

1. Introduction

Depuis la découverte des premiers verres de fluorozirconates [1], les verres de fluorures des métaux lourds (HMFG) ont été le sujet de nombreuses études [2-6]. Leurs propriétés physiques intrinsèques haute transparence et basse énergie de phonon, en font des matériaux attrayants pour un ensemble d'applications photoniques [7]. 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 une 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 les plus stables [8-9]. Dès le premier stade des 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 [10-13], mais l'utilisation des fluorohafnates est restée limitée, principalement parce que le HfF_4 de grande pureté était rare et cher. Néanmoins, elle apparaît comme un moyen commode d'ajuster les propriétés physiques des verres de coeur et de gaine dans les fibres optiques.

Des verres de fluorohafnate ont été également étudiés en tant que matériaux scintillateurs de haute densité [14].

Tandis que la plupart des systèmes de fluorozirconates sont basés sur l'association $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$, d'autres fluorures sont ajoutés aux fluorozirconates vitreux binaires : CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 [15], LaF_3 [16]. Quelques compositions du verre de fluorohafnate ont été identifiées à partir de substitution de $\text{HfF}_4/\text{ZrF}_4$ [5]. Les fluorohafnates de strontium vitreux ont été également étudiés [17].

L'objectif de cette étude est d'élargir la recherche de ces verres et de collecter des informations pour comprendre les mécanismes de formation.

La première étape de ce travail se rapporte à la synthèse et l'étude de mécanisme de formation de nouvelles compositions vitreuses de verres de fluorohafnate basés sur l'association de $\text{HfF}_4/\text{SrF}_2$ et la détermination des propriétés thermiques et physiques des verres sélectionnés.

La seconde phase de cette étude se rapporte à la recherche des compositions stables de verre de fluorohafnate de strontium basées sur l'incorporation d'autres fluorures (ZnF_2 , YF_3 , PbF_2 , AlF_3) et la détermination de leurs propriétés thermiques (températures caractéristiques : T_g ,

T_x, T_p, coefficient de dilatation), mécaniques (masse volumique, modules élastiques : E, G, K, μ, micro dureté), optiques (indice de réfraction linéaire, UV-Visible, IR).

2. Procédures expérimentales

La synthèse des verres étudiés repose sur le procédé au bi fluorure d'ammonium [18]. Les produits de départ utilisés sont :

- des oxydes : HfO₂, Y₂O₃, La₂O₃
- des fluorures : SrF₂, BaF₂, NaF, CaF₂, CdF₂, PbF₂, ZnF₂
- l'agent fluorant : NH₄F, HF.

Les quantités de produits nécessaires à la synthèse d'un mélange d'environ 5g sont calculées, pesées et mélangées (le mode opératoire est détaillé dans le chapitre. 1). L'ensemble est amené à la température de 300°C. La fluoration se fait pendant 30 mn, puis le mélange est porté à une température de 500°C pour éliminer l'excès de NH₄F et enfin à la température de 800°C pour la fusion et l'affinage.

Des échantillons sont obtenus par une trempe énergétique entre deux pièces métalliques, se présentent sous forme de petites lamelles très fines, de faible épaisseur de 0,2 à 0,8 mm.

Les compositions stables permettent de préparer des échantillons de 3 à 8mm d'épaisseur.

3. Domaine vitreux

3. 1. Systèmes binaires : HfF₄-BaF₂ et HfF₄-SrF₂

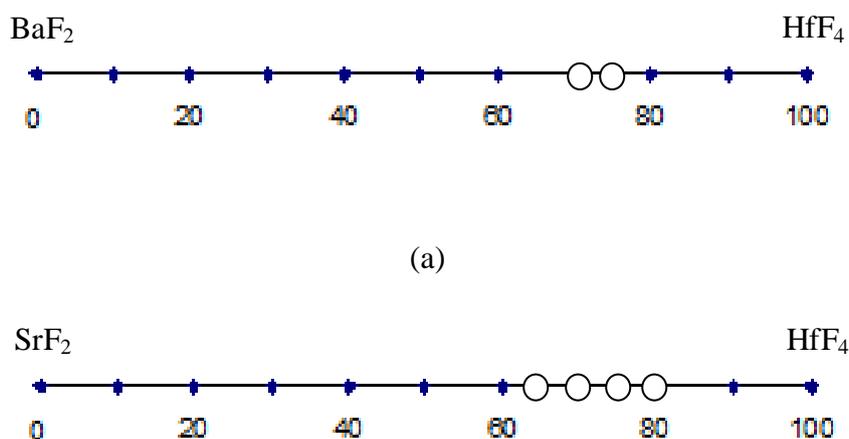
Le diagramme de phase du binaire ZrF₄-SrF₂ a été étudié par J.P.Laval [19]. Mais le mode opératoire utilisé pour la synthèse des composés cristallisés ne permet pas l'obtention de phases vitreuses. En effet, les compositions vitreuses dans ce binaire présentent des vitesses de cristallisation élevées, et ce n'est donc que par trempe, parfois très rapide, qu'on peut les mettre en évidence.

Les verres binaires ZrF₄-BaF₂ ont été signalés dès 1979[20] et il était logique d'en observer aussi avec les autres alcalino-terreux. Les chercheurs japonais ont effectivement signalé l'existence de verres binaires AlF₃-MF₂ et ZrF₄-MF₂ (M=Ca, Sr, Ba, Pb) préparés par

hypertrempe [21]. Le binaire ZrF_4 - BaF_2 a été largement étudié et des échantillons ont pu être coulés.

Il était intéressant de reprendre des binaires mais dans notre cas on substitue totalement ZrF_4 par HfF_4 , vu les grandes similitudes entre la chimie de Zr et Hf.

La figure 2. 1 (a) et (b) représente les domaines vitreux : HfF_4 - BaF_2 et HfF_4 - SrF_2 obtenus par trempe. Les limites de ces domaines, exprimées en pourcentage molaire de HfF_4 sont : 65-80% dans le premier et 60-85% dans le deuxième.



**Figure 2.1. (a) Zone de formation vitreuse dans le système binaire HfF_4 - BaF_2
(b) Zone de formation vitreuse dans le système binaire HfF_4 - SrF_2**

Quand on compare les deux binaires HfF_4 - BaF_2 et HfF_4 - SrF_2 , obtenus à la même vitesse de trempe, on s'aperçoit que la zone vitreuse du premier est plus réduite que celle du deuxième. Contrairement aux binaires ZrF_4 - SrF_2 et ZrF_4 - BaF_2 étudiés antérieurement par hypertrempe, les limites des zones vitreuses en pourcentage molaire de ZrF_4 sont : 45-80% pour le premier et 35-80% pour le deuxième.

3. 2. Systèmes ternaires

3. 2. 1. Système HfF_4 - SrF_2 - NaF

En règle générale, un verre binaire peut dissoudre un troisième élément pour donner un verre ternaire souvent plus stable. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à ajouter un fluorure d'alcalin NaF au binaire HfF_4 - SrF_2 , ce qui nous permet de comparer les résultats obtenus avec ceux du ternaire ZrF_4 - SrF_2 - NaF , étudié par M. Saad en (1986) [22].

La figure 2. 2 représente la zone vitreuse du diagramme ternaire HfF₄-SrF₂-NaF. Le tableau 2. 1 rassemble les limites correspondantes aux zones vitreuses

Tableau 2. 1 Limites exprimées en % molaire des zones vitreuses des ternaires HfF₄-SrF₂-NaF, ZrF₄-SrF₂-NaF

ZrF ₄	HfF ₄	SrF ₂	NaF
40-80	-	30-40	0-48
-	62-82	8-38	0-28

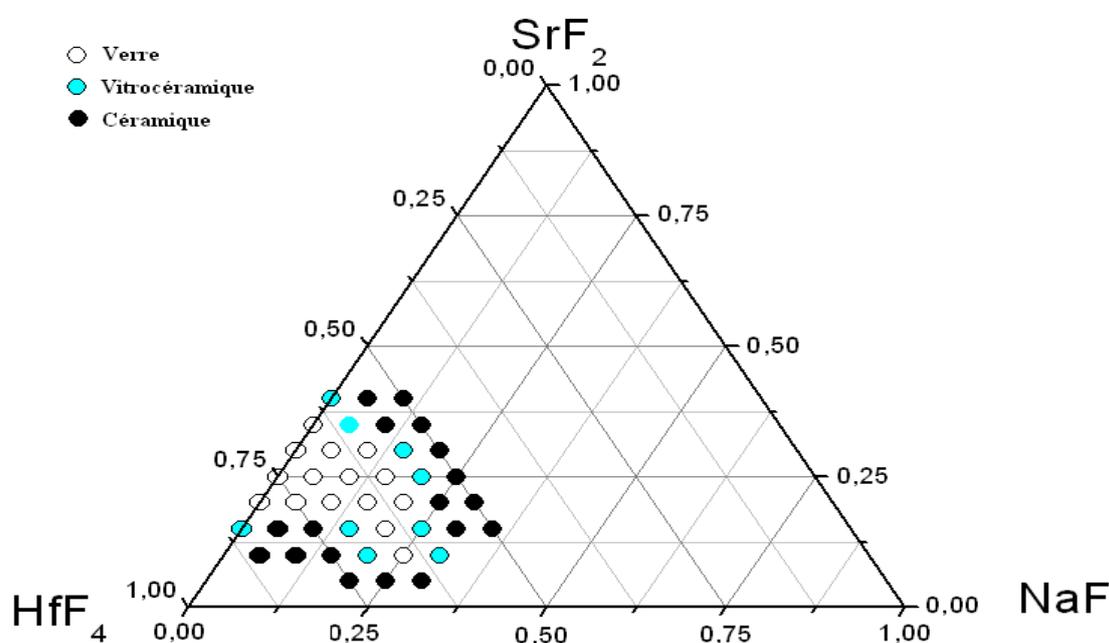


Figure 2. 2 Zone vitreuse dans le système HfF₄- SrF₂-NaF

Dans ce cas, il s'agit d'un verre présentant une vitesse de cristallisation élevée, nécessitant une trempe rapide. Des échantillons d'une épaisseur voisine de 0,8mm ont pu être obtenus pour les compositions les plus stables. Les limites de la zone vitreuse correspondent évidemment à un verre peu stable conduisant à des échantillons de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur au maximum.

En comparant le diagramme de $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-NaF}$ avec celui de $\text{ZrF}_4\text{-SrF}_2\text{-NaF}$, on remarque que la zone vitreuse du premier est un peu plus réduite que celle du deuxième. Ceci suggère que ZrF_4 est plus vitrificateur que HfF_4 bien que les propriétés chimiques de Hf et de Zr soient très voisines.

3. 2. 2. Système $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-MF}_2$ avec $\text{M}=\text{Ca, Ba}$

L'addition d'un alcalin n'ayant pas apporté une grande amélioration au verre binaire de base, on a exploré des systèmes ternaires avec un cation alcalino-terreux comme troisième élément. Les zones vitreuses relatives aux deux systèmes ternaires sont représentées respectivement par les figures 2. 3 et 2. 4. Les limites correspondantes sont rassemblées dans le tableau 2. 2.

