

Received: October 4, 1985; accepted: January 22, 1986

SUR DE NOUVEAUX VERRES OXYFLUORES A BASE D'ANTIMOINE

H. AOMI

Daikin Kogyo Co 700 Hitotsuya, Settsu-shi, Osaka, 564 (Japan)

B. DUBOIS

Saint Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, BP 135,
93304 Auvervilliers Cedex (France)

J.J. VIDEAU et J. PORTIER

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

SUMMARY

A new family of oxyfluoride glasses is obtained by quenching mixtures of Sb_2O_3 with various fluorides (Li, Na, K, Ba, Cd, Pb, Mn, Zn). Thermal, mechanical, magnetic and optical properties have been studied. A structural model is proposed on the basis of Raman scattering spectra.

RESUME

Une nouvelle famille de verres oxyfluorés est obtenue par fusion de mélanges de Sb_2O_3 et de différents fluorures (Li, Na, K, Ba, Cd, Pb, Mn, Zn). Nous avons étudié leurs propriétés thermiques, mécaniques, magnétiques et optiques. Un modèle de structure de ces verres est proposé sur la base des spectres Raman.

INTRODUCTION

L'optique infrarouge connaît à l'heure actuelle un développement important, son champ d'application est très vaste: médecine, chirurgie, télécommunications etc ... Elle souffre toutefois d'une carence au niveau essentiel des matériaux transmetteurs. La solution de matériaux mono- ou poly- cristallins, d'abord envisagée, n'est pas parfaite. Le choix des matériaux vitreux semble préférable. Ils peuvent allier en effet la transparence dans l'infrarouge à des caractéristiques mécaniques intéressantes (formage, fibrage, résistance mécanique, flexibilité etc ...).

Dans une précédente publication nous avons signalé l'existence de verres oxyhalogénés d'antimoine de formule générale $[R_m X_n - Sb_2O_3]$ où R est un cation monovalent ou divalent et X un halogène. Ces verres sont transparents dans l'infra-rouge jusqu'à $6,5 \mu m$, la longueur d'onde de dispersion nulle étant de $3 \mu m$ environ [1].

Ce travail représente, au sein de cette famille, une étude détaillée des verres oxyfluorés. De tels verres comportent en effet des caractéristiques particulières par rapport à ceux contenant les autres halogènes.

PREPARATION DES VERRES

Nous avons utilisé Sb_2O_3 de pureté 99,8 % fourni par Alpha-Ventron. Les divers fluorures utilisés provenaient des unités de fluoration du laboratoire avec une pureté au moins égale à 99,8 %.

L'oxyde d'antimoine et le fluorure sont intimement mélangés et placés dans un creuset de carbone vitreux qui est porté à $1000^\circ C$. Après fusion, le liquide est coulé sur une plaque de laiton. Des verres ont été obtenus sans difficulté lorsque nous avons utilisé le fluorure de potassium, de zinc et de manganèse (Tableau 1). Dans le cas du sodium, du baryum, du plomb

TABLEAU 1

Nature et composition des systèmes Sb_2O_3 -MFx étudiés
 * Verres obtenus par trempe rapide

Fluorures (MFx)	Phases cristallisées	Verre	Domaine vitreux (MFx mole %)
LiF	x		
NaF		x	
KF		x	20-40
MgF ₂	x		
CaF ₂	x		
SrF ₂	x		
BaF ₂		x	
CdF ₂		x	
PbF ₂		x	
MnF ₂		x	15-35
NiF ₂	x		
ZnF ₂		x	20-40
SnF ₂	x		
AlF ₃	x		
InF ₃	x		
YF ₃	x		
SbF ₃		x	10-40*
BiF ₃	x		

ou du cadmium des trempes plus rapides par écrasement du liquide entre deux plaques de laiton conduisirent également à des matériaux vitreux. C'est aussi le cas pour SbF_3 étudié antérieurement [2].

Le domaine vitreux a été déterminé pour KF, MnF_2 et ZnF_2 qui ont conduit à des verres par simple coulée.

PROPRIETES PHYSIQUES

Propriétés mécaniques.

Les températures caractéristiques des verres à base de potassium, manganèse et zinc ont été mesurées par analyse thermique différentielle (A.T.D.) avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ (Tableau 2).

Le coefficient de dilatation thermique du verre de composition 30 KF - 70 Sb_2O_3 (moles %) est de $21,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre la température ambiante et celle de la transition vitreuse.

La microdureté Vickers du même matériau est de 294 kg/mm^2 .

