

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Kheider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des  
Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la Matière  
Réf : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة  
والحياة  
قسم علوم المادة  
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de Doctorat en Sciences en Physique  
Option : Physique des Matériaux

Intitulé de la thèse :

*Etude de la luminescence des verres  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O (ou Li<sub>2</sub>O)-PbO dopés et co-dopés Er et Yb.*

Présentée par :

**Mancer Mansoura**

Soutenue publiquement le 03 / 06 / 2021

Composition du Jury

M. HAMZAOU	MCA	Président	Université de Biskra
M. T. SOLTANI	Prof	Encadreur	Université de Biskra
M. DIAF	Prof	Examineur	Université d'Annaba
B. BOUDINE	Prof	Examineur	Université de Constantine 1
S. KHIARI	Prof	Examineur	Université d' El Tarf

2020/2021



# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier le Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé et m'a donné la force pour achever cette thèse après un long et dur travail.*

*Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels de l'Université de Biskra.*

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Mohamed Toufik Soltani qui m'a proposé ce sujet de thèse et a dirigé ce travail, et pour ses corrections.*

*Je suis vivement reconnaissante à Majda Hamzaoui, Maître de conférences (M.C.A) à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madjid Diaf, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, Boubakeur Boudine, Professeur à l'Université Constantine 1 et Saïdi Khiari, Professeur à l'Université Chadli Bendjedid El Taref, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger cette thèse.*

*Enfin, merci à tous ceux qui ont rendu possible ce travail, et même s'ils ne se retrouvent pas dans cette petite liste, ils sont dans mes pensées.*

# *Dédicace*

*Je dédie cette thèse à mes très chers parents qui m'ont soutenu pendant mes études et qui m'ont donné la force et le courage de les accomplir.*

*A mes frères, à ma sœur, ainsi qu'à tous mes amis.*

### **Résumé :**

L'objectif de cette thèse est de préparer et d'étudier les propriétés optiques et spectrales de différentes compositions de verre d'oxyde d'antimoine dopé et codopé avec des ions de terres rares. Les systèmes de verre étudiés dans ce travail sont les suivants:

(89.75-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec X=10 ,20 et 30.

(89.75-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec X=10 ,20 et 30.

59.50Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10M<sub>2</sub>O-30PbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.25Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec M= Li et Na.

Les mesures expérimentales que nous avons faites sur ces systèmes de verre sont le spectre d'absorption l'UV-Vis- PIR, les spectres d'émission dans le proche-infrarouge et dans visible sous excitation à 980 nm et le déclin de la fluorescence. Sur la base de ces mesures expérimentales et en appliquant les deux théories de Judd-Ofelt et de Mc-Cumber et la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg, nous avons pu déterminer les paramètres Judd-Ofelt, les propriétés radiatives, la durée de vie expérimentale et les paramètres laser. Les résultats de cette étude confirment que ces verres peuvent être utilisés comme matériaux pour l'amplification optique ainsi que pour les applications d'émission rouge et verte.

**Mots Clés:** Verre d'oxyde d'antimoine, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, spectre d'absorption, spectres d'émission, les paramètres de Judd-Ofelt, les propriétés radiatives, la durée de vie expérimentale et les paramètres laser.

### **Abstract :**

The objective of this thesis is to prepare and study the optical and spectral properties of different composition of antimony oxide glass doped and codoped with ions of rare earths. The glass systems studied in this work are as follows:

(89.75-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with X=10 ,20 and 30.

(89.75-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with X=10 ,20 and 30.

59.50Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10M<sub>2</sub>O-30PbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.25Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with M= Li and Na.

The experimental measurements we made on these glass systems are the (UV-Vis-NIR) absorption spectrum, emission spectra in the near infrared and in visible under excitation at 980 nm and the fluorescence decay. On the basis of these experimental measurements and by applying the two theories of Judd-Ofelt and Mc-Cumber and the Fuchtbauer-Ladenburg method, we were able to determine the Judd-Ofelt parameters, the radiative properties, the experimental lifetime and the laser parameters. The results of this study confirm that these glasses can be used as materials for optical amplification as well as for red and green emission applications.

**Keywords:** Antimony oxide glass, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, absorption spectrum, emission spectra, The Judd-Ofelt parameters, the radiative properties, the experimental lifetime and the laser parameters.

### **المخلص:**

الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير ودراسة خصائص الضوئية والطيفية لتراكيبات مختلفة من زجاج أكسيد الانتيومون المطعم بايونات الأرضية النادرة. الأنظمة الزجاجية المدروسة في هذا العمل كما يلي :

(89.75-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> من اجل 30 و 20 و X=10

(89.75-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> من اجل 30 و 20 و X=10

59.50Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10M<sub>2</sub>O-30PbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.25Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> من اجل Na و M=Li

القياسات التجريبية التي أجريناها على هذه الأنظمة الزجاجية هي طيف امتصاص الأشعة فوق بنفسجية المرئية و القريبة من تحت الحمراء وطيف الانبعاث في مجالات تحت حمراء والمرئية تحت إثارة 980 nm وطيف الاضمحلال الضوئي. انطلاقا من هذه القياسات التجريبية و بتطبيق نظريتي Judd-Ofelt و MC-Cumber وطريقة Fuchtbauer-Ladenburg تمكنا من تحديد معالمات Judd-Ofelt و الخصائص الإشعاعية و مدة الحياة التجريبية و معالمات الليزر.

تؤكد نتائج هذه الدراسة أن هذه النظرات يمكن أن تستخدم كمواد للتضخيم الضوئي وكذلك لتطبيقات الانبعاث الحمراء والخضراء.

**الكلمات المفتاحية :** زجاج أكسيد الانتيومون ، Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ، Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ، طيف امتصاص، طيف الانبعاث، معالمات Judd-Ofelt الخصائص الإشعاعية ، مدة الحياة التجريبية و معالمات الليزر.

# Sommaire

---

<i>Sommaire</i>	I
<i>Liste des figures</i>	IV
<i>Liste des tables</i>	VII
<i>Introduction Générale</i>	01

---

## *Chapitre 1 : Les verres et techniques expérimentales*

---

1.1	Introduction.....	05
1.2	Le verre.....	05
1.2.1	Définition du verre.....	05
1.2.2	La transition vitreuse.....	06
1.2.3	Les grandes familles de verre.....	08
1.2.3.1	Les verres chalcogénures.....	08
1.2.3.2	Les verres d'halogénures.....	08
1.2.3.3	Les verres métalliques.....	10
1.2.3.4	Les verres d'oxydes.....	10
1.3	Les verres d'oxydes de métaux lourds (le verre d'antimoine).....	11
1.3.1	Définition.....	11
1.3.2	les verres d'antimoine.....	12
1.4	Les verres $Sb_2O_3-Li_2O-PbO$ et $Sb_2O_3-Na_2O-PbO$ .....	13
1.5	Synthèse des deux matrices vitreuses $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xPbO$ et $(90-x)Sb_2O_3-10Li_2O-xPbO$ dopés et co-dopés Er et Yb.....	15
1.6	Les techniques de caractérisation.....	20
1.6.1	Mesure de masse volumique.....	21
1.6.2	Spectroscopie de transmission infrarouge.....	22
1.6.3	Spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR.....	23
1.6.4	Mesure de photoluminescence et de déclin de fluorescence.....	24
1.7	Bibliographies.....	26

---

## *Chapitre 2 : Spectroscopie des ions terres rares*

---

2.1	Introduction.....	28
2.2	Les ions de terres-rares.....	29
2.3	Niveaux d'énergie des ions terres rares.....	31
2.3.1	L'hamiltonien de l'ion libre.....	31
2.3.2	L'hamiltonien du champ cristallin.....	32
2.3.3	Effet de la matrice hôte sur l'ion $Yb^{3+}$ et $Er^{3+}$ .....	34
2.4	Interaction des ions terres rares avec un rayonnement électromagnétique.....	36

---

2.4.1	Les Transition radiatives.....	37
2.4.1.1	L absorption.....	43
2.4.1.2	Emission spontanée.....	38
2.4.1.3	Emission stimulée.....	39
2.4.1.4	Analyse de Judd-Ofelt.....	41
2.4.1.5	La section efficace d'émission.....	44
2.4.2	Les transitions non radiatives.....	46
2.4.2.1	La relaxation multiphonon.....	46
2.4.2.2	Les transferts d'énergie.....	48
2.4.2.2.1	Transfert non résonant .....	48
2.4.2.2.2	La migration d'énergie.....	48
2.4.2.2.3	Transfert d'énergie par Up-conversion.....	49
2.5	Bibliographies.....	50

**Chapitre 3: Etudes spectroscopiques et optiques des verres (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO dopés 0.25% E<sup>+3</sup>**