Tableau 2. 2 Limites des zones vitreuses en % molaire des systèmes $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-MF}_2$ et $\text{ZrF}_4\text{-SrF}_2\text{-MF}_2$ avec $\text{M}=\text{Ca, Ba}$

ZrF_4	HfF_4	SrF_2	CaF_2	BaF_2
60-80		20-40	0-10	
60-80		0-40		0-40
	62-82	18-38	0-8	
	62-82	0-38		0-35

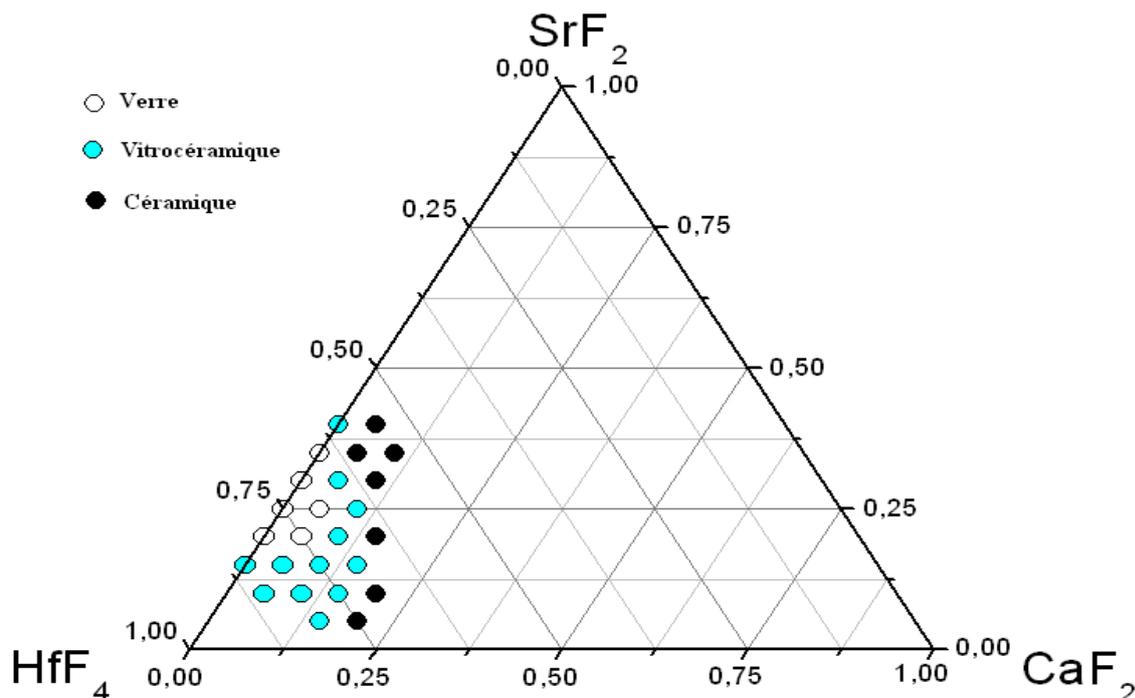


Figure 2.3 Zone vitreuse dans le système HfF_4 - SrF_2 - CaF_2

Les deux systèmes HfF_4 - SrF_2 - CaF_2 et HfF_4 - SrF_2 - BaF_2 , conduisent à des verres peu stables, obtenus par trempe à l'état de feuilles minces. La vitesse de cristallisation semble plus élevée dans le premier système.

Par ailleurs, quand on observe les zones vitreuses relatives aux deux systèmes, on remarque que l'étendue de la zone vitreuse est proportionnelle à la taille du cation : la vitesse de cristallisation est d'autant plus grande que le cation est volumineux, elle augmente du baryum au calcium. Le critère de taille ne semble pas cependant présenter de caractère général puisque c'est précisément l'inverse qui est observé avec l'alcalin Na.

En comparant les diagrammes de HfF_4 - SrF_2 - CaF_2 et HfF_4 - SrF_2 - BaF_2 avec ceux de ZrF_4 - SrF_2 - CaF_2 et ZrF_4 - SrF_2 - BaF_2 , on constate une certaine analogie entre leurs zones vitreuses, néanmoins il ya une petite différence dans les limites des domaines vitreux.

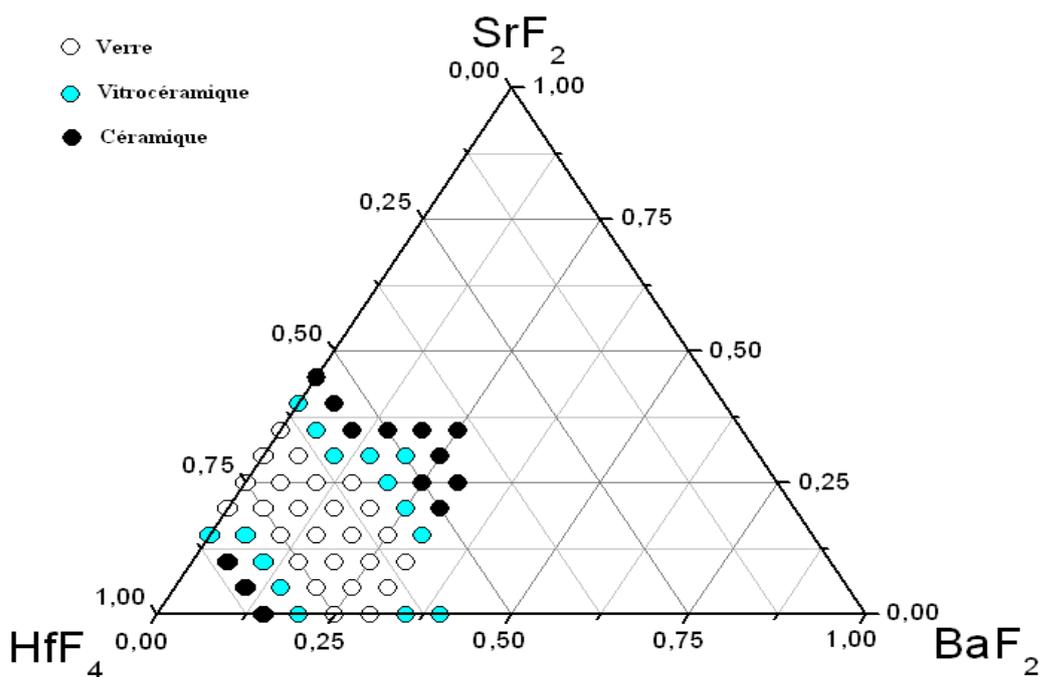


Figure 2. 4 Zone vitreuse dans le système $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$

3. 3. 3. Système $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-CdF}_2$

Dans le but d'apporter une amélioration au verre binaire de base, on a exploré un système ternaire avec un cation divalent (Cd^{2+}) comme troisième élément.

La zone vitreuse relative à ce système ternaire est représentée par la figure 2. 5. Les limites correspondantes sont rassemblées dans le tableau 2. 3.

Tableau 2. 3 Limites de la zone vitreuse en % molaire du ternaire

$\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-CdF}_2$

HfF_4	SrF_2	CdF_2
62-82	18-38	0-8

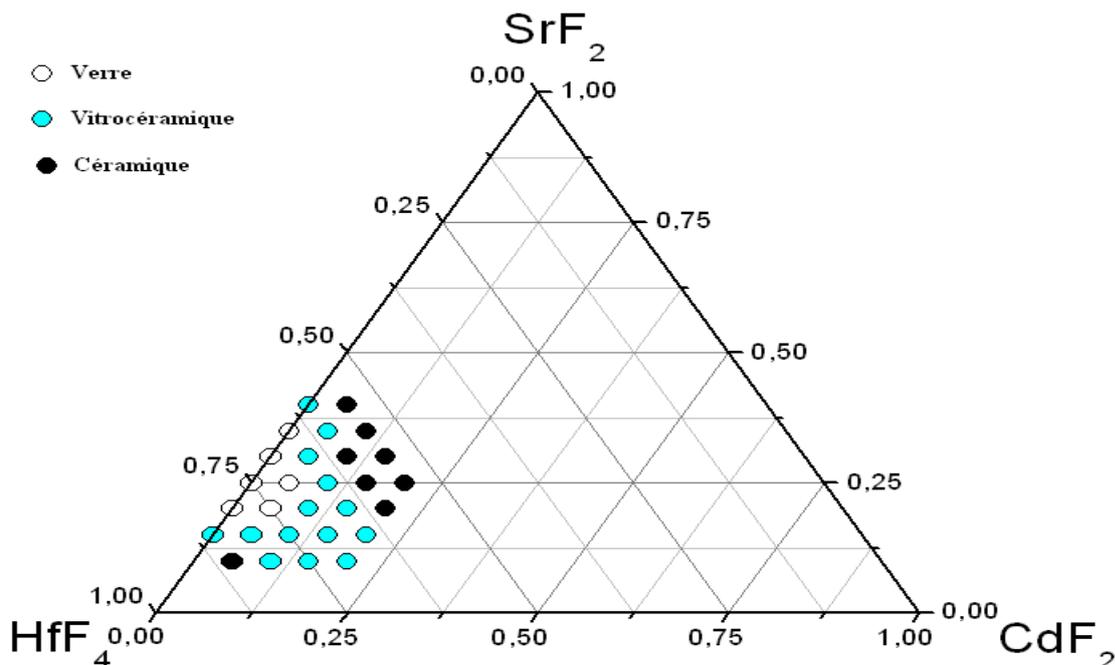


Figure 2. 5 Zone vitreuse dans le système $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-CdF}_2$

Dans ce cas aussi le verre présente une vitesse de cristallisation élevée, et nécessite une trempe rapide.

Compte tenu de la similitude des rayons ioniques de Ca^{2+} et Cd^{2+} , il est assez logique que les diagrammes ternaires soient semblables.

3. 3. 4. Système $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-LaF}_3$

Dans la perspective d'applications technologiques, des systèmes ternaires ou quaternaires fluorés contenant des lanthanides tels que $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ [23], $\text{AlF}_3\text{-ThF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ [24], $\text{ZnF}_2\text{-ThF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ [25], et $\text{ZrF}_4\text{-SrF}_2\text{-LaF}_3$ [22], ont été largement étudiés.

Il nous a semblé intéressant d'étendre nos investigations au ternaire $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-LaF}_3$.

La figure 2. 6 représente le domaine vitreux de ce ternaire. Les limites correspondantes, exprimées en pourcentage molaire, sont données dans le tableau 2. 4.

