénures. Au bout de quinze jours apparaît un ternissement superficiel s'accompagnant d'une faible diminution de masse.

L'altération en milieu basique NaOH 1 N est plus sensible surtout pour les verres riches en Sb_2S_3 . On constate une diminution de masse très importante avec recristallisation et formation du composé $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$.

Masse volumique

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

Microdureté

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

TABLEAU V
MASSES VOLUMIQUES DE DIFFÉRENTS VERRES DANS LE SYSTÈME $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-PbBr}_2\text{-PbI}_2$

Composition du verre	Masse volumique (g/cm ³)
$0,50\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,25\text{PbBr}_2\text{-}0,25\text{PbI}_2$	4,69
$0,40\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,15\text{PbBr}_2\text{-}0,45\text{PbI}_2$	4,93
$0,40\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,45\text{PbBr}_2\text{-}0,15\text{PbI}_2$	5,12
$0,30\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,40\text{PbBr}_2\text{-}0,30\text{PbI}_2$	5,68
$0,30\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,50\text{PbBr}_2\text{-}0,20\text{PbI}_2$	5,48
$0,20\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,30\text{PbBr}_2\text{-}0,50\text{PbI}_2$	5,35
$0,20\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,50\text{PbBr}_2\text{-}0,30\text{PbI}_2$	5,65

Comme on pouvait le prévoir, la dureté des verres thiohalogénés diminue avec la quantité de Sb_2S_3 par suite de la diminution de la covalence. Pour une proportion constante de sulfure, elle s'atténue également avec l'introduction d'iodures. Les verres thiohalogénés ont de fait une dureté sept fois plus faible que celle de la silice.

Constante diélectrique

Les mesures ont été effectuées sur une lame de verre de composition $0,50\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,50\text{PbI}_2$, à faces parallèles et polies recouvertes de laque d'argent. Un pont de capacité a été utilisé pour une fréquence de 1 kHz entre 40 et 90°C (13).

TABLEAU VI
MICRODURETÉS DE QUELQUES ÉCHANTILLONS VITREUX

Composition du verre	Microdureté (en Vickers)
$0,70\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,15\text{HgI}_2\text{-}0,15\text{PbI}_2$	134,0
$0,60\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,40\text{HgBr}_2$	112,5
$0,50\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,25\text{HgI}_2\text{-}0,25\text{PbI}_2$	97,0
$0,50\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,25\text{HgBr}_2\text{-}0,25\text{HgI}_2$	94,0
$0,50\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,50\text{PbI}_2$	91,6
$0,40\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,60\text{HgI}_2$	44,2
$0,20\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,50\text{PbBr}_2\text{-}0,30\text{PbI}_2$	112,0
$0,20\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,40\text{PbBr}_2\text{-}0,40\text{PbI}_2$	99,4
$0,20\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-}0,30\text{PbBr}_2\text{-}0,50\text{PbI}_2$	64,5

TABLEAU VII

VARIATION DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DU VERRE DE COMPOSITION $0,50Sb_2S_3-0,50PbI_2$ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

t (°C)	40	60	70	80	90
ϵ	39,1	39,4	39,6	40,0	40,2

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

Ces valeurs sont très importantes; pour un verre sodo-calcique, ϵ varie entre 7 et 10 (13).

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

Conclusion

Au cours de ce travail des verres issus de quatre pseudo-ternaires $Sb_2S_3-PbX_2-HgX_2$ ($X = Br, I$) ont été préparés. Des matériaux vitreux de bonne qualité optique ont pu être obtenus notamment dans le système $Sb_2S_3-PbBr_2-PbI_2$. Ces verres riches en halogènes ($X/S = 3,8$) présentent une fenêtre de transparence importante allant du visible ($0,6 \mu m$) à l'infrarouge ($14 \mu m$) contrairement aux verres sulfurés qui sont opaques en deçà de $1 \mu m$.

Ils possèdent des longueurs d'onde de dispersion nulle élevées ($\lambda_0 > 6 \mu m$). Pour des pertes optiques théoriques supérieures à 10^{-3} dB/km la coupure de transmission optique se fera toujours à $\lambda > 8 \mu m$.

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

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

Références

1. B. DUBOIS, J. PORTIER, ET J. J. VIDEAU, *J. Opt.* **15**(5), 351 (1984).
2. A. BORNSTEIN, N. CROITOU, AND E. MARON, *J. Noncryst. Solids* **74**, 57 (1985).
3. E. I. COOPER AND C. A. ANGELL, *J. Noncryst. Solids* **56**, 75 (1983).
4. L. CERVINKA AND A. HRUBY, *J. Noncryst. Solids* **48**, 231 (1982).
5. D. N. PAYNE AND N. A. GAMBLING, *Electron. Lett.* **11**, 176 (1975).
6. K. JINGUJI, M. MORIGUCHI, S. SHIBATA, T. KANAMORI, S. HITACHI, AND T. MANABE, *Electron. Lett.* **18**(4), 164 (1982).
7. S. H. WEMPLE, *J. Chem. Phys.* **67**(5), 2151 (1977).
8. S. H. WEMPLE, *Appl. Opt.* **18**(1), 31 (1979).
9. K. NASSAU, SPI, in "Advances in Infrared Fibers II," Vol. 320, p. 43 (1982).
10. J. F. DEUTSCH, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 2091 (1973).
11. R. O. OLSHANSKY AND G. W. SCHERER, in "Proceedings, 5th Ecoc. and 2nd IOOC, Amsterdam, The Netherlands, 12-5-1 (1979)."
12. S. SHIBATA, M. HORIGUCHI, J. JINGUJI, S. HITACHI, T. KANAMORI, AND T. MANABE, *Electron. Lett.* **17**(21), 775 (1981).
13. H. SCHOLZE, "Le Verre," Deuxième édition, p. 264, Institut du Verre, Paris, (1980).