

Introduction générale

Le verre est une substance qui, théoriquement, présente un nombre illimité de possibilités de compositions. C'est pourquoi ses propriétés sont également très diverses, ce qui lui a ouvert de nombreux domaines d'utilisation et lui en offre tous les jours de nouveaux. Le nombre de publications sur le verre est également grand.

Le verre est un matériau omniprésent dans notre vie quotidienne, il est utilisé aussi bien dans le bâtiment (vitrage, isolation thermique) que dans l'industrie de l'emballage, du conditionnement, des transports, ou bien encore dans les secteurs de la lunetterie, de l'éclairage, de l'affichage, écrans plats, T.V. etc...

Les progrès techniques et scientifiques de notre siècle ont considérablement élargi son champ d'application dans les secteurs de haute technologie, notamment dans le domaine des télécommunications.

Le verre, utilisé sous forme de fibres optiques, permet de véhiculer rapidement une masse d'informations à travers le monde entier. Mais pour assurer la transmission d'informations sur de longues distances et aussi pour alimenter un grand nombre de récepteurs à partir d'une source unique, il est nécessaire de régénérer le signal dès qu'il devient trop faible pour être exploité normalement. Cette fonction assurée autrefois par des récepteurs électroniques, est maintenant réalisée par des techniques d'amplificateurs optiques basées sur les propriétés de fluorescence des terres rares.

Les premiers réseaux installés fonctionnaient à $1,31\mu\text{m}$. Les réseaux actuels opèrent à $1,55\mu\text{m}$, longueur d'onde pour laquelle on dispose à la fois de fibres à pertes minimales (de 0,15 à 0,2 dB/Km) et d'amplificateurs basés sur les fibres de silice dopées à l'erbium. La recherche de haut débit nécessite d'élargir la bande d'amplification, ce qui stimule l'étude de matériaux plus performants que la silice.

De nombreuses recherches ont donc été effectuées sur d'autres matériaux susceptibles de réunir les propriétés optiques, spectroscopiques et thermomécaniques requises pour réaliser un amplificateur optique.

Les verres fluorés, découverts au laboratoire des matériaux photoniques à l'université de Rennes 1 en 1974 par Michel Poulain, peuvent offrir ces caractéristiques.

Depuis la découverte des premiers verres de fluorozirconates, les verres de fluorures des métaux lourds (HMFG) ont été le sujet de nombreuses études. Leurs propriétés physiques intrinsèques haute transparence et basse énergie de phonon, leur font les matériaux attrayants pour un ensemble d'applications photoniques. Ces applications ont été développées en technologies de fibre optique, quand les fibres de silice ont atteint leurs limites. C'est le cas pour la transmission optique dans l'infrarouge qui est au-delà de $2\mu\text{m}$, et les fibres actives pour lesquelles la basse énergie de phonon est exigée. Dans la pratique la plupart des composés commerciaux sont basés sur le verre de ZBLAN qui est l'une des compositions de verre de fluorozirconates la plus stable. A l'étape préliminaire de recherches, les grandes similitudes entre la chimie du zirconium et celle du hafnium ont suggéré que les verres de fluorohafnate devraient se former. En effet, cette prévision a été confirmée, mais l'utilisation des fluorohafnates était limitée, principalement parce que le HfF_4 de grande pureté était rare et cher. Néanmoins, elle apparaît comme une manière commode d'ajuster les propriétés physiques des verres de cœur et des verres de gaine dans les fibres optiques.

Des verres de fluorohafnate ont été également étudiés en tant que matériaux scintillateurs de haute densité.

Les verres de silice présentent des propriétés notables telles qu'une grande résistance aux chocs thermiques, une inaltérabilité dans le temps, la possibilité de véhiculer de l'information sous forme de fibres optiques dans les réseaux de télécommunication...

Malgré ces différents atouts, ces matériaux présentent un certain nombre de limitations. Ils nécessitent des températures d'élaboration élevées corrélées à des températures de ramollissement supérieures à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Pour des applications de scellement il semble intéressant d'étudier et de développer de nouveaux matériaux vitreux à bas point de fusion qui soient exempts d'éléments toxiques tels que le plomb. Par ailleurs, on peut tirer parti de caractéristiques physico-chimiques apparaissant de prime abord comme des défauts. Ainsi, des verres solubles facilitent considérablement la réalisation de faisceaux cohérents de fibres optiques, et ouvrent la voie à des procédés de dispersion de nanoparticules.

Les verres de phosphosulfates sont des candidats potentiels pour ce genre d'application. En effet, d'une manière générale, ils sont caractérisés par de faibles températures d'élaboration comparées à celles des verres de silicates et des verres fluorés. En contrepartie, leur résistance

chimique est souvent médiocre. Ce travail de thèse de ses objectifs est d'élaborer de nouvelles matrices vitreuses à base de phosphate et sulfate respectueuses de l'environnement, autant d'un point de vue énergétique qu'écologique.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier est consacré aux notions générales sur les verres et les techniques expérimentales. Il a pour but, de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux, leurs propriétés et leurs structures. Il présente également, les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des matrices vitreuses synthétisées.

Le second chapitre se rapporte à l'élaboration de nouveaux systèmes vitreux de fluorohafnates de strontium. La première étape de cette étude est consacrée à la synthèse et l'étude de mécanisme de formation de nouvelles compositions vitreuses de verres de fluorohafnates basées sur l'association de $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2$ et la détermination des propriétés thermiques et physiques des verres sélectionnés. La seconde phase se rapporte à la recherche des compositions stables de verre de fluorohafnate de strontium, basées sur l'addition d'autres fluorures (ZnF_2 , PbF_2 , AlF_3 et YF_3), et la détermination de leurs propriétés thermiques (températures caractéristiques : T_g , T_x , T_p , facteur de stabilité S et le coefficient de dilatation α), mécaniques (masse volumique ρ , modules élastiques : E , G , K , μ et la micro dureté Vickers H_v), optiques (indice de réfraction linéaire n_D , UV-Visible et IR).

Au cours du chapitre 3, nous avons développé la même étude sur de nouveaux systèmes vitreux à base de $\text{KHSO}_4\text{-NaPO}_3$. Nous avons alors concentré nos efforts sur l'exploration de systèmes vitreux binaire et ternaire et leurs caractérisations de la manière la plus détaillée possible pour obtenir le meilleur compromis entre de faibles températures caractéristiques et une durabilité chimique acceptable.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de la dévitrification des verres de phosphosulfate. Le but de cette étude est de savoir, si l'introduction d'acétate de lithium, des sels de chlorures d'alcalin et de cadmium a une répercussion sur le processus de dévitrification. Dans ce chapitre on déterminera par les méthodes usuelles : non isotherme, pseudo-isotherme et isotherme, les principaux paramètres de la dévitrification : l'énergie d'activation apparente E_a et l'exposant d'Avrami n .

Le chapitre 5 concerne l'étude de la viscosité du système $\text{NaPO}_3\text{-KHSO}_4\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}$. Notre objectif est de collecter le maximum d'informations sur la structure de ce verre et de savoir comment varie la viscosité sous l'influence de la température et la composition. Au cours de

ce chapitre on a déterminé l'énergie d'activation de la viscosité E_η et l'énergie d'activation à la transition vitreuse E_a .

Enfin nous terminons cette thèse par une conclusion générale qui tire les leçons des résultats obtenus.