**Tableau 2. 4 Limites des zones vitreuses en % molaire des ternaires
HfF₄- SrF₂-LaF₃Et ZrF₄- SrF₂-LaF₃**

ZrF ₄	HfF ₄	SrF ₂	LaF ₃
50-80	-	12-40	0-25
-	62-82	3-38	0-18

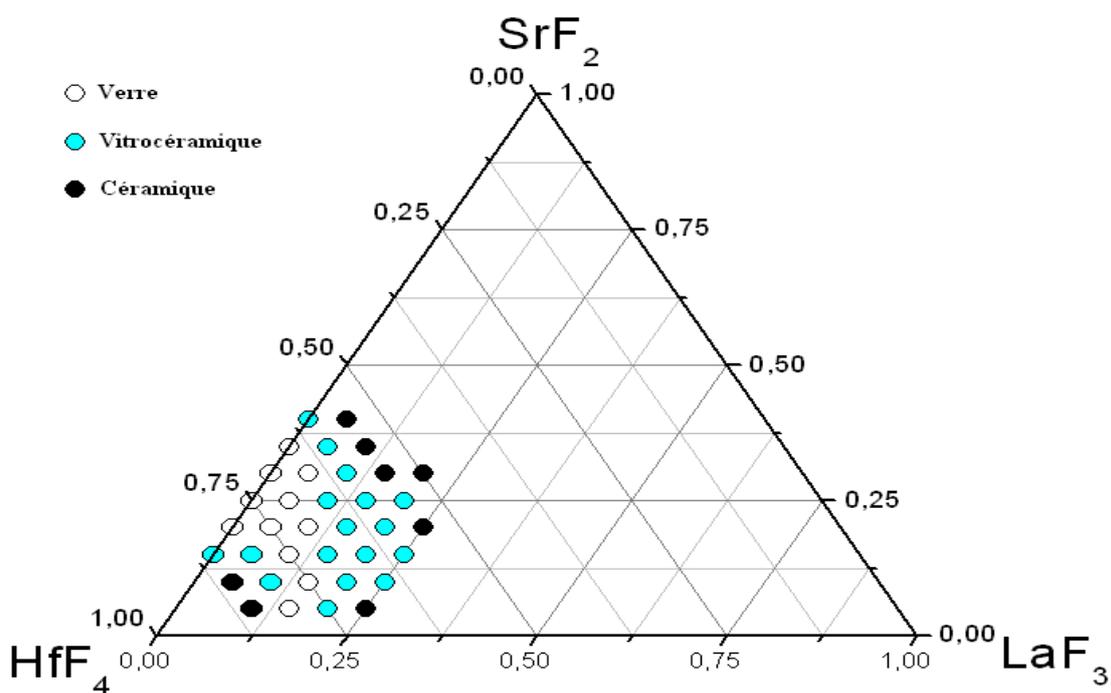


Figure 2. 6 Zone vitreuse dans le système HfF₄- SrF₂-LaF₃

Le verre obtenu dans ce système est lui aussi peu stable, et présente une vitesse de cristallisation assez élevée.

En comparant ce diagramme ternaire HfF₄- SrF₂-LaF₃ avec le ternaire ZrF₄- SrF₂-LaF₃ étudié par M. Saad(1986), nous observons que la zone vitreuse de notre verre est un peu réduite par

rapport à celle étudiée par M. Saad. Ceci est cohérent avec un rôle vitrificateur plus marqué de ZrF_4 .

4. Caractérisations

4.1. Températures caractéristiques

4. 1. 1. Présentation

Les températures caractéristiques d'un verre marquent l'apparition de phénomènes thermodynamiques exothermiques ou endothermiques tels que le ramollissement, la cristallisation, et la fusion. Ces températures sont définies de la manière suivante :

- T_g : température de transition vitreuse ou de ramollissement
- T_x : température à laquelle débute la cristallisation
- T_p : température au sommet de l'exotherme de cristallisation
- T_f : température de fusion.

Notons que T_g correspond au passage entre l'état solide et l'état liquide.

Les températures caractéristiques ont été déterminées systématiquement pour tous les systèmes étudiés. Les mesures sont faites avec environ 5 à 10 mg de produit, à l'aide d'un calorimètre différentiel D.S.C. S220 SEIKO Instruments. La loi de chauffe régissant la montée en température du four d'analyse est de $10K.min^{-1}$ jusqu'à $500^\circ C$.

A partir des températures caractéristiques, on calculera S , facteur numérique exprimant la stabilité du verre synthétisé [26]. S est défini comme suit :

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \quad (1)$$

Ce critère tient compte de la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est également à prendre en considération. Plus le pic est large, c'est-à-dire $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable vis-à-vis à la dévitrification.

4.1.2. Résultats

Les tableaux 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 rassemblent en fonction de la composition les températures caractéristiques et les valeurs de S calculées pour les différents systèmes. L'incertitude sur les valeurs des températures mesurées Tg et Tx est égale à 1°C, et voisine de 2° C pour ΔT .

Tableau 2. 5 Températures caractéristiques et valeurs de S du binaire HfF₄-BaF₂

Composition (%mol)	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)	S(K)
75HfF ₄ -25BaF ₂	314	354	363	40	1.15
70HfF ₄ -30BaF ₂	311	350	359	39	1.13

Tableau 2. 6 Températures caractéristiques et valeurs de S du binaire HfF₄-SrF₂

Composition (%mol)	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	Tx-Tg (°C)	S(K)
80HfF ₄ -20SrF ₂	325	375.5	393	50.5	2.72
75HfF ₄ -25SrF ₂	323.5	370.5	388	47	2.54
70HfF ₄ -30SrF ₂	316	369	382	53	2.18
65HfF ₄ -35SrF ₂	311.5	352	363	40.5	1.43

**Tableau 2. 7 Températures caractéristiques et valeurs de S du ternaire
HfF₄- SrF₂-NaF**

Composition (%mol)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	T_x-T_g (°C)	S(K)
75HfF ₄ - 20SrF ₂ -5NaF	305	361	370	56	1.65
70HfF ₄ - 25SrF ₂ -5NaF	304	359	373	55	2.53
65HfF ₄ - 30SrF ₂ -5NaF	303	356	366	53	1.75
70HfF ₄ - 20SrF ₂ -10NaF	298	353	364	55	2
65HfF ₄ - 25SrF ₂ -10NaF	288	342	355	54	2.44
60HfF ₄ - 30SrF ₂ -10NaF	284	329	342	45	2
65HfF ₄ - 20SrF ₂ -15NaF	278	320	331	42	1.66
60HfF ₄ - 25SrF ₂ -15NaF	277	319	332	42	1.97
65HfF ₄ - 15SrF ₂ -20NaF	280	331	345	51	2.55
60HfF ₄ - 20SrF ₂ -20NaF	275	330	345	55	3
65HfF ₄ - 10SrF ₂ -25NaF	265	309	325	44	2.65

**Tableau 2. 8 Températures caractéristiques et valeurs de S du ternaire
HfF₄- SrF₂-CaF₂**

Composition (%mol)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	T_x-T_g (°C)	S(K)
75HfF ₄ - 20SrF ₂ -5CaF ₂	330	369	386	39	2
70HfF ₄ - 25SrF ₂ -5CaF ₂	320	370	387	50	2.65

Tableau 2. 9 Températures caractéristiques et valeurs de **S** du ternaire
HfF₄- SrF₂-BaF₂

Composition (%mol)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	T_x-T_g (°C)	S(K)
75HfF ₄ - 20SrF ₂ -5BaF ₂	322	371	386	49	2.28
70HfF ₄ - 25SrF ₂ -5BaF ₂	328	373	387	45	1.92
65HfF ₄ - 30SrF ₂ -5BaF ₂	291	340	354	49	2.36
75HfF ₄ - 15SrF ₂ -10BaF ₂	323	367	381	44	1.91
70HfF ₄ - 20SrF ₂ -10BaF ₂	314	360	373	46	1.90
65HfF ₄ - 25SrF ₂ -10BaF ₂	312	365	379	53	2.38
75HfF ₄ - 10SrF ₂ -15BaF ₂	321	368	381	47	1.90
70HfF ₄ - 15SrF ₂ -15BaF ₂	315	359	371	44	1.67
65HfF ₄ - 20SrF ₂ -15BaF ₂	276	320	331	44	1.75
60HfF ₄ - 25SrF ₂ -15BaF ₂	310	353	365	43	1.66
75HfF ₄ - 5SrF ₂ -20BaF ₂	319	363	373	44	1.38
70HfF ₄ - 10SrF ₂ -20BaF ₂	312	360	370	48	1.54
65HfF ₄ - 15SrF ₂ -20BaF ₂	310	355	366	45	1.60
60HfF ₄ - 20SrF ₂ -20BaF ₂	309	345	362	36	1.98
70HfF ₄ - 5SrF ₂ -25BaF ₂	312	354	362	42	1.07
65HfF ₄ - 10SrF ₂ -25BaF ₂	310	350	361	40	1.42
60HfF ₄ - 15SrF ₂ -25BaF ₂	324	382	396	58	2.50
65HfF ₄ - 5SrF ₂ -30BaF ₂	315	369	377	54	1.37
60HfF ₄ - 10SrF ₂ -30BaF ₂	310	348	364	38	1.96

**Tableau 2. 10. Températures caractéristiques et valeurs de S du ternaire
HfF₄- SrF₂-CdF₂**

Composition (%mol)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	S(K)
75HfF ₄ - 20SrF ₂ -5CdF ₂	325	374	389	49	2.26
70HfF ₄ - 25SrF ₂ -5CdF ₂	318	366	385	48	2.87

**Tableau 2. 11. Températures caractéristiques et valeurs de S du ternaire
HfF₄- SrF₂-LaF₃**

Composition (%mol)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	S(K)
75HfF ₄ - 20SrF ₂ -5LaF ₃	332	390	398	58	1.40
70HfF ₄ - 25SrF ₂ -5LaF ₃	331	376	384	45	1.10
65HfF ₄ - 30SrF ₂ -5LaF ₃	322	366	378	44	1.64
75HfF ₄ - 15SrF ₂ -10LaF ₃	353	406	412	53	0.90
70HfF ₄ - 20SrF ₂ -10LaF ₃	341	382	392	41	1.20
80HfF ₄ - 5SrF ₂ -15LaF ₃	378	448	464	70	2.96
75HfF ₄ - 10SrF ₂ -15LaF ₃	362	404	413	42	1.04

D'une manière générale, l'addition de NaF au verre binaire de base HfF₄-SrF₂ entraîne une diminution de la température de transition vitreuse. C'est l'inverse qui est observé avec les autres fluorures : CaF₂, BaF₂, CdF₂, LaF₃. Les plus hautes valeurs de T_g sont atteintes avec LaF₃.

4. 1. 3. Evolution des températures caractéristiques

La température de transition vitreuse est étroitement liée à la composition du verre. La figure 2. 7 représente l'évolution des températures caractéristiques T_g , T_x , T_p , en fonction de la concentration de HfF_4 (en % mol) du binaire HfF_4-SrF_2 .