3.1	Introduction .....	52
3.2	Transmission dans le domaine de l'infrarouge .....	53
3.3	Spectre d'absorption et analyse de Judd-Ofelt.....	56
3.3.1	Spectre d'absorption .....	56
3.3.2	Détermination du band gap optique et l'indice de réfraction .....	57
3.3.2.1	Détermination du band gap optique .....	57
3.3.2.2	Détermination de l'indice de réfraction .....	59
3.3.3	Les paramètres de Judd-Ofelt.....	59
3.3.4	Paramètres radiatives .....	63
3.4	Déclin de fluorescence .....	67
3.5	Photoluminescence à 1,5 µm .....	69
3.6	L'émission dans le visible .....	74
3.7	Conclusions .....	79
3.8	Bibliographies .....	70

**Chapitre 4 : Etudes spectroscopiques et optiques des verres (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xPbO dopés 0.25% E<sup>+3</sup>**

4.1	Introduction .....	82
4.2	Transmission infrarouge.....	82
4.3	Transmission UV- visible.....	84
4.4	Le spectre d'absorption à température ambiante et analyse de Judd-Ofelt .....	86
4.4.1	Le spectre d'absorption.....	86
4.4.2	Paramètres de Judd-Ofelt.....	87
4.4.3	Paramètres radiatives.....	89
4.5	Déclin de Fluorescence.....	94
4.6	Photoluminescence à 1,5 µm.....	96
4.7	L'émission dans le visible.....	99
4.8	Conclusions.....	102
4.9	Bibliographies.....	103

---

**Chapitre 5 : Etude de la luminescence des verres (59.75-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10M<sub>2</sub>O-30PbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.25Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec (M=Li<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O)**

---

5.1	Introduction.....	104
5.2	Transmission UV- visible.....	104
5.3	Spectroscopie d'absorption à température ambiante.....	106
5.3.1	Cas des verres 60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-30PbO co-dopéEr <sup>+3</sup> / Yb <sup>+3</sup> .....	106
5.3.2	Cas des verres 60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Li <sub>2</sub> O-30PbO co-dopéEr <sup>+3</sup> / Yb <sup>+3</sup> .....	108
5.4	Analyse de Judd-Ofelt et paramètres radiatives.....	109
5.5	Déclin de Fluorescence.....	112
5.6	Les sections efficaces d'absorption et émission.....	113
5.6.1	La transition <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> .....	113
5.6.2	La transition <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> .....	116
5.6.3	La transition ( <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> ) → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> .....	117
5.7	Le spectre de section efficace de gain.....	119
3.8	Conclusion.....	120
3.9	Bibliographies.....	121

---

**Conclusion générale** 122

---

**Annexe 1 : La section efficace d'émission verte** 124

---

## Liste des Figures

Figure	1.1	La transition vitreuse	6
Figure	1.2	Courbe DSC du verre 60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-30PbO	7
Figure	1.3	Verres de sulfures (à gauche) et sélénieux (à droite)	8
Figure	1.4	Fenêtre de transmission optique des trois grandes familles de verre : Oxydes, Fluorures et Chalcogénures	9
Figure	1.5	Les verres des systèmes Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O -PbO et Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-PbO	14
Figure	1.6	Les différentes étapes de la préparation des verres	17
Figure	1.7	Photographie des verres massifs polis SLxPE0.25	18
Figure	1.8	Les différentes étapes de la préparation des verres	19
Figure	1.9	Dispositifs expérimentaux utilisés pour synthèse des verres	19
Figure	1.10	Dispositifs expérimentaux utilisés pour caractérisation des verres	20
Figure	1.11	différentes étapes l'enregistrement du spectre de transmission infrarouge	22
Figure	1.12	Principe de fonctionnement Spectromètre Agilent Cary 5000 UVVis-NIR	23
Figure	1.13	Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence et de mesure d'un spectrofluoromètre	25
Figure	2.1	Tableau périodique des éléments	29
Figure	2.2	Les différents types d'interactions auxquelles est soumis un ion lanthanide dans une matrice	33
Figure	2.3	Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion Er <sup>3+</sup>	35
Figure	2.4	Eclatement de la configuration 4f <sup>13</sup> de l'ion Yb <sup>3+</sup> sous l'effet des différents termes du hamiltonien. H <sub>0</sub> : répulsion coulombienne ; H <sub>SO</sub> : couplage spin-orbite ; H <sub>cc</sub> : champ cristallin	36
Figure	2.5	Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie E1 et E2	37
Figure	2.6	Les principales étapes de théorie Judd-Ofelt pour le calcul des paramètres radiatives	45
Figure	2.7	Transferts d'énergie assistés par phonons	47
Figure	2.8	Transfert résonnant non radiative (La migration d'énergie).	48
Figure	2.9	Le principe de l'up-conversion	49
Figure	3.1	Spectre de transmission infrarouge des verres SWNB10.25 et SN1PE0.25	55
Figure	3.2	Position des niveaux d'énergie de l'ion Er <sup>3+</sup> dans le verre SN3PE0.25	56
Figure	3.3	Section efficace d'absorption des verres dopée à l'erbium (90-x)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-xPbO	57
Figure	3.4	Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pour les verres (90-x-0.25)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-xPbO-0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Donnant accès aux valeurs du gap optique par la méthode de Tauc	58
Figure	3.5	Déclin de fluorescence de la transition à 1.5 $\mu$ m des verres dopée à l'erbium (90-x)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-xPbO	68
Figure	3.6	Spectres de fluorescence des verres dopée Er <sup>3+</sup> (90-x)Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-xPbO	69
Figure	3.7	Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le	70

		verre SN1PE0.25	
Figure	3.8	Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre SN2PE0.25	70
Figure	3.9	Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre SN3PE0.25	71
Figure	3.10	Section efficace de gain dans le verre SN3PE0.25	73
Figure	3.11	Spectres d'émission dans le visible des verres SNxPE0.25	74
Figure	3.12	Processus expliquant l'émission verte et rouge	75
Figure	3.13	Sections efficaces d'absorption et d'émission par méthode F-L de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ du verre SN3PE0.25.	76
Figure	3.14	Sections efficaces d'absorption et d'émission par méthode F-L de la transition $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ du verre SN3PE0.25.	76
Figure	3.15	Section efficace de gain de la transition $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ du verre SN3PE0.25	78
Figure	3.15	Section efficace de gain de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ du verre SN3PE0.25	78
Figure	4.1	Spectre de transmission infrarouge des verres du système (89.75-x) $Sb_2O_3-10Li_2O-xPbO-0.25Er_2O_3$	83
Figure	4.2	Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux du Système (89.75-x) $Sb_2O_3-10Li_2O-xPbO-0.25Er_2O_3$	84
Figure	4.3	Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pour les verres (89.75-x) $Sb_2O_3-10Li_2O-xPbO-0.25Er_2O_3$ donnant accès aux valeurs du gap optique par la méthode de Tauc	85
Figure	4.4	Section efficace d'absorption des verres dopée à l'erbium (90-x) $Sb_2O_3-10Li_2O-xPbO$	86
Figure	4.5	Les paramètres JO des ions $Er^{3+}$ dans les verres SL3P et SN3P en comparaison avec d'autres matrices vitreuses	90
Figure	4.6	Déclin de luminescence à 1.5 $\mu m$ des verres SLxP dopé $Er^{3+}$	95
Figure	4.7	Spectres de fluorescence à 1.5 $\mu m$ des verres SLxP dopé $Er^{3+}$	95
Figure	4.8	La section efficace d'absorption et la section efficace d'émission par Mc-Cumber de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ du verre SL1PE0.25	96
Figure	4.9	La section efficace d'absorption et la section efficace d'émission par Mc-Cumber de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ du verre SL2PE0.25	97
Figure	4.10	La section efficace d'absorption et la section efficace d'émission par Mc-Cumber de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ du verre SL3PE0.25	97
Figure	4.11	La section efficace de gain dans le verre SL3PE0.25	98
Figure	4.12	Spectres d'émission dans le visible des verres SLxPE0.25	99
Figure	4.13	Sections efficaces d'absorption et d'émission par méthode F-L de la transition $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ des verres SLxPE0.25	100
Figure	4.14	Sections efficaces d'absorption et d'émission par méthode F-L de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des verres SLxPE0.25	100
Figure	4.15	La section efficace de gain dans le verre SL3PE0.25	102
Figure	5.1	Spectres de transmission UV-Visible pour des verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25	105
Figure	5.2	Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pour les verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25	106
Figure	5.3	Spectres des sections efficaces d'absorption des verres SN3PEY0 et SN3PEY0.25 dans la région : a-NIR et b-visible	107
Figure	5.4	Spectre d'absorption des verres SL3PEYx (x=0 et 0.25mol%)	108