TABLEAU 2

Caractéristiques thermiques de quelques verres (T_g : température de la transition vitreuse, T_c : température de cristallisation)

Composition	T_g (°C)	T_c (°C)	$T_c - T_g$ (°C)
0,2 KF - 0,8 Sb ₂ O ₃	70	252	182
0,2 MnF ₂ - 0,8 Sb ₂ O ₃	165	252	87
0,2 ZnF ₂ - 0,88 Sb ₂ O ₃	203	265	62

Propriétés magnétiques

La figure 1 représente la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique pour un verre de composition 30 MnF₂ - 70 Sb₂O₃ (moles %). Pour $T > 60$ K, une loi de Curie-Weiss est observée avec une constante de Curie très proche de la valeur théorique sans contribution orbitale ($C = 4,375$) pour l'ion Mn²⁺. La température de Curie paramagnétique ($\theta_p = -25$ K) est voisine de celles observées pour les verres de composition (moles %) 30 MnCl₂ - 70 Sb₂O₃ ($\theta_p = -20$ K) ou 30 MnBr₂ - 70 Sb₂O₃ ($\theta_p = -21$ K) [3].

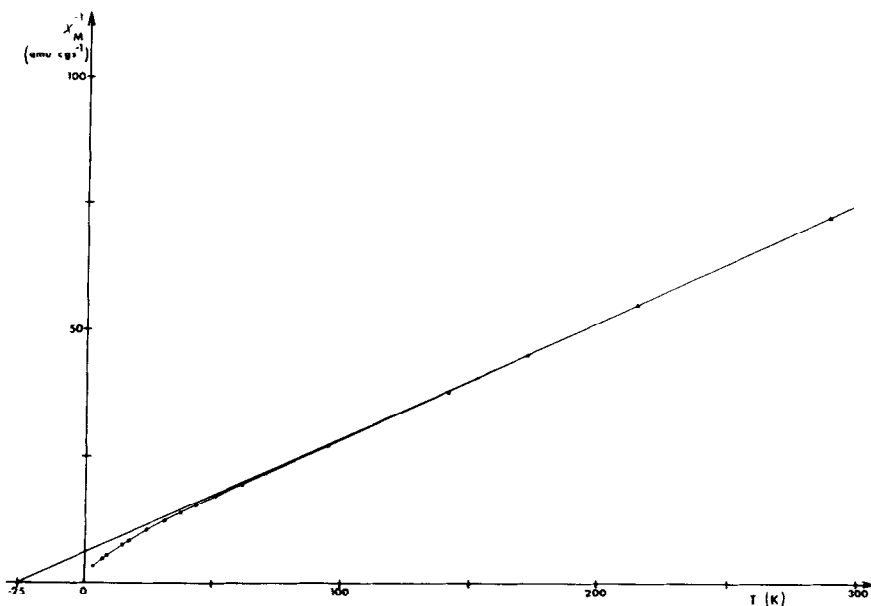


Fig. 1. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du verre de composition 30 MnF₂ - 70 Sb₂O₃ (moles %).

Transparence optique

La figure 2 représente la courbe de transmission optique du verre de composition 30 KF - 70 Sb_2O_3 (moles %) pour une épaisseur de 0,4 mm. Les pertes par réflexion en ont été déduites. Le matériau est transparent de 0,4 μm à 6 μm environ.

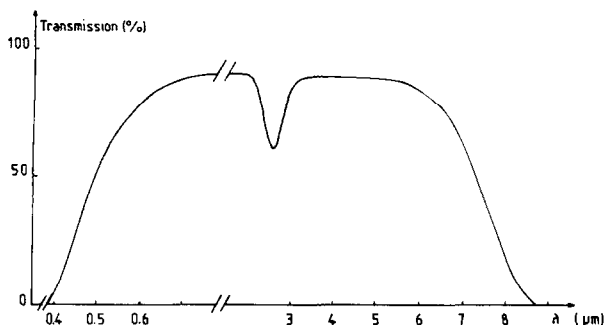


Fig. 2. Spectre de transmission du verre 30 KF - 70 Sb_2O_3 (moles %).

La bande observée à environ 3 μm correspond à des groupements OH^- présents dans le verre. Son intensité peut être fortement réduite par élaboration du verre sous atmosphère inerte (Ar) ou réactive (CCl_4). Elle est plus faible au demeurant que celle observée dans le cas des autres halogènes.

Action de l'eau

Les verres à base de zinc ou de manganèse ne sont pas altérés de manière significative par la vapeur d'eau atmosphérique. Par contre, le verre à base de potassium subit une lente attaque se traduisant par une opacification. Dans les trois cas les matériaux ont été finement broyés, puis placés dans l'eau pendant 24 h avec agitation. L'insoluble recueilli est constitué de Sb_2O_3 sous la forme valentinite.