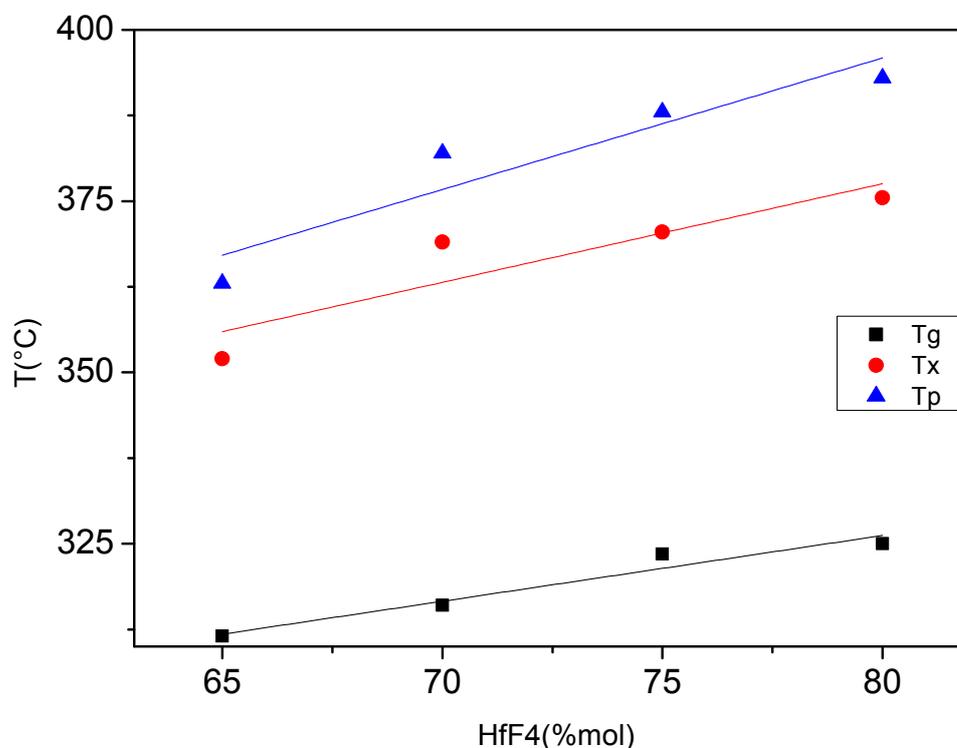


Figure 2. 7. Evolution des températures caractéristiques en fonction % HfF_4 dans le binaire HfF_4-SrF_2

L'examen de la figure 2.7 montre une évolution linéaire de la température de transition vitreuse, qui augmente avec le % de HfF_4 . On observe la même évolution pour les autres températures. Notons aussi que les droites $T=f(\% HfF_4)$ ont toute une faible pente.

La figure 2. 8 représente l'évolution des facteurs de stabilité S et T_x-T_g du verre HfF_4-SrF_2 . La stabilité est maximale pour les compositions riches en HfF_4 .

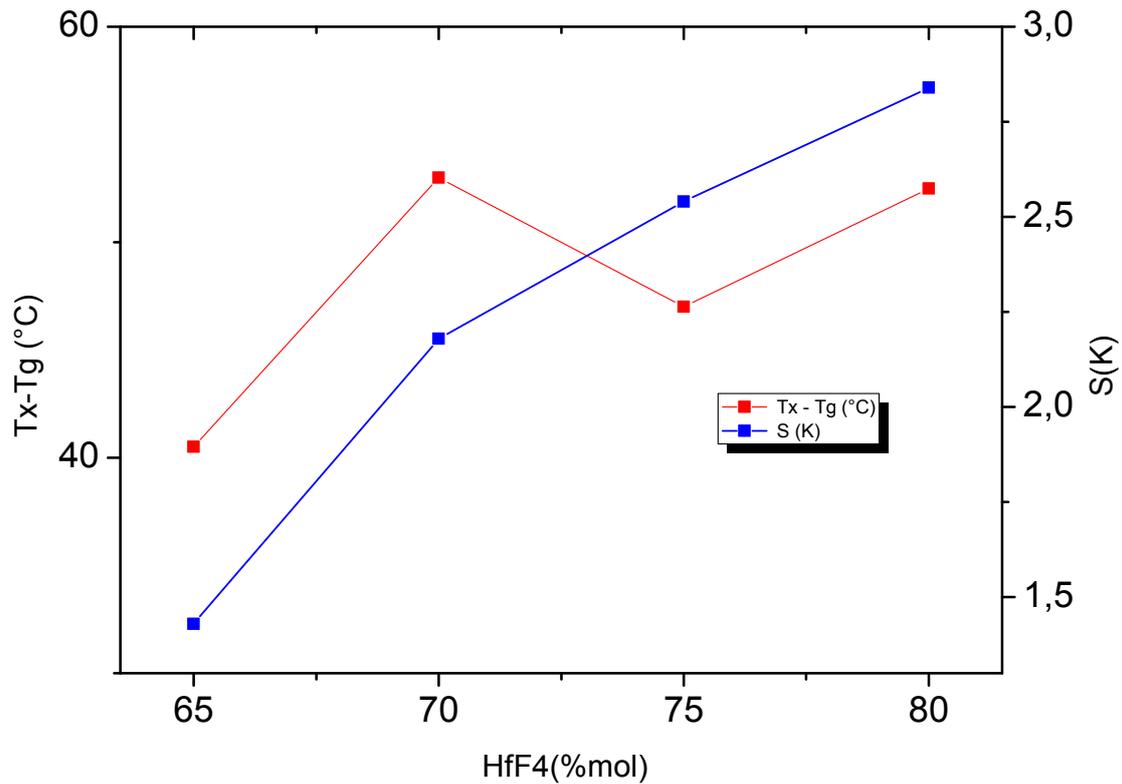


Figure 2. 8. Evolution des critères de stabilité Tx-Tg et S en fonction % HfF₄ dans le binaire HfF₄-SrF₂

En étudiant les systèmes ternaires, on remarque que la substitution du hafnium ou du strontium par un fluorure d'alcalin (NaF) entraîne une diminution quasi-linéaire de la température de transition vitreuse. Tandis que dans le cas d'un fluorure d'alcalino-terreux (BaF₂), on observe une diminution de la Tg lorsqu'on substitue le hafnium et une augmentation lorsqu'on substitue le strontium.

Dans le but de préciser l'influence de la composition sur les températures caractéristiques, on a défini à titre d'exemple deux lois de compositions basées l'une sur la substitution de HfF₄ par NaF, l'autre sur la substitution de SrF₂ par NaF. Dans les deux cas on a suivi l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de x (% mol de NaF)

- 1^{er} cas : substitution de HfF₄ par NaF, la loi de composition est :



L'évolution de T_g en fonction de x est donnée par la figure 2. 9. On note la décroissance linéaire de T_g avec l'augmentation de x .

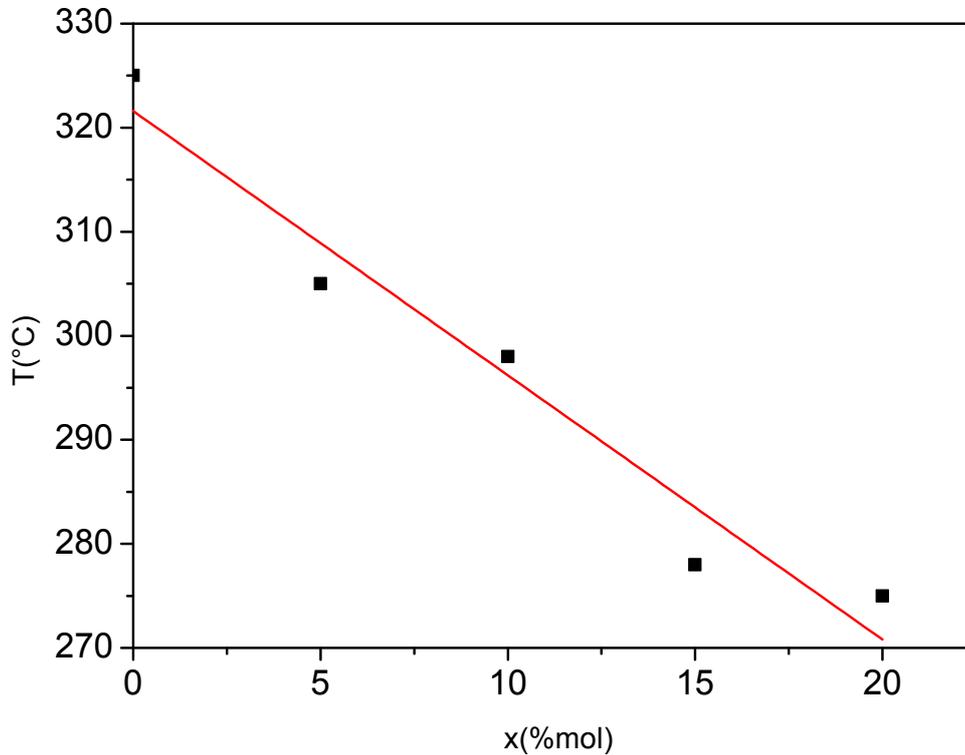


Figure 2. 9. Evolution de T_g en fonction de x du ternaire $(80-x)\text{HfF}_4-20\text{SrF}_2-x\text{NaF}$ $0 \leq x \leq 20$

- 2^{ème} cas : substitution de SrF_2 par NaF , la loi de composition est la suivante :



La figure 2. 10 présente l'évolution de T_g en fonction de x . Même constat que précédemment, T_g diminue quand x augmente.

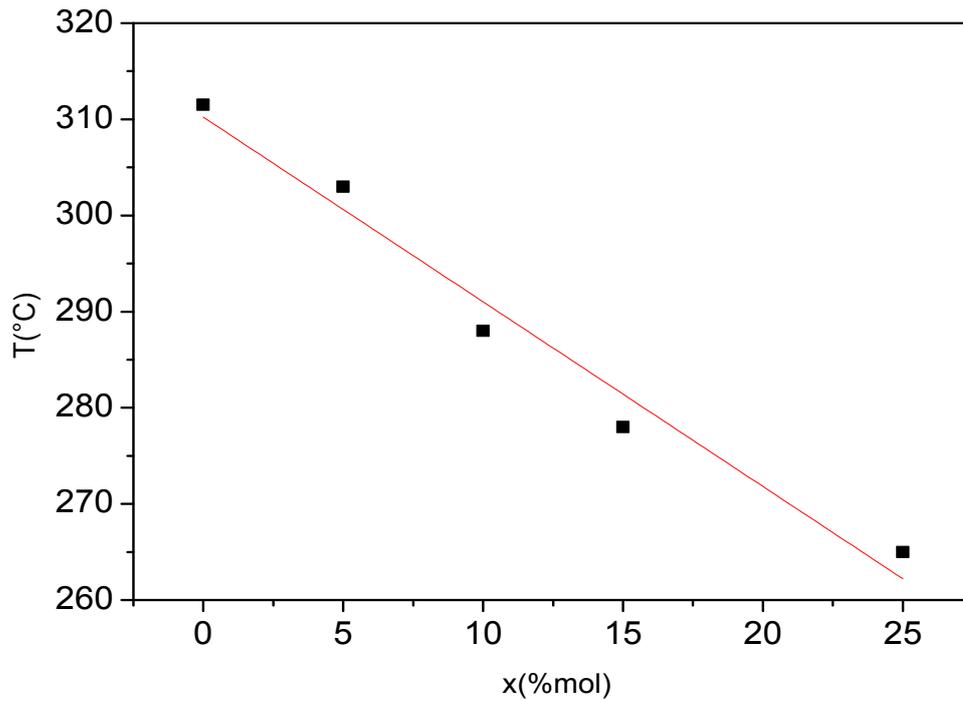


Figure 2. 10. Evolution de Tg en fonction de x du ternaire $65\text{HfF}_4-(35-x)\text{SrF}_2-x\text{NaF}$

4. 2. Masse volumique

4. 2. 1. Présentation

Bien que la masse volumique du verre ne constitue pas une caractéristique majeure pour la plupart des applications, il convient cependant pour de nombreuses raisons fondamentales de définir l'influence de la composition sur la densité des verres synthétisés.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la mesure de la masse volumique, les plus courantes sont :

- La méthode de poussée hydrostatique
- La pycnométrie

Nous avons utilisé cette dernière pour la mesure de la masse volumique de nos verres (la méthode de mesure est détaillée dans le chapitre 1).