Figure	5.5	Déclin de la fluorescence de la de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25	112
Figure	5.6	Le transfert d'énergie entre les ions $Yb^{3+}$ (donneurs) et $Er^{3+}$ (accepteurs)	113
Figure	5.7	Spectres de fluorescence d'émission pour les verres : (A) SN3PEY0.25 et (B) SL3PEY0.25.	114
Figure	5.8	Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour les verres : (A) SN3PEY0.25 et (B) SL3PEY0.25.	114
Figure	5.9	Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre : (A) SN3PEY0.25 et (B) verre SL3PEY0.25	116
Figure	5.10	Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre : (A) SN3PEY0.25 et (B) SL3PEY0.25	117
Figure	5.11	Les transferts d'énergie entre Er/Yb responsables de l'émission verte et rouge dans le verre co-dopés par ions Er/Yb sous $\lambda_{exc}=980$ nm	118
Figure	5.12	Section efficace de gain dans le verre SL3PEY0.25 dans les domaines : (a) 1425-1650 nm, (b) 875-1065 nm, (c) 640-685 nm et (d) 515 – 575 nm	119

## Liste des Tableaux

Tableau	1.1	Températures caractéristiques des verres (90-x) $Sb_2O_3$ -10 $Na_2O$ -x $PbO$ et (90-x) $Sb_2O_3$ -10 $Li_2O$ -x $PbO$	15
Tableau	1.2	Nomenclature des verres élaborés	16
Tableau	1.3	Pureté et température de fusion des produits de départ	16
Tableau	1.4	Les valeurs de la masse volumique des verres élaborés	21
Tableau	2.1	Configuration électronique et multiplets fondamentaux des ions lanthanides $Ln^{+3}$	30
Tableau	3.1	Le coefficient d'absorption $\alpha_{OH}$ et la concentration OH dans le verre SN1PE0.25 dopé $Er^{3+}$ et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.	55
Tableau	3.2	Valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction des échantillons vitreux SNxPE0.25.	59
Tableau	3.3	Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SN1PE0.25.	60
Tableau	3.4	Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SN2PE0.25.	61
Tableau	3.5	Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SN3PE0.25.	61
Tableau	3.6	Paramètres de Judd-Ofelt et le facteur de qualité spectroscopique pour les verres SNXP : 0.25 $Er^{3+}$ comparée avec d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature	62
Tableau	3.7	Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) le verre SN1P : 0.25 $Er^{3+}$	64
Tableau	3.8	Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) le verre SN2P : 0.25 $Er^{3+}$	65
Tableau	3.9	Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) le verre SN3P : 0.25 $Er^{3+}$	66
Tableau	3.10	Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ), durée de vie expérimentale ( $\tau_{exp}$ ) et rendement quantique ( $\eta$ ) des verres étudiés et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature	67
Tableau	3.11	Définition et mode de calcul de la largeur à mi-hauteur maximale, la largeur effective de la bande d'émission, le gain optique, le gain de la largeur de bande	72
Tableau	3.12	Largeur de bande effective $\Delta\lambda_{eff}$ (nm), FWHM (nm), section efficace d'absorption $\sigma_a(10^{-21}cm^2)$ , section efficace d'émission $\sigma_e(10^{-21}cm^2)$ , FWHM $\times\sigma_e(10^{-28}cm^3)$ , le gain optique $\sigma_{em}\times\tau$ ( $10^{-24}cm^2s$ ) et gain de la largeur de bande $\sigma_e\times\Delta\lambda_{eff}$ ( $10^{-28}cm^3$ ) par rapport à la bande PL à 1,532 mm et aux probabilités radiatives A ( $s^{-1}$ ) pour les verre SNXPE0.25 et comparaison avec d'autres systèmes de verres	72

Tableau	3.13	Largeur de bande effective FWHM (nm), section efficace d'émission $\sigma_e$ ( $10^{-21} \text{cm}^2$ ), gain optique $\sigma_{em} \times \tau$ ( $10^{-24} \text{cm}^2 \text{s}$ ) et gain de la largeur de bande $\sigma_e \times \text{FWHM}$ ( $10^{-28} \text{cm}^3$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) pour les verres SNxPE0.25	77
Tableau	4.1	Le coefficient d'absorption $\alpha_{OH}$ et la concentration OH dans les verres SLxPE0.25, SN1PE0.25 et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature	83
Tableau	4.2	La densité, concentrations des ions $\text{Er}^{3+}$ , valeurs des énergies du gap optique et l'indice de réfraction des échantillons vitreux $(89.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}-0.25\text{Er}_2\text{O}_3$	85
Tableau	4.3	Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SL1P: 0.25% $\text{Er}^{3+}$	87
Tableau	4.4	Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SL2P: 0.25% $\text{Er}^{3+}$	88
Tableau	4.5	Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SL3P: 0.25% $\text{Er}^{3+}$	88
Tableau	4.6	Paramètres de Judd-Ofelt, le facteur de qualité de l'ajustement et le facteur de qualité spectroscopique pour les verres SLxP : 0.25 $\text{Er}^{3+}$ comparée avec d'autre système de verre SN3PE0.25.	89
Tableau	4.7	Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ) et dipolaire ( $A_{ed}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{PbO} : 0,25\% \text{Er}_2\text{O}_3$	91
Tableau	4.8	Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ) et dipolaire ( $A_{ed}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-20\text{PbO} : 0,25\% \text{Er}_2\text{O}_3$	91
Tableau	4.9	Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ) et dipolaire ( $A_{ed}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) du verre $80\text{Sb}_2\text{O}_3-30\text{Li}_2\text{O}-10\text{PbO} : 0,25\% \text{Er}_2\text{O}_3$	91
Tableau	4.10	Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ), durée de vie expérimentale ( $\tau_{exp}$ ) et rendement quantique ( $\eta$ ) des verres étudiés et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature	94
Tableau	4.11	La largeur à mi-hauteur maximale FWHM, section efficace d'émission $\sigma_e$ ( $10^{-21} \text{cm}^2$ ), gain optique $\sigma_{em} \times \tau$ ( $10^{-24} \text{cm}^2 \text{s}$ ) et gain de la largeur de bande $\sigma_e \times \text{FWHM}$ ( $10^{-28} \text{cm}^3$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) pour les verres SLxPE0.25,SN3PE0.25 et ZnAlBiBEr05	101
Tableau	5.1	Les valeurs de l'énergie du gap optique $E_{opt}$ et de l'indice de réfraction des deux matrices	104
Tableau	5.2	Sections efficaces de l'Erbium et de l'Ytterbium à 980 nm des verres études	109
Tableau	5.3	Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption $\lambda$ , les coefficients d'absorption intégrés $\Gamma$ , les forces de transition dipolaire électrique, paramètres J-O, le facteur de qualité de l'ajustement RMS et le facteur de qualité spectroscopie $\chi$ pour les verres SN3PEY0.25et SL3PEY0.25	110
Tableau	5.4	Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de	111

		branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) pour les verres SM3PEY0.25 avec (M=N et L).	
Tableau	5.5	Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ), durée de vie expérimentale ( $\tau_{exp}$ ) et rendement quantique ( $\eta$ ) des verres étudiés	112
Tableau	5.6	Largeur de bande effective $\Delta\lambda_{eff}$ (nm), FWHM (nm), ( $10^{-21}cm^2$ ), section efficace d'émission $\sigma_e(10^{-21}cm^2)$ , $FWHM \times \sigma_e(10^{-28}cm^3)$ , et gain de la largeur de bande $\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$ ( $10^{-28}cm^3$ ) par rapport à la bande PL à 1,532 nm pour les verres SL3PEY0.25.SL3PEY0.25et comparaison avec d'autres systèmes de verres	115
Tableau	5.7	Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ) (ms), FWHM (nm), section efficace d'émission $\sigma_e(10^{-21}cm^2)$ , $FWHM \times \sigma_e(10^{-28}cm^3)$ et gain optique $\sigma_e \times \tau_r(10^{-28}cm^3)$ des émissions à 548 nm et 652 nm pour les verres SM3PEYx avec (x=0 et 0.25) et (M=N et L)	120

## *Introduction Générale*

Le verre est présent partout dans notre vie quotidienne, que ce soit sur nos tables, dans les bâtiments, dans l'emballage, dans l'ameublement, dans les appareils électroménagers, etc. Il est aussi le matériau le plus utilisé en optique. Ces dernières années, les verres dopés aux ions de terres rares ont beaucoup attiré l'attention en raison de leurs applications potentielles dans les lasers, les amplificateurs optiques et les cellules solaires etc. [1,2]. Parmi ces verres dopés par des ions de terres rares, les verres dopés aux  $\text{Er}^{3+}$  présentent une émission dans l'infrarouge à 1530 nm par la transition de  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Cette émission a été essentielle pour accroître la transmission d'informations dans les amplificateurs à fibre optique dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  (EDFA) utilisés dans les applications de réseau à multiplexage par répartition en longueur d'onde (WDM) [3]. Une luminescence de up-conversion verte et rouge peut également être obtenue par des transitions de ( ${}^4\text{S}_{3/2}, {}^2\text{H}_{1/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) et ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), respectivement, qui sont utiles dans les écrans couleur, image, capteur, etc [4]. L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  a souvent été utilisé comme sensibilisant pour les ions  $\text{Er}^{3+}$  afin d'améliorer l'intensité de l'émission en raison de sa section efficace d'absorption importante pour le rayonnement à 980 nm et son transfert d'énergie à l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en raison de ses niveaux d'énergie favorables [5].

