

## **Introduction générale.**

La science moderne et de la technologie exigent constamment de nouveaux matériaux ayant des propriétés particulières pour réaliser des innovations. Cela permet de centrer le développement sur l'amélioration des dispositifs technologiques et leurs procédures de fonctionnement. Cela signifie, les rendre plus rapides, économiquement plus rentables, et de meilleure qualité. Dans le même temps, les nouveaux matériaux sont introduits afin d'améliorer notre qualité de vie en général, et plus particulièrement en médecine et en télécommunication.

Le verre est probablement le matériau le plus ancien de l'humanité. Considéré autre fois comme objet artistique, actuellement le verre est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés et également utilisé en chimie, en agroalimentaire, en construction ainsi qu'en confinement de déchets nucléaires.

Si les verres fluorés ont suscité un certain engouement à la fin du XXème siècle, un intérêt croissant se focalise sur les « verres d'oxydes de métaux lourds » ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) qui ouvrent des perspectives prometteuses. Par rapport aux verres classiques, ces verres se caractérisent par une plus faible énergie de phonon, un indice de réfraction plus élevé et un spectre de transmission infrarouge plus étendu. Ils possèdent des propriétés optiques non-linéaires, et peuvent être utilisés comme matériaux pour l'optique active. Actuellement, beaucoup d'études ont été menées sur les verres de tellurites à base de  $\text{TeO}_2$  ou des verres multi composants basés sur des oxydes de gallium, de bismuth, et de plomb.

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres riches en oxyde d'antimoine, verres déjà signalés depuis plusieurs années et qui touchent à des champs d'applications différentes de la science des matériaux. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilité, des caractéristiques optiques non linéaires. Ces dernières sont liées à l'hyper polarisabilité de la paire libre de l'antimoine (III). On a aussi pu développer des vitrocéramiques transparentes contenant des nanoparticules de Sb métallique induisant un fort effet non linéaire.

Ce travail s'insère dans un ensemble de travaux d'exploration et de recherche, pour lesquelles différentes pistes ont été envisagées. Il porte sur la recherche de nouvelles matrices

vitreuses dont les propriétés physico-chimiques et spectroscopiques pourraient conduire à des applications optiques nouvelles, spécialement dans l'infrarouge proche ou moyen.

Le choix des verres inorganiques a été guidé par leur facilité de mise en forme, une certaine aisance de modulation de leur composition, et aussi par leur coût raisonnable. Cette étude est centrée sur des familles des verres non conventionnels de matrice antimonite ou tellurite dont les propriétés de transmission infrarouge et de propriétés non-linéaires ont déjà été mises en évidence lors des précédents travaux ainsi que diverses publications.

L'ensemble de cette étude a été mené à l'université de Rennes 1 dans le laboratoire des matériaux photoniques (UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes1). L'élaboration des échantillons ainsi que les caractérisations physiques, thermiques, spectroscopiques ont été effectuées dans cette UMR, principalement dans l'équipe Verres et Céramiques. Le C.M.E.B.A (le Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse) et le laboratoire « LARMAUR » (mesures ultrason) ont également été sollicités.

Ce mémoire se donne pour objectif une meilleure connaissance des relations entre compositions vitreuses, propriétés physiques, thermiques et spectroscopiques pour les orienter vers des applications spécifiques.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

**Chapitre I :**

Permet de situer le contexte de l'étude, nous présentons des généralités sur les verres ainsi que les techniques expérimentales employées au cours de ce travail.

**Chapitre II :**

Les étapes utilisées pour élaborer les différents systèmes et délimiter la zone vitreuse de ces verres avec quelques propriétés thermiques.

**Chapitre III :**

C'est le plus développé de cette thèse, il est consacré à l'étude du système  $Sb_2O_3$ - $MoO_3$ - $PbCl_2$ . Deux séries de verre ont été élaborés suivant la substitution de l'oxyde d'antimoine par l'oxyde de molybdène ou le chlorure de plomb. Leurs propriétés physiques et optiques ont été déterminées etc.

**Chapitre IV :**

Il comporte des généralités sur les verres à base d'oxyde de tellure ainsi que la synthèse des verres binaire et ternaire avec leurs caractéristiques thermiques.

**Chapitre V :**

Le début du chapitre V porte sur un rappel des propriétés de luminescence des ions terres rares dans les verres. Un rappel sur l'interaction des ions  $TR^{3+}$  avec les phonons, responsable de la génération de la chaleur dans les matériaux, A la suite de cette partie, nous exposons les résultats obtenues par le dopage des lanthanides ( $Dy^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ) de trois séries de verre ( $Sb_2O_3$ - $PbCl_2$ ,  $Sb_2O_3$ - $MoO_3$ - $PbCl_2$ ,  $TeO_2$  - $LaOBr$ ).