4. 2. 2. Résultats expérimentaux

Les verres de fuorohafnates ont une masse volumique deux à trois fois supérieure à celle des verres de silice. Le caractère essentiellement ionique des verres fluorés induit alors une compacité importante de ces matériaux.

Le tableau 2.12 rassemble les masses volumiques ρ de quelques verres des systèmes étudiés et de quelques compositions stabilisées par AlF_3 .

Dans le but de quantifier l'influence de la composition sur la masse volumique, on a choisi à titre d'exemple une loi de composition basée sur la substitution du fluorure de hafnium par le fluorure de strontium et la fixation de BaF_2 à 20 %.

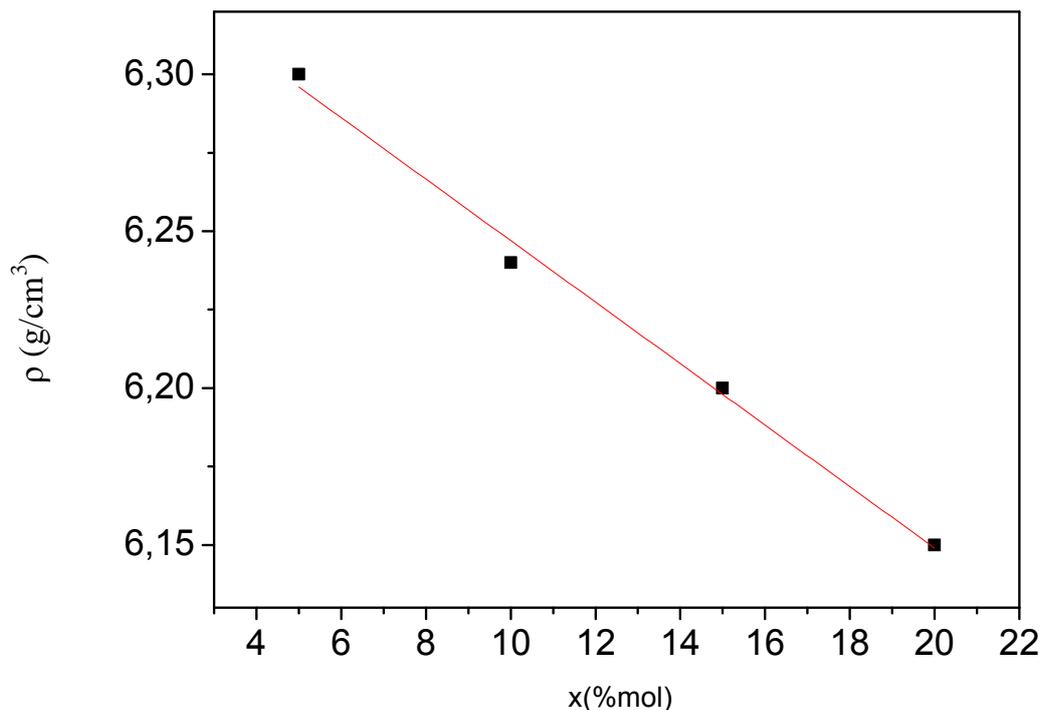
La loi de composition est :



La figure 2. 11 présente l'évolution de la masse volumique de ce verre en fonction de x.

Tableau 2. 12. Masse volumique de quelques verres étudiés

Composition (% mol)	ρ (g/cm ³)
65HfF ₄ -30SrF ₂ -5NaF	5.63
65HfF ₄ -25SrF ₂ -10NaF	5.95
70HfF ₄ -25SrF ₂ -5NaF	5.53
70HfF ₄ -25SrF ₂ -5CaF ₂	5.06
70HfF ₄ -25SrF ₂ -5BaF ₂	5.97
70HfF ₄ -25SrF ₂ -5CdF ₂	5.57
70HfF ₄ -25SrF ₂ -5LaF ₃	5.43
75HfF ₄ -5SrF ₂ -20BaF ₂	6.30
70HfF ₄ -10SrF ₂ -20BaF ₂	6.24
65HfF ₄ -15SrF ₂ -20BaF ₂	6.20
60HfF ₄ -20SrF ₂ -20BaF ₂	6.15
66HfF ₄ -20SrF ₂ -10NaF-4AlF ₃	5.44
69HfF ₄ -22SrF ₂ -5CaF ₂ -4AlF ₃	5.37
69HfF ₄ -18SrF ₂ -11BaF ₂ -2AlF ₃	5.84
69HfF ₄ -22SrF ₂ -5CdF ₂ -4AlF ₃	6.00
69HfF ₄ -22SrF ₂ -5LaF ₃ -4AlF ₃	5.41



**Figure 2. 11. Evolution de ρ en fonction de x du ternaire $(80-x)\text{HfF}_4-x\text{SrF}_2-20\text{BaF}_2$
 $5 \leq x \leq 20$**

D'après le tableau 2. 12 et la figure 2. 11 on remarque que la masse volumique du ternaire $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$ décroît linéairement lorsqu'on substitue le fluorure de hafnium par le fluorure de strontium. Tandis qu'elle croît lorsqu'on substitue SrF_2 par BaF_2 .

D'une manière générale la masse volumique des verres substitués varie linéairement en fonction de la teneur en fluorure remplaçant.

Notons que l'addition d' AlF_3 aux systèmes ternaires étudiés influe sur les valeurs de la masse volumique. Elle fait augmenter ρ pour les verres substitués par CaF_2 , BaF_2 , CdF_2 et le fait diminuer pour les verres substitués par NaF , LaF_3 .

4. 3. Transmission optique

La fenêtre de transmission optique (UV + visible + proche IR) constitue l'une des caractéristiques physiques déterminant les applications potentielles d'un verre. Cette fenêtre optique qui correspond à la sensibilité spectrale de l'œil humain, est due à ce que les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction correspondent à

la coupure dans l'ultraviolet alors que les vibrations propres des ions constituant du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge.

4. 3. 1. Transmission UV-visible

Les figures 2. 12 et 2. 13 représentent les spectres UV-visible de deux échantillons d'épaisseur d'environ 0,7 mm. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un Spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050, entre 200 et 800 nm.

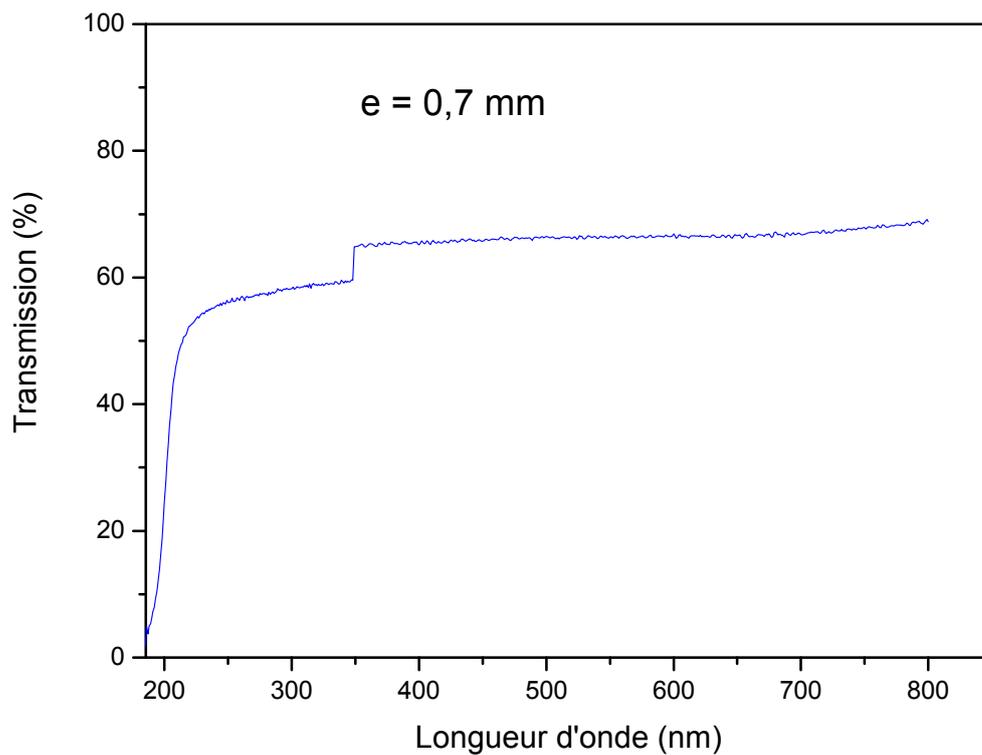


Figure 2. 12. Spectre UV-Visible du verre $65\text{HfF}_415\text{SrF}_220\text{BaF}_2$

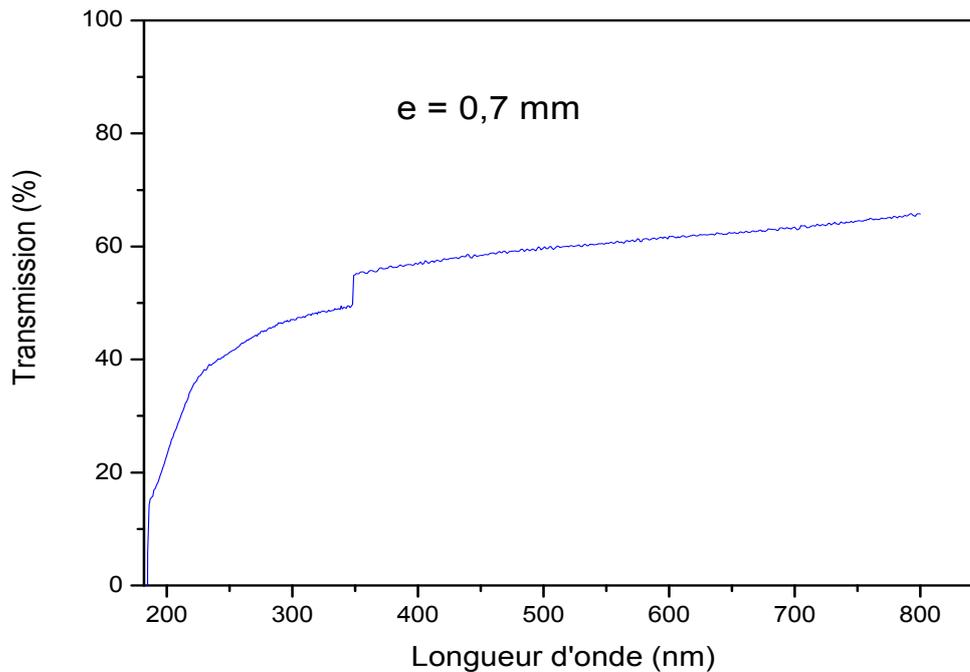


Figure 2. 13. Spectre UV-Visible du verre $75\text{HfF}_420\text{SrF}_25\text{LaF}_3$

4.3.2. Transmission Infrarouge

Les spectres de transmission IR ont été effectués à l'aide d'un spectromètre BRUKER VECTOR 22. Dans les verres, la longueur d'onde de coupure multi phonon limite de la transmission IR, est corrélée aux vibrations de liaisons. La longueur d'onde d'absorption du mode fondamental est donnée par la relation :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

Avec c : célérité de la lumière

μ : masse réduite des vibrateurs

k : constante de force de liaison.