Pour une plus grande efficacité, il faut choisir des matrices hôtes ayant des énergies de phonons faibles. Les verres à oxydes de métaux lourds (HMO) ont été largement étudiés comme matériaux hôtes de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  ces dernières années, car ils possèdent une faible énergie de phonon [2]. Parmi ces verres, les verres à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se distinguent par leur préparation plus facile, une grande fenêtre de transparence couvrant la région (0.4-6  $\mu\text{m}$ ), une faible énergie de phonon ( $605 \text{ cm}^{-1}$ ), une meilleure stabilité thermique, un indice de réfraction élevé ( $n = 2$ ) et une meilleure durabilité chimique que les verres fluorés ou tellurites [9,6,8].

Les verres alcalino-antimonates ont fait l'objet de plusieurs études dans le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}$  ou dans le système de verre ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O-MO}$  [7], où  $A = \text{Li, Na, K}$  et  $M = \text{Pb, W, Zn...}$  etc [9,10,11]. Il existe plusieurs études sur les verres d'antimoine de sodium dopé  $\text{Er}^{3+}$  dans les matrices contenant  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  telles que les verres  $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{Zn}\text{-}\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-}19\text{Na}_2\text{O}\text{-}1\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\text{Er}_2\text{O}_3$  et  $(80\text{-}x\text{-}y)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}x\text{WO}_3\text{-}y\text{Er}_2\text{O}_3$  [11,13].

Le travail envisagé dans cette thèse repose sur l'étude de la luminescence des deux matrices vitreuses ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}\text{-}x\text{PbO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}\text{-}x\text{PbO}$ ) dopés et co-dopés  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  pour les applications lasers et les amplificateurs optiques surtout dans le proche infrarouge. Ces verres ont été déjà explorés par notre groupe, mais sans dopage par les ions lanthanides et sont très stables pour un taux de  $\text{PbO}$  compris entre 10 et 30%. Cette étude est basée sur les spectres d'absorption et d'émission dans le visible et l'infrarouge et les déclin de fluorescence pour la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Pour pouvoir calculer les différents paramètres comme les paramètres de Judd-Ofelt, les paramètres radiatives et les paramètres lasers.

Pour présenter ce travail, nous avons reparti les différents travaux effectués en cinq chapitres, plus une introduction générale et une conclusion générale.

- Le premier chapitre se divise en deux parties. La première partie est réservée à l'étude des recherches bibliographiques et historiques des verres à base d'antimoine. La deuxième présente les systèmes choisis et les techniques expérimentales utilisées dans ce travail.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares tels que la structure électronique de ces ions, les différentes transitions électroniques, les transferts d'énergie,.. Ce chapitre contient aussi les différentes méthodes permettant de calculer les grandeurs spectroscopiques de base telles que les paramètres de Judd-Ofelt, les durées de vie radiative, les rapports de branchement,...etc.
- Dans le troisième chapitre nous présenterons, les caractérisations optiques et spectroscopiques des nouveaux verres de composition  $(90\text{-}x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}x\text{PbO}\text{-}0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $x=10,20$  et  $30$ ).

- Dans le quatrième chapitre, nous présenterons la même étude précédente sur les nouveaux verres de composition  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}-0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $x=10,20$  et  $30$ ).
- Enfin le cinquième chapitre représente, les caractérisations spectroscopiques des verres  $(59.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{M}_2\text{O}-30\text{PbO}$  co-dopés par  $0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  et  $0.25\text{Yb}_2\text{O}_3$  (avec  $\text{M}=\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ) qui sont notés SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25, ainsi que les mécanismes de transfert d'énergie entre les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  des verres.

---

**Bibliographies**

- [1] S. Hraiech, M. Ferid, Y. Guyot, G. Boulon, J. Rare Earths 31 (7), 685-693.
- [2] Mi-Yeon Yoo, Jin-Ho Lee, Hong-Myeong Jeong, Ki-Soo Lim, P. Babu, J. Optical. Materials. 35 (2013) 1922–1926.
- [3] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid, J. Luminescence. 148 (2014) 249–255.
- [4] Ch. Basavapoornima, T. Maheswari, Shobha Rani Depuru, C.K. Jayasankar, J. Optical. Materials. 86 (2018) 256–269.
- [5] A.K. Choudhary, A. Dwivedi, A. Bahadur, S.B. Rai, J. Luminescence. 210 (2019), 135-141.
- [6] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, J. Optical. Materials. 36 (2013) 500–504.
- [7] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, M. Baazouzi, M.T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, J. Alloys Comp. 615 (2014) 712–718.
- [8] M. Çelikbilek Ersundua, A.E. Ersundua, M.T. Soltanib, M. Baazouzi, J. ceramint. 43 (2017) 491–497.
- [9] M. T. Soltani, Thèse doctorat, Université Biskra, 2005.
- [10] M. T. Soltani , T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, J. Optoelectronics and advanced materials. Vol. 1, No. 3, 2009, p. 339 – 342.
- [11] M. Hamzaoui<sup>1</sup>, M. T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z. G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain<sup>1</sup>, and J. Zavadil, J. Jallcom Phys. Status Solidi. B (2012).
- [12] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget c, Y. Guyot c, A. Pillonnet c and K. Lebbou, J. jallcom. 603 (2014) 132–135.
- [13] B. Tioua, Thèse doctorat, Université Biskra, 2019.

## Chapitre 1 :

# Les verres et techniques expérimentales

### 1.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de définir le verre, la transition vitreuse et les grandes familles des verres, en plus de présenter les propriétés thermiques et physiques des systèmes des verres sélectionnés pour dopages par les ions de terres rares. À la fin du chapitre, nous mentionnerons les étapes de l'élaboration des verres et les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de la luminescence des deux matrices vitreuses ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ ) dopés et co-dopés Er et Yb.

### 1.2 Le verre :

#### 1.2.1 Définition du verre :

Le verre est défini par Zarzycki comme "un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse". Ce solide non cristallin est obtenu par figeage d'un liquide surfondu. De ce fait, la structure d'un verre est désordonnée et dépourvue d'ordre à longue distance. On peut cependant voir le verre comme un "réseau" tridimensionnel, semblable à celui d'un cristal, mais dans lequel seul l'ordre à courte distance est conservé. Se point de vue thermodynamique, le verre est un solide hors équilibre pouvant tendre vers un état d'équilibre stable par cristallisation si suffisamment d'énergie lui est fournie. Ce changement d'état réversible se produit généralement lorsqu'on élève la température et, s'accompagne toujours

d'une variation importante des propriétés physiques (volume, enthalpie, indice de réfraction ou encore conductivités thermique et électrique)[1].

### 1.2.2 La transition vitreuse:

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La Figure 1.1 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à  $T_L$  pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessous de  $T_L$  se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de  $T_L$ . Mais à la température  $T_G$  ou la viscosité atteint environ  $10^{12}$  Poise, il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche à cette température  $T_G$  on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de  $T_G$ . La substance obtenue au-dessous de  $T_G$ , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre. La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de diverses propriétés comme l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique : on constate systématiquement à  $T_G$  un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de T [2].