ETUDE PAR RECRISTALLISATION

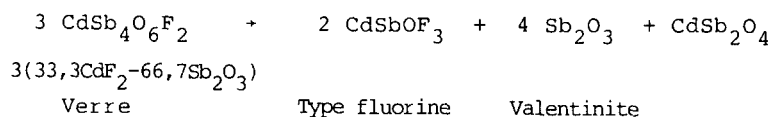
L'étude de la recristallisation a été entreprise par diffraction X, après recuit des verres à base de potassium, de zinc ou de cadmium à diverses températures (Tableau 3). Dans tous les cas apparaît la variété valentinite de l'oxyde. Pour le manganèse et le cadmium, elle s'accompagne de phases de type

TABLEAU 3

Phases cristallisées observées par diffraction des RX obtenues après recristallisation de quelques échantillons vitreux.

Composition initiale du verre (moles %)	Température de recuit (°C)	Phases observées par diffraction X
40 KF - 60 Sb ₂ O ₃	278	Valentinite
33,3 MnF ₂ -66,6 Sb ₂ O ₃	320	Valentinite + phase type fluorine
40 ZnF ₂ - 60 Sb ₂ O ₃	290	Valentinite + phase inconnue
33,3 CdF ₂ -66,6 Sb ₂ O ₃	280	Valentinite + phase type fluorine

fluorine. Des phases du même type ont déjà été observées dans le système Sb₂O₃-SbF₃ [2]. On peut donc penser qu'il s'agit d'une solution solide entre l'oxyfluorure d'antimoine et le difluorure. Dans le cas du cadmium par exemple, la réaction suivante pourrait schématiser la recristallisation :



La phase minoritaire CdSb₂O₄ n'a cependant pas pu être identifiée sur les diffractogrammes.

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

Des verres de composition x KF-(1-x) Sb₂O₃ ont été étudiés.

Les spectres RAMAN ont été enregistrés indifféremment sur un spectromètre JOBIN-YVON de type RAMANOR 25, avec double monochromateur à réseaux holographiques concaves ou sur un spectro-

mètre CODERG T 800 avec triple monochromateur à réseaux plans, couplés respectivement à des lasers à argon ionisé SPECTRA-PHYSICS de modèles 165 et 171. La raie d'émission de l'argon à 5145 \AA a été utilisée avec une puissance de l'ordre de 500 mW. Dans ces conditions expérimentales, les échantillons n'ont subi aucune détérioration (fusion, recristallisation). La détection était assurée, dans le cas du spectromètre RAMANOR, par photomultiplicateur d'électrons EMI avec amplification continue et pour le 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. Les échantillons ont été taillés sous forme de parallélépipèdes ($5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^2$).

Les spectres obtenus ont été comparés à ceux des verres à base de PbCl_2 (Fig. 3) qui avaient fait l'objet d'une étude antérieure [3]. Celle-ci avait conclu à l'existence dans le verre de pyramides à base triangulaire SbO_3 et à base carrée SbO_4 . La proportion des premières diminuait au profit des secondes lorsque le verre s'enrichissait en PbCl_2 . Cette évolution était caractérisée sur les spectres Raman par

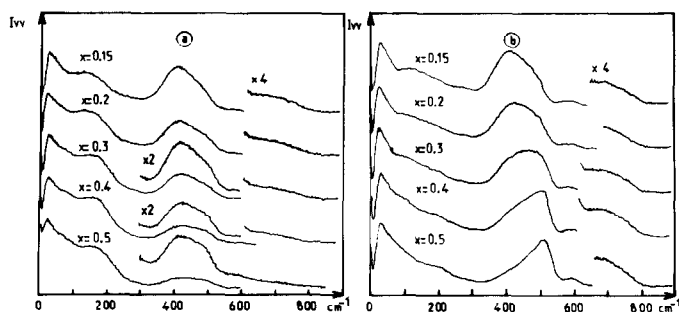


Fig. 3. Spectres de diffusion Raman Ivv des verres de composition : a- $x\text{PbCl}_2-(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3$
b- $x\text{KF}-(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3$.

l'affaiblissement du massif situé vers 400 cm^{-1} qui correspondait aux vibrations ν_s du groupement SbO_3 . Par ailleurs le chlore semblait essentiellement lié au plomb, constituant des pyramides Cl_4PbO_4 . Un tel comportement analogue a été observé dans le cas des verres oxybromés et oxyiodés.