Donc pour augmenter la transparence du matériau, il faut diminuer l'énergie de phonon, c'est-à-dire qu'il faut synthétiser des verres comportant des éléments lourds. On doit aussi minimiser la constante de force k , et donc diminuer la charge.

Les figures 2. 14 et 2. 15 représentent les spectres de transmission IR de deux échantillons de verre d'épaisseur d'environ 0,7 mm et de composition $65\text{HfF}_4\text{-}15\text{SrF}_2\text{-}20\text{BaF}_2$ et $69\text{HfF}_4\text{-}22\text{SrF}_2\text{-}5\text{CdF}_2\text{-}4\text{AlF}_3$.

La transparence de ces verres sous faible épaisseur s'étend jusqu'à 1000 cm^{-1} . Elle est comparable à celle observée dans les verres de fluorozirconates [27-28] mais s'étend un peu plus loin dans le spectre infrarouge.

Notons que l'incorporation d' AlF_3 déplace la frontière d'absorption multi phonon vers les longueurs d'ondes les plus courtes. Remarquons aussi la présence de la bande OH à $2,9\text{ }\mu\text{m}$ dont l'existence est liée aux conditions de préparation.

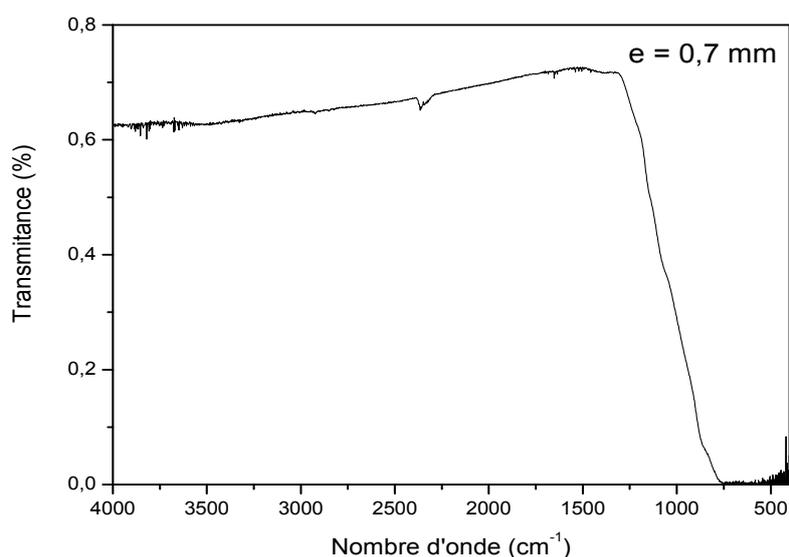


Figure 2. 14 Spectre infrarouge du verre $65\text{HfF}_4\text{-}15\text{SrF}_2\text{-}20\text{BaF}_2$

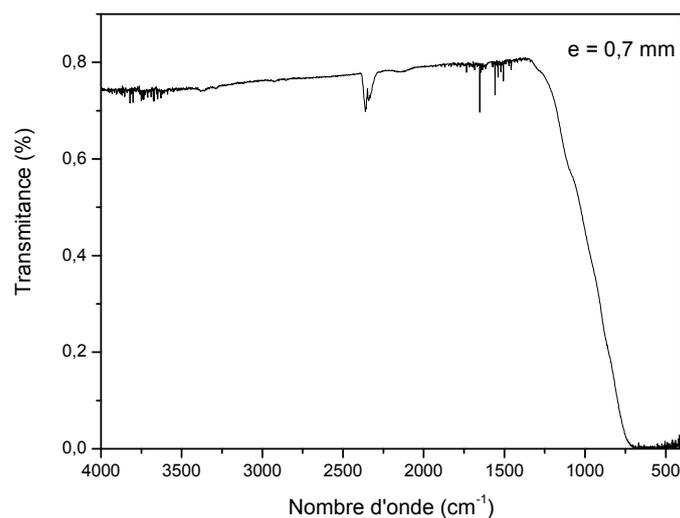


Figure 2. 15 Spectre infrarouge du verre $69\text{HfF}_4\text{-}22\text{SrF}_2\text{-}5\text{CdF}_2\text{-}4\text{AlF}_3$

5. Stabilisation des verres

La recherche des verres stables vis-à-vis de la dévitrification au sein de systèmes ternaires fluorés n'a pas permis d'atteindre l'épaisseur requise pour des fenêtres, lentilles et autres composants optiques [29], malgré l'incorporation du fluorure d'aluminium connu par son rôle stabilisateur et vitrificateur [30-31].

Nous avons donc essayé d'associer d'autres éléments stabilisateurs à AlF_3 afin de diminuer la vitesse de cristallisation et d'accroître la taille des échantillons. Le choix de ces éléments stabilisateurs peut se faire selon des critères semi-empiriques. Une première approche consiste à prendre en considération le rayon ionique des nouveaux cations introduits, leur charge ou leur pouvoir polarisant [32]. On peut aussi faire intervenir les caractéristiques thermodynamiques des fluorures [33] ou une combinaison de ces différents facteurs [34-35].

Notre choix a été sur les composés dont l'aptitude vitrificatrice ou le rôle stabilisateur ont été établis dans d'autres systèmes fluorés.

Notre étude a ainsi été étendue aux fluorures AlF_3 , YF_3 , ZnF_2 , PbF_2 aboutissant à des systèmes complexes et à la caractérisation des compositions les plus stables.

Des échantillons de 3 à 8 mm d'épaisseur ont été obtenus par coulée entre deux plaques métalliques. Les compositions sélectionnées pour la caractérisation sont rassemblées dans le tableau 2. 13.

Tableau 2. 13. Les compositions retenues dans les systèmes étudiés exprimées en % molaire

Réf.	HfF ₄	SrF ₂	BaF ₂	AlF ₃	PbF ₂	YF ₃	ZnF ₂
HSBAPY	66	20	8	2	2	2	-
HSBAPYZn	66	18	8	2	2	2	2
HSBAPZn	66	20	8	2	2	-	2

5. 1. Propriétés physiques

5. 1. 1. Températures caractéristiques

Les températures caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 2.14. Conformément aux conventions les plus courantes, T_g se rapporte à la transition vitreuse, T_x au début de la cristallisation et T_p au sommet du pic de cristallisation. On a représenté à la figure 2. 16 une courbe de D.S.C. typique.

On remarque que la transition vitreuse se situe entre 315 et 325°C. Notons que cette température se rapproche davantage de celle de verres de fluorozirconate de strontium [22].

Tableau 2. 14. Températures caractéristiques et critère de stabilité des verres retenus

Composition (%mol)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _x -T _g (°C)	S(K)
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Y	323	384	403	61	3.6
66Hf18Sr8Ba2Al2Pb2Y2Zn	322	370	389	48	2.8
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Zn	318	359	378	41	2.5

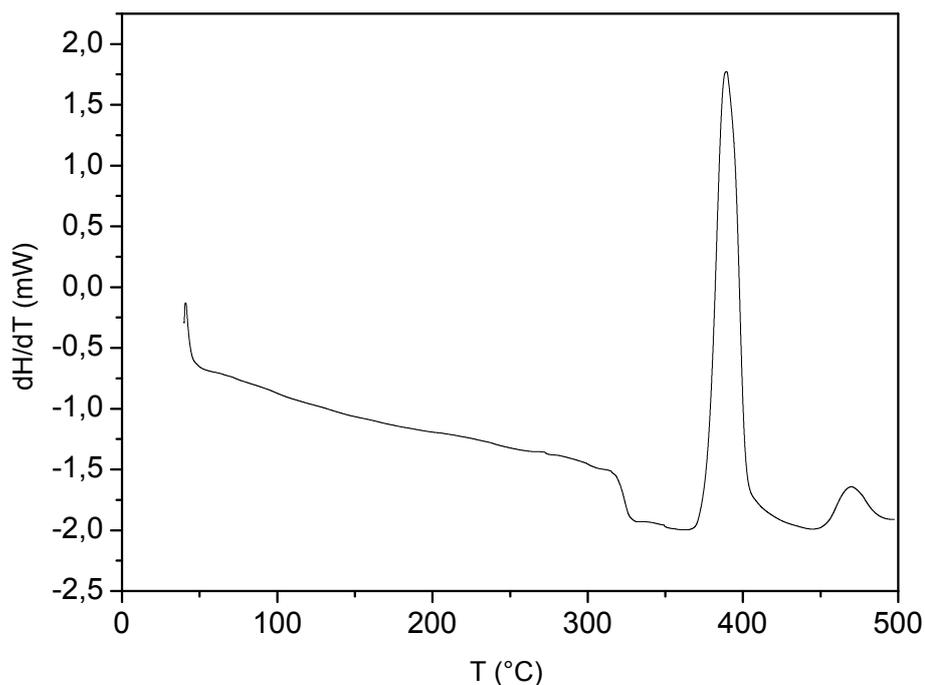


Figure 2.16. Courbe d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) du verre **66Hf18Sr8Ba2Al2Pb2Y2Zn**

5. 1. 2. Masse volumique

La mesure de la masse volumique a été effectuée par la méthode de pycnométrie à hélium. Les valeurs sont recueillies dans le tableau 2. 15.

La masse volumique du verre est liée directement à celles des constituants qui le composent. Les valeurs obtenues, voisines de 6, restent cohérentes avec celles des verres fluorés les plus courants, soit plus de 4 pour les fluorozirconates.

Tableau 2. 15. Masse volumique des verres étudiés

Composition (%mol)	ρ (g/cm ³)
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Y	5.873
66Hf18Sr8Ba2Al2Pb2Y2Zn	5.886
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Zn	5.871

5. 1. 3. Coefficient de dilatation thermique

Les mesures de α ont été réalisées à l'aide d'un appareil SEIKO TMA/SS. La loi de chauffe régissant la montée en température de l'échantillon est de 2K/ min. Un soin particulier est apporté à la préparation des échantillons. Les faces en contact avec la canne de quartz permettant de mesurer l'élongation et le support doivent être parallèles.