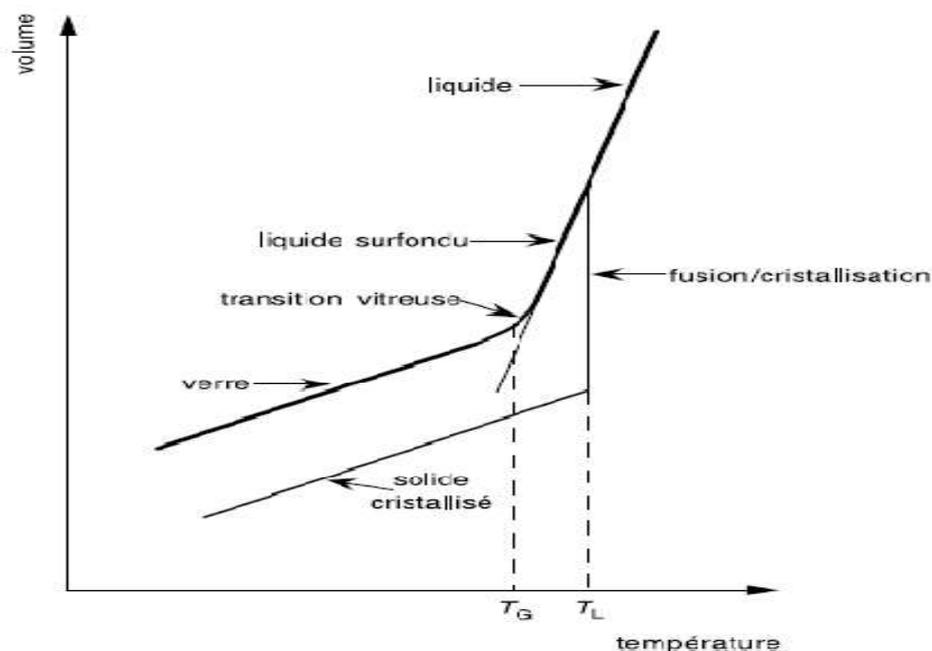


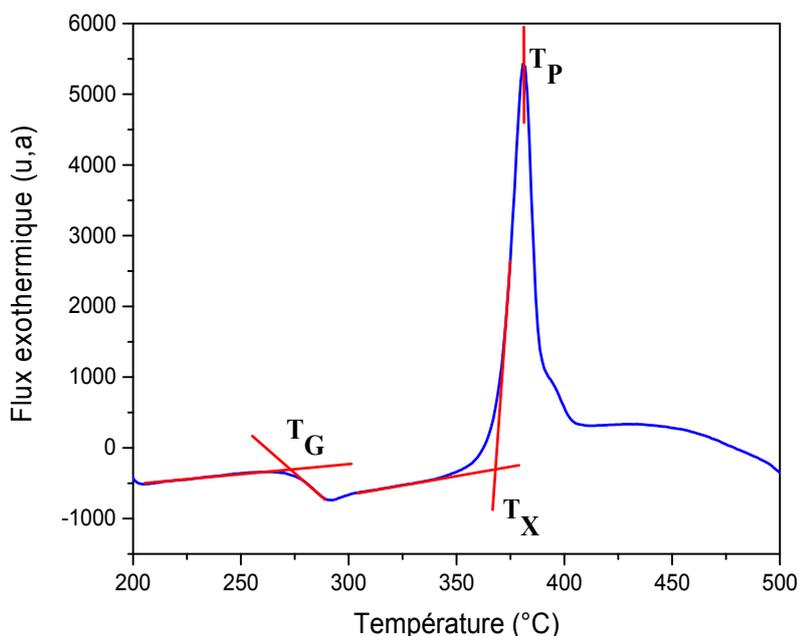
Figure 1.1 : La transition vitreuse.

Pour déterminer la température de la transition vitreuse  $T_G$ , la température de début de cristallisation  $T_x$  et la température de cristallisation totale  $T_P$  d'un verre on utilise dans la pratique l'analyse thermique différentielle ATD et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage. Il faut préciser par ailleurs que les températures  $T_G$ ,  $T_x$ , et  $T_P$  sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe (Figure 1.2). On peut évaluer simplement la stabilité d'un verre en faisant la différence entre la température de transition vitreuse et la température de début de cristallisation :

$$\Delta T = T_x - T_G \quad (1.1)$$

Le facteur de Hruby (Hr) et le facteur de Saad et Poulain (S) [3,4] permettent également d'évaluer la stabilité. Ce deuxième facteur est intéressant dans la mesure où il prend en compte l'allure du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc  $(T_c - T_x)$  grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification, est donnée par l'expression.

$$S = \frac{(T_P - T_x)(T_x - T_G)}{T_G} \quad (1.2)$$



**Figure 1.2 :** Courbe DSC du verre  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}30\text{PbO}$ .

### 1.2.3 Les grandes familles de verre :

#### 1.2.3.1 Les verres chalcogénures :

Les éléments du groupe 16 (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes 13 (Ga, In), 14 (Ge, Si), 15 (Sb, As) ou 17 (F, Cl, Br ou I). La découverte de ces verres appelés « verres de chalcogénure », date du début des années 1950. Ces matériaux stables chimiquement, se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge : certaines compositions transmettent au-delà de 20  $\mu\text{m}$  (voir Figure 1.4). Leur transparence, partielle ou nulle dans le visible, est à l'origine de la couleur rouge des verres de sulfure et de la couleur noire des verres de séléniure et tellures respectivement Figure 1.3 [5]. La transparence exceptionnelle dans l'infrarouge des verres de chalcogénures explique leur utilisation en optique passive : réalisation de lentilles pour caméras infrarouge [6], de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [7, 8] ou de capteurs infrarouges [9].



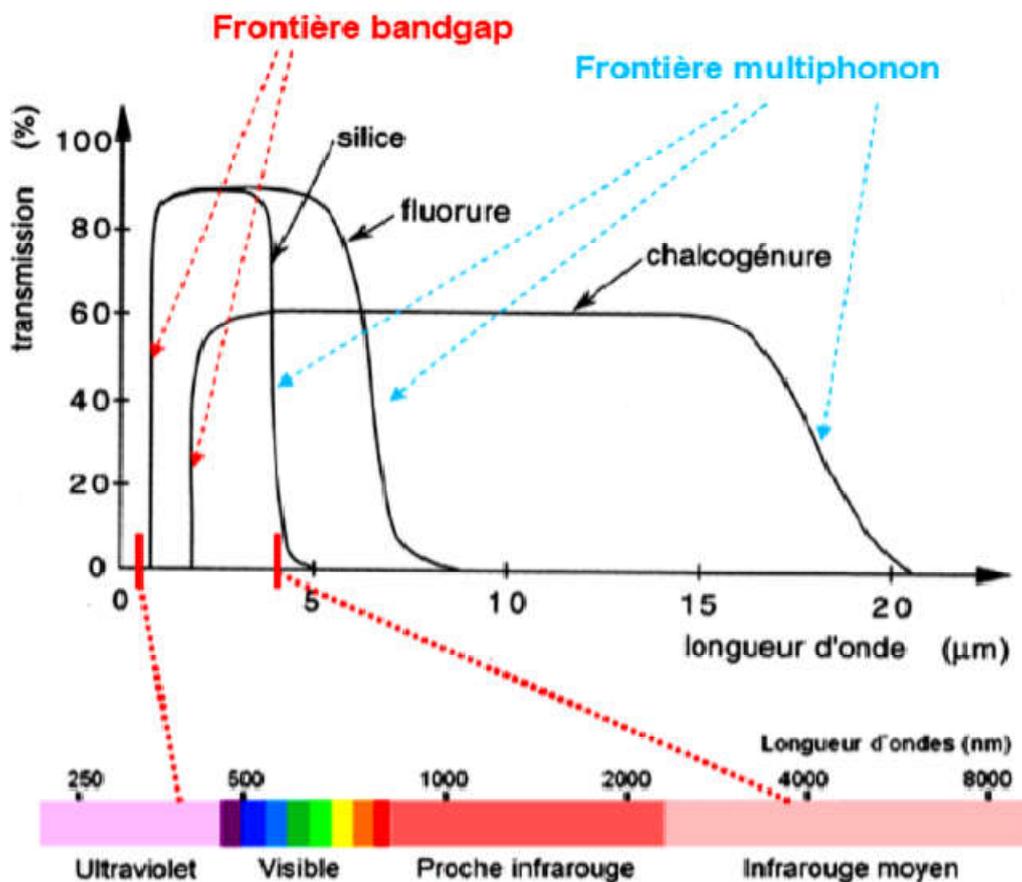
**Figure 1.3 :** Verres de sulfures (à gauche) et séléniures (à droite).

#### 1.2.3.2 Les verres d'halogénures :

Les verres d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) forment une famille de verres. La principale motivation lors de cette recherche est de diminuer l'énergie de l'absorption multiphonons en introduisant des éléments dont les masses atomiques sont supérieures à celles de l'oxygène. Le cas des verres de fluorures est bien représenté par des compositions complexes dont le fluorure de zirconium  $\text{ZrF}_4$  est l'élément formateur clé. Le verre ZBLAN (à base de Zr, Ba, La, Al, Na) a une énergie de phonon plus basse que la silice et transmet la lumière de l'UV jusqu'à 7  $\mu\text{m}$  et permet la production de guides d'onde opérant

dans cette fenêtre optique. Dopés par des terres rares ces verres ont conduit à la fabrication de fibres lasers et d'amplificateurs optiques inédits [10.11]. Les chlorures de métaux de transition peuvent, pour certaines compositions et vitesse de trempe, donner lieu à des verres dont l'intérêt est essentiellement scientifique. Le système vitreux à base de  $ZnCl_2$  est le plus connu des verres de chlorures, il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice.

D'autres verres de chlorures ont été synthétisés dans divers systèmes ternaires tels que  $ThCl_4$ - $NaCl$ - $KCl$ ,  $CdCl_2$ - $BaCl_2$ - $NaCl$ , et  $BiCl_3$ - $KCl$ . Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins ils sont plus stables que si on les combine avec des fluorures pour donner des systèmes polyhalogénés [12].