Les verres oxyfluorés présentent des spectres Raman sensiblement différents. Pour les faibles taux en fluor, ils sont semblables à ceux de Sb_2O_3 vitreux : deux faibles bandes à 150 cm^{-1} et 600 cm^{-1} relatives respectivement à ν_s et à ν_{as} (Sb-O-Sb), un massif large à 400 cm^{-1} : ν_s (Sb-O) avec un épaulement à 460 cm^{-1} : ν_{as} (Sb-O). Ce spectre a été interprété 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 [4]. Pour les verres plus riches en fluor la bande à 150 cm^{-1} et le massif à 400 cm^{-1} s'atténuent au profit de deux nouvelles bandes. L'une, peu intense, située vers 200 cm^{-1} pourrait être attribuée aux vibrations $\delta_s(\text{Sb-F-Sb})(A_1)$, l'autre, massive et fortement dissymétrique, centrée vers 500 cm^{-1} , pourrait concerner des vibrations $\nu_s(\text{Sb-O})$ mais aussi des vibrations $\nu_s(\text{Sb-F})(A_1)$ et $\nu_d(\text{Sb-F})(F_2)$ rencontrées dans SbF_3 [5]. Seule la bande à 600 cm^{-1} reste inchangée.

Contrairement aux autres verres oxyhalogénés, le fluor semble donc participer au proche environnement de l'antimoine. Ce comportement s'expliquerait par la force plus grande de la liaison Sb-F et la proximité des rayons des ions O^{2-} et F^- qui donnent dans SbF_3 et Sb_2O_3 des liaisons SbF et Sb-O de longueurs comparables [6]. En outre, l'oxyfluorure SbOF peut lui-même être obtenu sous forme vitreuse [2]. L'une des variétés cristallisées de l'oxyfluorure, a fait l'objet d'une étude structurale [7]. Elle est constituée de chaînes formées de groupements SbO_2F_2 liés par les arêtes. Par analogie on peut donc penser que dans les verres oxyfluorés les groupements SbO_3 présents dans le verre pour de faibles taux de fluor sont progressivement remplacés par des groupements $\text{Sb}(\text{O},\text{F})_4$. Une étude cristallographique et spectroscopique des phases cristallisées issues des systèmes $\text{KF-Sb}_2\text{O}$ et $\text{SbF}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ a été entreprise pour vérifier cette hypothèse.

La comparaison des températures de transitions vitreuses des verres oxyhalogénés vient également à l'appui de l'interprétation précédente. Pour les verres au manganèse par exemple, alors qu'elle ne varie pratiquement pas du bromure au chlorure

(30 MnCl_2 -70 Sb_2O_3 : $T_g = 320^\circ\text{C}$; 30 MnBr_2 -70 Sb_2O_3 : $T_g = 330^\circ\text{C}$) elle diminue fortement pour le fluorure (20 MnF_2 -80 Sb_2O_3 : $T_g = 165^\circ\text{C}$). Dans le cas du fluorure de potassium cet abaissement devient particulièrement important (20 KF -80 Sb_2O_3 : $T_g = 70^\circ\text{C}$). Ce comportement pourrait résulter de l'affaiblissement du réseau formateur dû au remplacement partiel de l'oxygène par le fluor.

CONCLUSION

En règle générale l'introduction d'ions fluor dans le réseau d'un verre oxygéné ne peut être effectué qu'en faible quantité. En effet le fluorure, diminuant la viscosité de la fonte favorise la diffusion ionique et entraîne donc la recristallisation. C'est le cas en particulier de la silice.

Les verres à base de P_2O_5 constituaient une exception. Les fluorures ajoutés à cet oxyde conduisaient effectivement à des verres : le fluor participe à la formation du réseau formateur sous forme de tétraèdres $\text{P}(\text{O},\text{F})_4$. Il semble en être de même pour Sb_2O_3 qui constitue donc un nouvel exemple d'oxyde conduisant à des verres oxyfluorés.

REMERCIEMENT

Les auteurs expriment leurs remerciements à M. COUZI pour son aide et sa participation à l'étude par spectroscopie Raman.

REFERENCES

- 1 B. Dubois, H. Aomi, J.J. Videau, J. Portier et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 19 (1984) 1317.
- 2 B. Tanguy, B. Dubois, J. Portier et F. Kozera, Rev. Chim. Min., 21 (1984) 625.
- 3 B. Dubois, Thèse Université Bordeaux I (1984).
- 4 P.J. Miller et C.A. Cody, Spectrochim. Acta, 38A (5) (1982) 555.
- 5 V.V. Fomichev, K.I. Petrov et L.A. Sadokkina, Zh. Neorg. Khim., 17 (9) (1972) 2575.
- 6 A.J. Edwards, J. Chem. Soc. A (1970) 2751.
- 7 A. Åström et S. Anderson, Acta Chem. Scand., 25 (1971), 1519.