Le tableau 2. 16 donne les valeurs des coefficients de dilatation linéaire mesurés pour les verres ayant une épaisseur supérieure à 5mm.

La figure 2. 17 montre l'élongation du verre 66Hf18Sr8Ba2Al2Pb2Y2Zn en fonction de la température. Le coefficient de dilatation thermique linéaire α est mesuré pour un intervalle de température déterminé entre 100 et 250°C.

Tableau 2. 16. Coefficient de dilatation thermique entre 100 et 250°C des verres dont L'épaisseur supérieure à 5mm.

Composition (%mol)	α ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Y	15.54
66Hf18Sr8Ba2Al2Pb2Y2Zn	15.52
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Zn	15.56

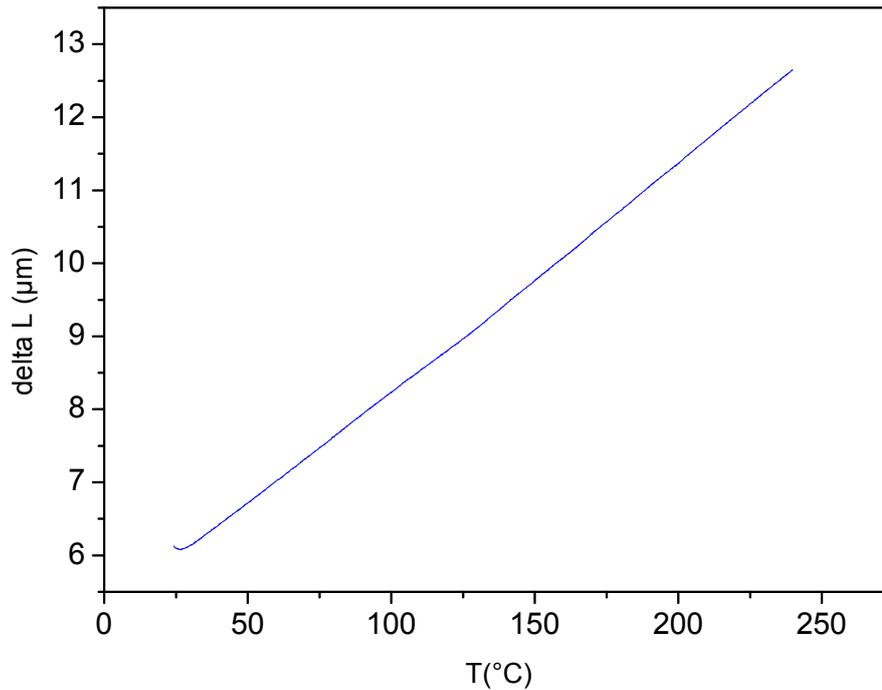


Figure 2. 17. Courbe de dilatation thermique du verre 66Hf18Sr8Ba2Al2Pb2Y2Zn

Les verres de fluorohafnate de strontium présentent des coefficients de dilatation relativement faibles, probablement en raison de la forte teneur en HfF₄. Remarquons aussi que α croît avec la teneur de SrF₂.

5. 1. 4. Modules élastiques

Les mesures des modules d'élasticité E, G, K et μ ont été effectuées par échographie ultrasonore. Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié (la méthode est détaillée dans le chapitre 1).

Les valeurs des différents modules E, G, K et μ sont déterminées par les relations suivantes :

$$E = \rho V_T^2 (3V_L^2 - 4V_T^2) / (V_L^2 - V_T^2)$$

$$G = \rho V_T^2$$

$$K = \rho (3V_L^2 - 4V_T^2) / 3$$

$$\mu = (V_L^2 - 2V_T^2) / 2(V_L^2 - V_T^2)$$

E : module d'Young(GPa)

G : module de cisaillement(GPa)

K : module volumique(GPa)

ρ_j : masse volumique (Kg/m^3)

μ : coefficient de poisson (sans dimension)

V_L, V_T : vitesse longitudinale et transversale des ondes ultrasonores en (m/s) déterminée par la relation $V=2e/t$ avec t : période (μs) ; e : épaisseur de l'échantillon en (mm).

Le tableau 2. 17 donne les valeurs des vitesses de propagation longitudinale et transversale du son, E, G, K et μ des verres étudiés.

Tableau 2. 17. Modules élastiques des verres étudiés

Composition (%mol)	ρ (Kg/m^3)	V_L (m/s)	V_T (m/s)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	μ
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Y	5873	3826	2115	67.3	26.3	50.9	0.2806
66Hf18Sr8Ba2Al2Pb2Y2Zn	5886	3873	2559	74.6	30	36.9	0.2423
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Zn	5871	4218	2178	73.4	27.8	67.3	0.3182

D'après le tableau précédent, on remarque que la substitution de SrF_2 par d'autres fluorures augmente le module d'Young ; ce constat est en corrélation avec la masse volumique et le coefficient de dilatation thermique linéaire.

Ces valeurs sont proches des valeurs des verres de fluorozirconate et sont inférieures à celles du verre de silice considéré comme verre rigide ($E=94\text{GPa}$, $\mu=0,17$) [36].

5. 1. 5. Micro dureté Vickers

Les mesures de la micro dureté H_v ont été réalisées à l'aide d'un microduremètre Matsuzawa MXT 70 (la méthode de mesure est détaillée dans le chapitre 1). On applique une charge de 100g pendant 10 secondes.

Le tableau 2. 18 présente les valeurs de H_v en fonction de la composition. L'incertitude sur ces valeurs, ΔH_v , est égale à 1%.

Tableau 2. 18. Micro dureté Vickers pour une charge de 100g pendant 10 s

Composition (%mol)	Hv (Kg/mm ²)
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Y	310
66Hf18Sr8Ba2Al2Pb2Y2Zn	302
66Hf20Sr8Ba2Al2Pb2Zn	297

D'une manière générale, la micro dureté des verres de silice est deux fois plus grande que celle des verres fluorés [37]. Ceci est expliqué par la différence des forces de liaison. On peut noter que les verres fluorés de métaux lourds sont plus durs que la plupart des matériaux utilisés pour la transmission du rayonnement infrarouge[38].

D'après le tableau précédent, la micro dureté diminue avec l'augmentation des substituant.

5. 2. Propriétés optiques

5.2.1. Indice de réfraction n_D

L'indice de réfraction n_D constitue une caractéristique importante. En effet, la principale application des verres fluorés se rapporte aux fibres optiques. Le guide d'onde qu'est la fibre est constitué d'un cœur d'indice de réfraction n_c et d'une gaine d'indice n_g .

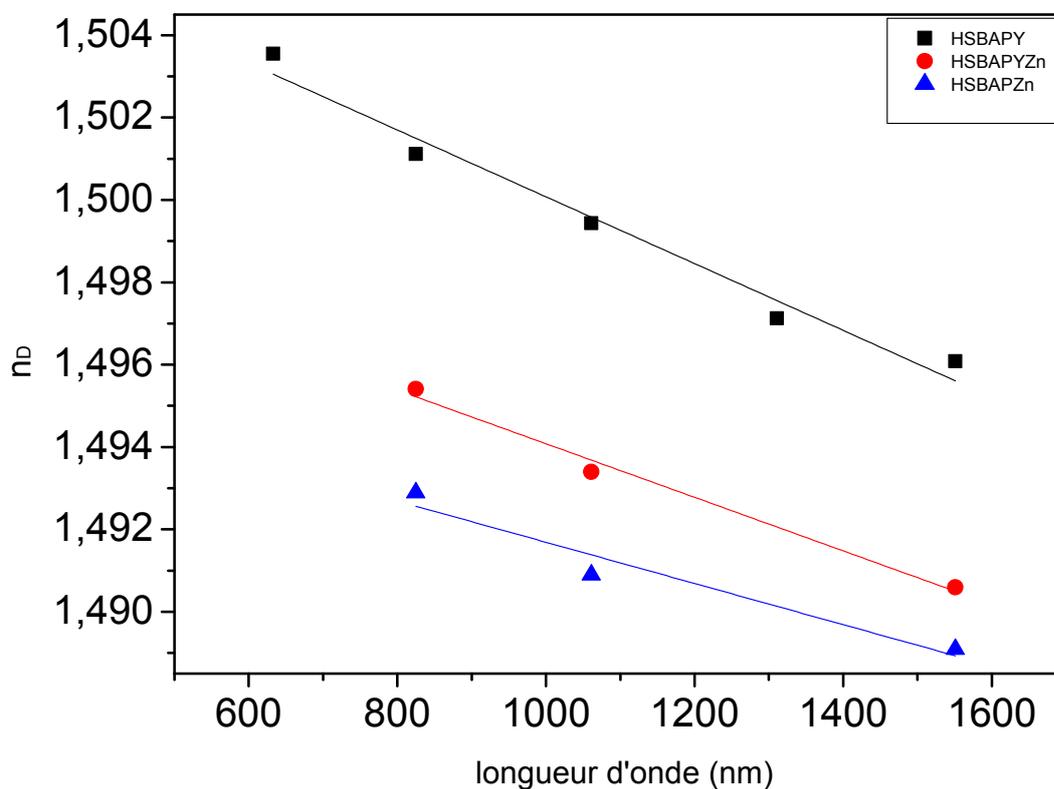
Pour que le rayon lumineux injecté dans le cœur reste confiné dans la fibre, il faut que n_c soit supérieur à n_g .

La mesure de l'indice de réfraction de chaque échantillon est effectuée à l'aide d'un METRICON MODELE 2010 Prism coupler. Le modèle 2010/M prism coupler utilise des techniques optiques de pointe pour mesurer l'épaisseur des couches minces et l'indice de réfraction des échantillons vitreux. L'indice de réfraction est mesuré en fonction de la longueur d'onde. Le modèle 2010/M peut être fourni avec des lasers supplémentaires dans la plage 400- 1600 nm. Les longueurs d'ondes utilisées pour les mesures de l'indice de réfraction sont : 633, 830, 1061, 1310 et 1550 nm.

Le tableau 2. 19 rassemble les valeurs de n des verres étudiés pour diverses longueurs d'onde. Cette évolution de l'indice de réfraction des trois verres étudiés en fonction de la longueur d'onde λ est illustrée par la figure 2. 18.

Tableau 2. 19. Indice de réfraction en fonction de λ des verres étudiés

λ (nm)	n_D HSBAPY	n_D HSBAPYZn	n_D HSBAPZn
632.8	1.50355	-	-
825	1.50111	1.49541	1.49289
1060.7	1.49943	1.49340	1.49090
1311	1.49712	-	-
1551	1.49608	1.49059	1.48909

**Figure 2. 18. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde λ**

On remarque d'après la figure 2. 18 que l'indice de réfraction décroît linéairement avec l'augmentation de la longueur d'onde pour les trois verres étudiés. On peut noter aussi que l'incorporation de ZnF_2 diminue la valeur de n_D . L'effet inverse est observé dans le cas d' YF_3 .

D'une manière générale, l'indice de réfraction mesuré varie linéairement avec la composition. Ces mesures sont cohérentes avec les observations antérieures des chercheurs ayant développé les fibres optiques en verres de fluorozirconate [39-40].