**Figure 1.4 :** Fenêtre de transmission optique des trois grandes familles de verre : Oxydes, Fluorures et Chalcogénures.

### 1.2.3.3 Les verres métalliques :

Les verres métalliques peuvent être obtenus dans une grande gamme de compositions pour des systèmes d'alliages différents. Le premier verre rapporté est le  $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$  qui a été produit par l'hypertrempe du métal liquide. Au début d'étude de verres métalliques, le choix des compositions et les procédures d'élaboration étaient tels que de hauts taux de refroidissement (de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  degrés par seconde) étaient nécessaires pour l'obtention de l'état vitreux, à l'exception de quelques rares alliages à base de métaux nobles tels que Pd-Cu-Si et Pd-Ni-P. Durant les vingt dernières années, plusieurs familles d'alliages ont été développées pour lesquelles l'état vitreux est accessible à un taux de refroidissement relativement lent permettant d'augmenter les dimensions de l'échantillon et d'employer le terme de "Verres Métalliques Massifs" VMMs. Ces VMMs ont stimulé l'enthousiasme pour leur exploitation Technologique [13].

### 1.2.3.4 Les verres d'oxydes :

Les verres d'oxydes sont les verres les plus répandus. On les trouve dans beaucoup d'applications courantes : les vitrages les flacons etc. Ces verres sont formés par addition d'oxydes. Les oxydes constituant ce type de verres ont été classés en trois catégories selon leur rôle structural au cours de la vitrification par Zachariassen[14].

#### ● Les formateurs de réseau :

Ce sont des éléments qui à eux seul permettent la formation d'un verre. Les oxydes les plus utilisés sont à base de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), de germanium ( $\text{GeO}_2$ ) et de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )[15]. Ces verres constituent la plus grande famille de verres industriels. Le verre de silice  $\text{SiO}_2$  est l'un des verres les plus réfractaires et les plus durables chimiquement. En revanche, comme on va le voir, en plus de sa température de fusion très élevée, sa structure qui fait intervenir uniquement des liaisons à fort caractère covalent ne permet pas d'envisager le verre de silice pour confiner les déchets nucléaires (difficulté pour ces derniers à s'insérer dans le réseau vitreux de  $\text{SiO}_2$ ). Les applications du verre de silice pur sont relativement restreintes (fibres optiques et pièces d'optiques pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, ampoules de lampes halogènes, hublots de navettes spatiales...)[16]. Les oxydes de phosphore  $\text{P}_2\text{O}_5$ , oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$ , de germanium  $\text{GeO}_2$  sont également de bons formateurs de verre et beaucoup de verres techniques résultent du fait d'associations plus ou moins complexes de

ces oxydes. Le point commun de toute cette chimie est la formation d'un squelette géant aperiodique qui résulte de l'association de tétraèdres élémentaires [17].

#### ● Les modificateurs de réseau:

Ce sont les oxydes d'alcalins ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,...) et d'alcalino-terreux ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,...). Ces oxydes provoquent la modification du réseau de verre et en particulier une dépolymérisation du réseau, permettent d'abaisser la température d'élaboration. Pour le cas l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$ , qui est le plus employé industriellement, il abaisse la viscosité et augmente le coefficient de dilatation et la conductivité électrique [18].

#### ● Les éléments intermédiaires :

Les principaux éléments intermédiaires utilisés surtout dans les verres d'oxydes sont : Al, Ti, Fe, Pb. Selon la composition du verre, quelques éléments de cette classe sont soit formateurs, soit modificateurs. Tandis que d'autres éléments n'ont ni l'un ni l'autre de ces comportements mais seulement un rôle intermédiaire.[11]

L'oxyde d'antimoine a été prévu pour être un formateur de verre par Zachariassen en 1928. La formation de verre demeure un sujet de controverse, par ailleurs, il suffit une addition de 2 à 3 % d'un autre oxyde pour que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  donne facilement un verre. De ce fait, l'oxyde d'antimoine pourra être classé comme un verre formateur conditionnel, tout comme l'oxyde de tellure ou l'oxyde d'aluminium [12]. Les grandes familles des verres d'oxyde sont des verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses).

### 1.3 Les verres d'oxydes de métaux lourds (le verre d'antimoine) :

#### 1.3.1 Définition :

Les verres des oxydes de métaux lourds (poids atomique > 100) sont principalement constitués des oxydes suivants :  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  etc. [19,20]. Les verres d'oxydes de métaux lourds (HMO) ont reçu un énorme intérêt en raison de leurs divers avantages par rapport aux verres conventionnels basés sur  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ils possèdent des propriétés attrayantes telles qu'une densité élevée, des indices de réfraction linéaires et non linéaires élevés, une forte dilatation thermique, une grande fenêtre de transmission (UV-IR), une faible énergie de phonon et une haute solubilité des ions de terres rares [21,22]. Ces verres dopés par des ions  $\text{Er}^{3+}$  et co-dopés par Er/Yb jouent un rôle important dans le développement des

amplificateurs à fibre haut débit à la troisième fenêtre de télécommunication opérant à  $1.5\mu\text{m}$  [22]. Parmi eux, les verres à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  possèdent une préparation plus facile, une grande fenêtre de transparence de longueurs d'onde ( $0.4\text{-}6\ \mu\text{m}$ ), une faible énergie de phonon ( $605\ \text{cm}^{-1}$ ) due aux faibles vibrations d'élongation de la bande Sb-O-Sb, une meilleure stabilité thermique, un indice de réfraction élevé ( $n = 2$ ) et une meilleure durabilité chimique que les verres fluorés ou tellurites. La température de synthèse de ces verres est de  $700\text{-}900^\circ\text{C}$ , suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou la température atteint  $1700^\circ\text{C}$ . [23,22, 24].

Motivé par toutes ces considérations, les verres d'antimoine sont donc intéressants. Ils présentent l'avantage d'être faciles à élaborer et à mettre en forme. Il est également possible de moduler les propriétés optiques en modifiant leur composition chimique.

### 1.3.2 les verres d'antimoine:

En 1923, l'oxyde d'antimoine était encore utilisé pour la coloration des verres de silice et des borosilicates en l'introduisant à hauteur de 10 à 30% et comme opacifiant pour les émaux sur porcelaine et sur verre. Ce n'est qu'en 1951 que KOSTER et al font une étude sur le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  et découvrent que ce système forme un eutectique et près de ce dernier se forme un verre solide de couleur rouge [25]. Puis la synthèse des verres massifs s'orienta vers l'addition de petite proportions d'oxyde d'alcalins, par laquelle Hedden et Asklini ont obtenu des verres ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ ) [26]. A partir de cette découverte des verres transmetteurs dans l'infrarouge ont été synthétisés par King et al en 1958 avec le système ternaire  $\text{K}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  [27].

En 1960 Hedden et al développèrent des verres d'antimonites contenant  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{As}_2\text{O}_3$  afin de les utiliser en dosimétrie de radiation  $\gamma$  [28]. L'année suivante, ce furent Nielson et al qui étudièrent la transmission optique des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-PbO}$  [29]. Des travaux sont publiés pour sa vitrification seul par Hasegawa et al [25] mais ils reportèrent que sa préparation est impossible, alors que Miller [30] prétend le contraire.

En 1984 Dubois et al ont étudié aussi des verres d'oxyde d'antimoine avec l'addition des divers halogènes. Ils ont trouvés que les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$  présentent des performances supérieures par rapport aux verres d'oxydes lourds [31,32]. Ainsi, K. Nassau pour sa part à

mis en évidence  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-As}_2\text{O}_3$  [33] avec des combinaisons d'oxyde d'antimoine et l'arsenic.

Au cours des dernières années, de nombreuses études ont été publiées sur les verres ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O-MO}$ , où  $A = \text{Li, Na, K}$  et  $M = \text{Pb, W, Zn, Bi}$  etc.[22, 34,35]. Les études sur ces verres dopés ions terres rares concernent les compositions suivantes :

- $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$  dopés par Er[36].
- $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$  dopés par Er [37].
- $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$  codopés par Er/Yb [38].

Dans cette thèse, nous avons sélectionné deux systèmes pour le dopage par les éléments des terres rares (Er et Yb) et les deux systèmes sont :

- $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-xPbO}$ .
- $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-xPbO}$ .

#### 1.4 Les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-PbO}$ :

La recherche de la formation vitreuse dans les systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-PbO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$  a été premièrement menée par M.T. Soltani et al [23, 34, 39, 40]. Ils ont étudié notamment les propriétés physiques telles que la densité et les propriétés thermiques. Les résultats de leurs études peuvent être résumés comme suit :

- Les domaines vitreux des systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-PbO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$  sont représentés sur la Figure 1.5. La couleur de ces verres est jaune (Figure 1.7). L'incorporation de  $\text{PbO}$  donne lieu à des domaines vitreux assez étendus en allant vers le rayon ionique de l'élément alcalin le plus large. Le pourcentage de la proportion molaire de  $\text{PbO}$  atteint 50% pour les verres contenant le lithium et 70% pour les verres contenant le sodium.
- Les valeurs de températures caractéristiques des systèmes ternaires sont reportées sur le Tableau 1.1. La stabilité thermique des deux systèmes est maximale pour un taux compris entre 10 et 30% de  $\text{PbO}$  et est minimale pour un taux compris entre 40 et 50% de  $\text{PbO}$ . Par contre, les valeurs de stabilité dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-PbO}$  sont très élevées comparativement à ceux du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-PbO}$ .

- Les valeurs de l'indice de réfraction mesurés dans les systèmes  $Sb_2O_3$ - $PbO$ - $M_2O$  ( $M$  : Na et Li) varient entre 1,9 et 2,1 en fonction de la longueur d'onde et de la concentration molaire d'oxyde de plomb.

Le bord d'absorption multiphonon est situé entre 6,5 et 7  $\mu m$ , ce qui confirme que l'énergie des phonons de ces verres est inférieure à celle des verres de silice et de phosphate.

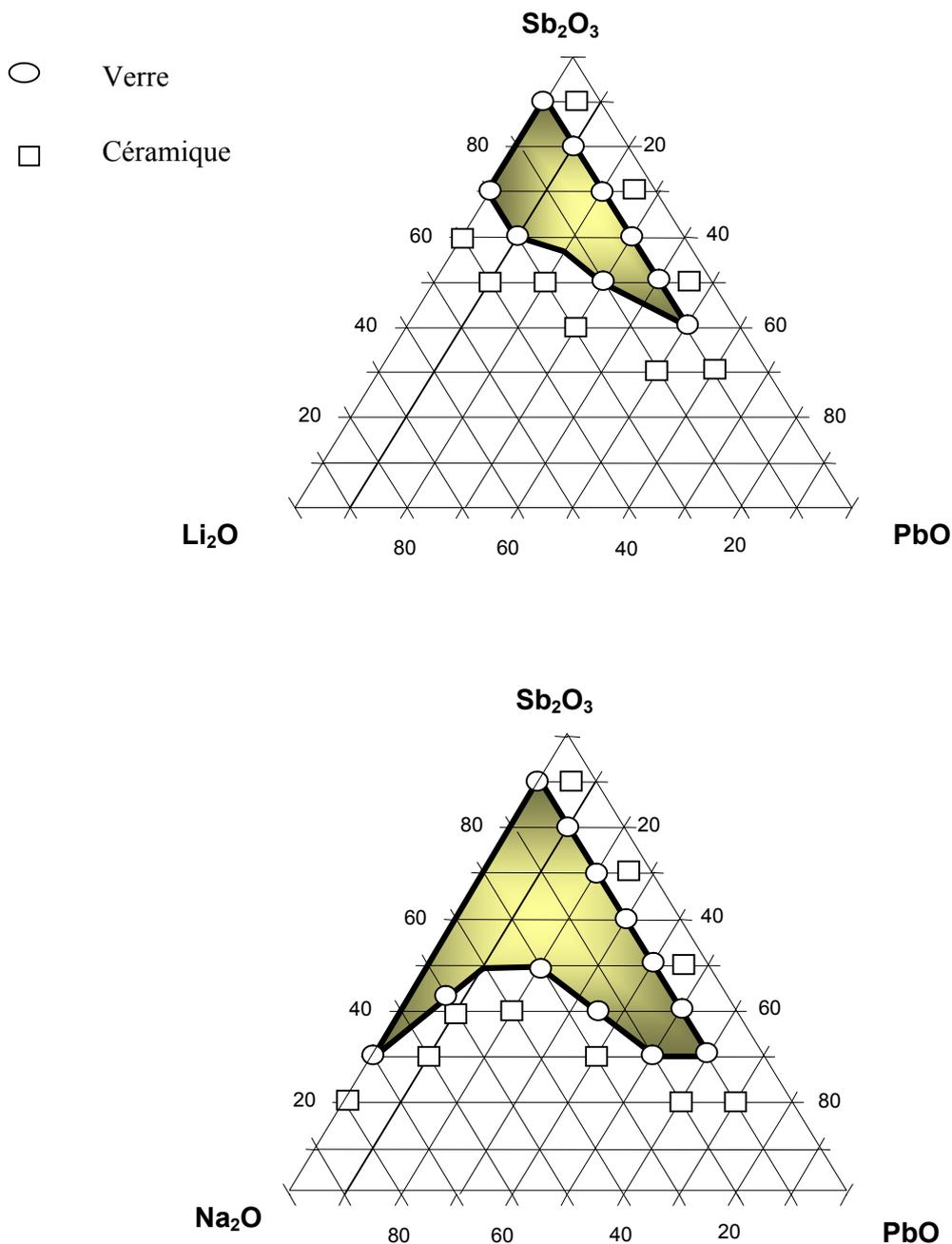


Figure 1.5 : Les verres des systèmes  $Sb_2O_3$ - $Li_2O$  - $PbO$  et  $Sb_2O_3$ - $Na_2O$ - $PbO$ .

**Tableau 1.1 :** Températures caractéristiques des verres  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{PbO}$  et  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Li}_2\text{O} - x\text{PbO}$  [40,34].

xPbO (% molaire)	$(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{PbO}$			$(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Li}_2\text{O} - x\text{PbO}$		
	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$(T_x - T_g)$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$(T_x - T_g)$ (°C)
10	276	443	167	262	389	127
20	274	433	159	265	388	123
30	267	361	94	267	389	122
40	263	339	76	262	351	89
50	263	349	76	/	/	/

Dans chaque système, trois compositions des verres ont été choisies pour le dopage en erbium et ytterbium.

- $(90-x-0.25)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{PbO} - 0.25\text{Er}_2\text{O}$  ( $x=10,20$  et  $30$ ).
- $(90-x-0.25)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{PbO} - 0.25\text{Er}_2\text{O}$  ( $x=10,20$  et  $30$ ).

### 1.5 Synthèse des deux matrices vitreuses $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - x\text{PbO}$ et $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Li}_2\text{O} - x\text{PbO}$ dopés et co-dopés Er et Yb.

Les compositions des verres synthétisés sont regroupées dans le Tableau 1.2.

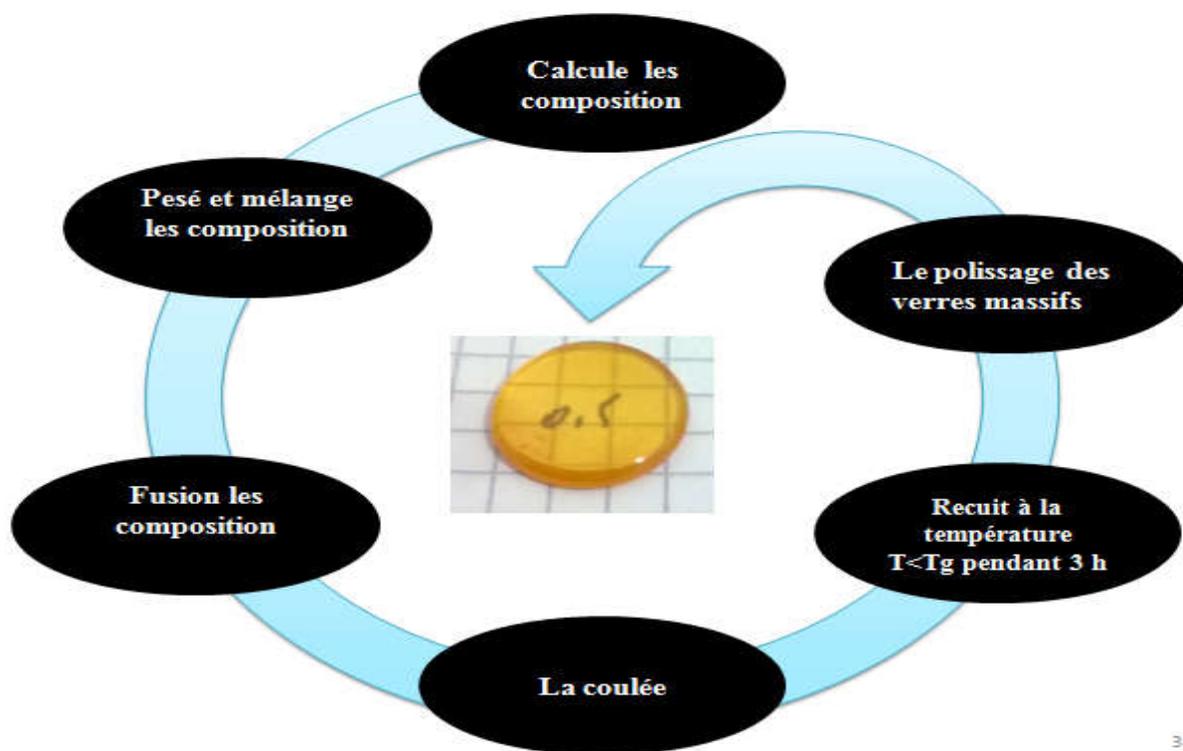
Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre très pur. Fournie par Acros et Alfa Aesar. Le Tableau 1.3 présente la pureté et la température de fusion des produits de départ.