5.2.2. Transmission infrarouge

Ces verres apparaissent totalement transparents dans le visible. Les spectres de transmission infrarouge ont été effectués sur les diverses compositions vitreuses. On a représenté, à la figure 2. 19, le spectre de transmission d'un échantillon de 2,5 mm et de composition $66\text{HfF}_4-18\text{SrF}_2-8\text{BaF}_2-2\text{AlF}_3-2\text{PbF}_2-2\text{YF}_3-2\text{ZnF}_2$. On observe une transparence au-delà de 8 μm .

Il est bien connu que la transmission optique d'un matériau est très sensible à la présence d'impuretés. Le spectre présente deux bandes d'absorption d'intensités faibles, l'une à 3458 cm^{-1} (2,9 μm), la seconde à 1645 cm^{-1} (6,1 μm). La bande à 2,9 μm est due aux vibrations de la liaison hydroxyle OH. Elle est liée à la contamination des produits de départ et aussi aux conditions de préparation. La perturbation de la transmission à 6,1 μm est due à l'eau moléculaire H_2O adsorbée à la surface du verre.

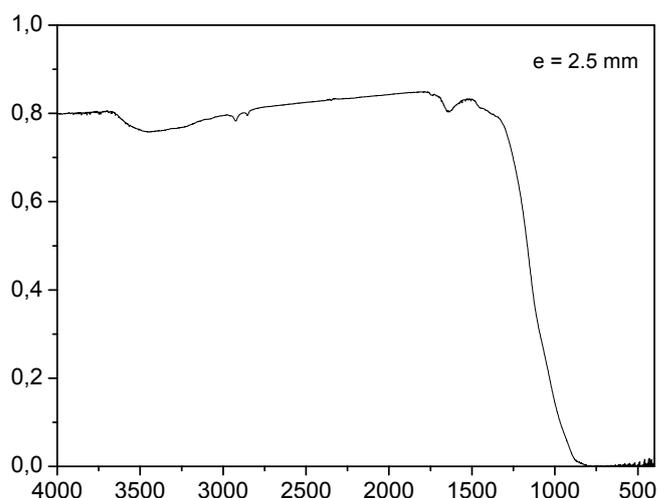


Figure 2. 19. Spectre de transmission infrarouge du verre $66\text{H}18\text{S}8\text{B}2\text{A}2\text{P}2\text{Y}2\text{Zn}$

6. Discussion

La structure des verres fluorés se décrit comme un empilement dense d'anions F^- à l'intérieur duquel les cations viennent s'insérer de façon aléatoire. Suivant cette approche, les gros cations tels que Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , jouent un rôle spécifique. En effet, leur taille les rend comparables aux anions F^- ou O^{2-} , et de ce fait, on peut logiquement supposer qu'ils occupent, dans l'empilement, l'espace normalement rempli par un anion. C'est avec le baryum que l'on obtient les verres de fluorozirconate les plus stables, et on peut conclure qu'il y a un optimum pour la taille des cations volumineux. Le tableau 2. 20 rassemble, à titre indicatif, les rayons ioniques des principaux ions intervenant dans la structure vitreuse.

Tableau 2. 20. Rayons ioniques des principaux ions intervenant dans la Structure vitreuse

Coordinnence	2	3	6	7	8	10	12
F^-	1,29	1,30					
O^{2-}	1,35	1,36					
Ba^{2+}					1,42	1,52	1,61
Sr^{2+}					1,26	1,36	1,44
Pb^{2+}					1,29	1,40	1,49
Ca^{2+}			1,14		1,26		
Cd^{2+}			1,03				
Na^+			0,98				
La^{3+}					1,22		
Hf^{4+}					0,85		
Zn^{2+}					0,74		
Al^{3+}			0,53		0,67		

D'après ce tableau, le rayon ionique du baryum excède celui du strontium de plus de 10% et celui du fluor de 15%. L'insertion du baryum au milieu des fluors rend ainsi plus difficile la formation d'un empilement régulier et symétrique.

Cette différence de taille permet au baryum de perturber la régularité de l'empilement des fluors davantage que le strontium. La même remarque s'applique au plomb qui apparaît d'après sa taille beaucoup plus proche du strontium.

Globalement, la structure des verres de fluorohafnate de strontium est la même que celle de leurs homologues de fluorozirconate de strontium qui eux même ressemblent aux verres de fluorozirconate de baryum. On peut avancer raisonnablement que la coordinence moyenne du hafnium se situe entre 7 et 8, et que celle du strontium est voisine de 10, ce qui correspond approximativement à la coordinence moyenne entre sphères de même taille dans un empilement désordonné.

L'intérêt majeur des verres fluorés se concentre autour des fibres optiques, et les résultats obtenus lors de cette étude peuvent servir de base à des études dans ce domaine. L'incorporation de strontium permet en effet d'abaisser à la fois l'indice de réfraction et le coefficient de dilatation.

7. Conclusion

Cette étude constitue la première exploration systématique des verres fluorés basés sur l'association $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2$. Le verre binaire $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2$ a été caractérisé et nous avons exploré les systèmes $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-NaF}$, $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-CaF}_2$, $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$, $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-CdF}_2$, $\text{HfF}_4\text{-SrF}_2\text{-LaF}_3$. Ces verres ont pu être stabilisés par l'incorporation de mélanges fluorures tels qu' AlF_3 , PbF_2 , YF_3 , ZnF_2 . Des échantillons de 3 à 8 mm d'épaisseur ont pu être préparés.

Les verres de fluorohafnate de strontium présentent des températures caractéristiques et un indice de réfraction voisins de ceux de leurs homologues de fluorozirconate de strontium. Par contre, les valeurs de coefficient de dilatation thermique linéaire sont un peu plus faibles. Ces caractéristiques ouvrent des perspectives d'application dans le domaine des fibres optiques.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 243
- [2] A. E. Comyns, *Fluoride glass*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1989
- [3] P. France, *Fluoride glass optical fibres*, (1990) 266
- [4] I. Aggarwal G. Lu, *Fluoride glass fiber optics*, Academic Press, Boston, 1991
- [5] M. J. Poulain In *Fluoride Glass Fiber Optics Fluoride glass composition and processing*; I. D. Aggarwal & G. Lu, Eds.; Academic Press inc.: Boston, New York, London, 1991. 1
- [6] M. Poulain In *Non Crystalline Materials for Optoelectronics Heavy Metal Fluoride Glasses*; G. Lucovsky & M. Popescu, Eds.; INOE: Bucarest, Vol. 1 (2004) 335
- [7] M. Poulain In *Photonic Glasses and Glass Ceramics Fluoride Glasses: properties, technology and applications*; S. Ganapathy, Ed. Eds.; Research Signpost: Kerala, India, 2010.
- [8] A. Lecoq M. Poulain, *Verres Réfractaires*, 34 (1980) 333
- [9] K. Ohsawa T. Shibata, *Journal of Lightwave Techn.*, LT_2 (5) (1984) 602
- [10] M. Poulain, M. Poulain J. Lucas, Patent, US4141741 (1977) FR2354977
- [11] M. G. Drexhage, C. T. Moynihan M. Saleh, *Mat. Res. Bull.*, 15 (1980) 213
- [12] R. N. Brown, B. Bendow, M. G. Drexhage, C. T. Moynihan, *Applied optics*, 21 (3) (1982) 361
- [13] P. P. Fedorov, I. V. Shishkin, I. P. Zibrov, V. B. Aleksandrov B. P. Sobolev, *Zh. Neorg. Khim.*, 36 (7) (1991) 1833
- [14] E. Auffray, D. Bouttet, I. Dafinei, J. Fay, P. Lecoq, J. A. Mares, M. Martini, G. Mazé, F. Meinardi, B. Moine, M. Nick, C. Pedrini, M. Poulain, M. Schneegans, S. Tavernier V. A., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A 380(1996) 524
- [15] S. Takahashi, S. Shibata, T. Kanamori, S. Mitachi, T. Manabe In *Physics of Fiber Optics New fluoride glasses for IR transmission*. Am. Ceram. Soc.: Westerville, Vol. 2 (1981) 74.
- [16] J. L. Adam, *Contribution à l'étude de verres de fluorozirconate: nouvelles compositions et mise en forme par pressage à chaud*, Thèse Université Rennes 1 (1983).
- [17] M. Saad M. Poulain, *Mat. Sci. Forum*, 5 (1985) 105
- [18] M. Poulain and G. Mazé, *Chemtronics* 3 (1988) 77-85
- [19] J. Laval, *Thèse de docteur ès sciences physiques*, Limoges, (1984)
- [20] M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas, *Rev. Chim. Miné.*, 16 (1979) 267
- [21] S. Mitachi et al., *Glass for optical Fibers*, U. S. Patent, n° 4 308 066 (1981)
- [22] M. Saad, *Thèse Université de Rennes 1*, (1986)

- [23] J. Lucas, M. Chantanasinh, M. Poulain, P. Brun et M. J. Weber, *J. Non Cryst. Solids*, 27 (1978) 273.
- [24] M. Poulain, M. Poulain et M. Matacki, *J. Non Cryst. Solids*, 51 (1982) 201.
- [25] G. Fonteneau, H. Slim et J. Lucas, *J. Non Cryst. Solids*, 50 (1982) 61
- [26] M. Saad and M. Poulain, *Mat. Sci. Forum* 11 (1987) 19-20
- [27] I. Aggarwal, G. Lu "Fluoride Glass Fiber Optics", Acad. Press, Boston, 401(1991)
- [28] P. France, in: "Fluoride glass optical fibres", Applications", ed. P. W. France, Blackie, Glasgow, (1990) 238.
- [29] M. Poulain, Y. Messadeq, *Mat. Sci. Forum*, 131(1988) 32-33.
- [30] K. H. Sun, H. L. Huggins, Fluoride glasses, U. S. Patent n° 2511224(15/12/44) Brevet étendu à la France le 14/12/45 sous le titre "Verres d'optiques aux fluorures" n° 919006
- [31] A. Lecoq, M. Poulain, *J. Non-cryst. Solids*, 41 (1980) 209
- [32] M. Poulain, *Nature*, 293 (1981) 279.
- [33] C. M. Baldwin, J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (1979) 573.
- [34] J. Portier, B. Tanguy, B. Tsobgny, J. J. Videau, *C. R. Acad. Sci.*, 306 (1988) 1221.
- [35] J. Portier, B. Tanguy, B. Dubois, J. J. Videau, M. Poulain, *C. R. Acad. Sci.*, 307 (1988) 489.
- [36] B. Karmakar, P. Kundu & R. N. Dwivedi, *J. Non-cryst. Solids*, 289 (2001) 155-162.
- [37] R. Lebullenger, Thèse Université de Rennes 1 (1994) 23.
- [38] J. L. Mutz, Thèse Université de Rennes 1(1994) 80.
- [39] S. Mitachi, *Phys. Chem. Glasses* 6 (1982) 190-195.
- [40] H. Poignant, " Halide glasses for infrared fibers ", *Martinus Nijhof*, 123(1987) 265-281.