**Tableau 1.2** : Nomenclature des verres élaborés.

Echantillon	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SN1PE0.25	79.75	10	10		0.25	
SN2PE0.25	69.75	20	10		0.25	
SN3PE0.25	59.75	30	10		0.25	
SL1PE0.25	79.75	10		10	0.25	
SL2PE0.25	69.75	20		10	0.25	
SL3PE0.25	59.75	30		10	0.25	
SN1PE0.25Yb0.25	59.50	30	10		0.25	0.25
SL1PE0.25Yb0.25	59.50	30		10	0.25	0.25

**Tableau 1.3** : Pureté et température de fusion des produits de départ.

Produits	Pureté (%)	Température de fusion (°C)
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99	656
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.99	853
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.99	723
PbO	99.99	888
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	2344
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99	2355



**Figure 1.6 :** Les différentes étapes de la préparation des verres.

Pour les études spectroscopiques, nous utilisons des verres massifs et pour les préparer, nous suivons les étapes illustrées par la Figure 1.6 qui sont comme suit :

- **Calcul des masses des produits de départ :** Après le choix de la composition, on calcule la masse de chaque oxyde en grammes en prenant de 5 à 7 g de mélange.
- **Pesée et mixage:** Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et mélangés intimement dans un mortier en agate. Le mélange de la poudre est placé dans un creuset de pyrex.
- **La fusion et l'homogénéisation:** Le creuset est chauffé à une température comprise entre 900°C et 950°C sur une flamme de bec benzène pendant environ 5 à 10 minutes. Pendant le processus de chauffage, nous observons que le verre fondu n'est pas homogène et de plus il contient de nombreuses bulles de gaz piégées.

L'homogénéisation du mélange fondu est assurée par une agitation mécanique qui favorise l'homogénéisation et le dégazage pendant un temps nécessaire.

- **La coulée :** Le fondu clair et homogène est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffée au-dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g-10$ ) °C pour éviter un choc thermique trop brutal.
- **Recuits des verres:** Les verres coulés sur la plaque de laiton sont rapidement transférés dans un four électrique chauffé à une température  $T$  ( $T=T_g-10$ ) °C pendant 3 heures de maintien, suivis d'un refroidissement très lent jusqu'à l'ambiante pour éliminer les contraintes internes d'origine thermique ou mécanique créées lors de la trempe.
- **Le polissage des verres massifs :** Le polissage des deux surfaces des verres massifs après le recuit est nécessaire pour donner la forme de faces parallèles et l'épaisseur convenables pour les mesures optiques et physiques . Exemple des verres massifs polis obtenues sont illustrées à la Figure 1.7.

Le processus thermique de la fabrication des verres massifs est schématisé selon le profil décrit à la Figure 1.8.



**Figure 1.7 :** Photographie des verres massifs polis SLxPE0.25.

Le processus thermique de la fabrication des verres massifs est schématisé selon le profil décrit par la Figure 1.8.

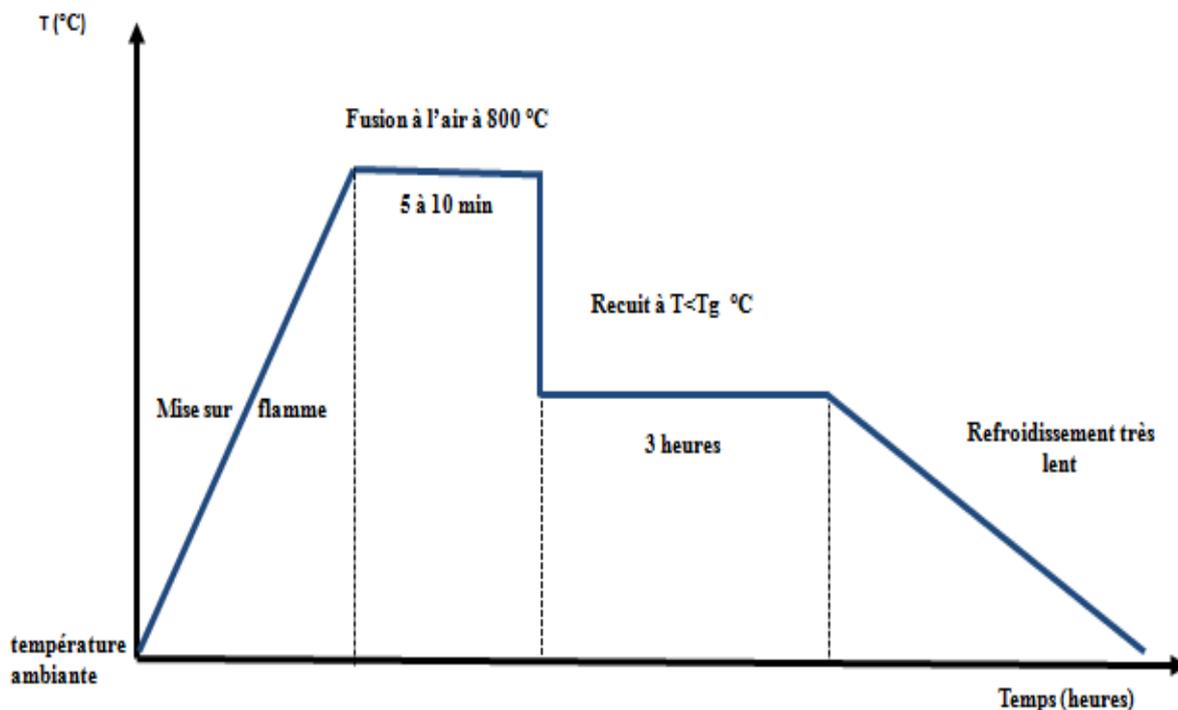


Figure 1.8 : Les différentes étapes de la préparation des verres.

La Figure 1.9 montre tous les dispositifs expérimentaux utilisés pour synthèse des verres massifs.



Figure 1.9 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour synthèse des verres.

### 1.6 Les techniques de caractérisation :

Après la préparation des verres, nous allons mesurer les caractéristiques étudiées dans ce travail en utilisant des dispositifs expérimentaux correspondant à ces caractéristiques. La Figure 1.10 montre les appareils utilisés dans et les caractéristiques que chaque appareil peut mesurer.

 <p><b>Kit de détermination de la densité (OHAUS).</b></p>	 <p><b>Spectromètre Perkin-Elmer Spectrum Two.</b></p>
<p><b>masse volumique</b></p>	<p><b>Spectre de transmission infrarouge</b></p>
 <p><b>Spectromètre Agilent Cary 5000 UVVis-NIR.</b></p>	 <p><b>Spectrofluoromètre Jobin Yvon Fluorolog-FL3-11 de Horiba Yvon</b></p>
<p><b>Spectre d'absorption (UV-Visible-NIR)</b></p>	<p><b>Spectre d'émission et durée de vie expérimental</b></p>

**Figure 1.10 :** Dispositifs expérimentaux utilisés pour caractérisation des verres.

### 1.6.1 Mesure de masse volumique :

La masse volumique du verre appelée aussi densité représente la masse de ce verre par unité de volume. Cette grandeur est souvent exprimée en  $\text{g/cm}^3$ . La masse volumique ne constitue pas une caractéristique majeure, mais par contre, elle a une grande importance pour le calcul d'autres propriétés notamment les modules élastiques, la concentration des ions terre rare dans les verres, la section efficaces d'absorption...etc.

La méthode de mesure de la masse volumique repose sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est pesé successivement dans l'air et dans l'eau distillée de masse volumique connue  $\rho_0$  à la température T. Les verres massiques utilisés doivent être exempts de bulle. La relation suivante permet le calcul de la masse volumique :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \times \rho_0 \quad (1.3)$$

Avec  $\rho_0$  : masse volumique à T °C (connue entre 25 °C et 30 °C) ( $\text{g/cm}^3$ ).

$m_{\text{air}}$  : Masse de l'échantillon dans l'air (g).

$m_{\text{eau}}$  : Masse de l'échantillon immergé dans l'eau distillée (g).

Pour calculer les masses volumique nous avons utilisé Kit de détermination de la densité (OHAUS) (voir Figure 1.10) et la masse volumique est donnée avec une incertitude estimée à  $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ . Le Tableau 1.4 regroupe les valeurs de la masse volumique des verres élaborés.

**Tableau 1.4** : Les valeurs de la masse volumique des verres élaborés.

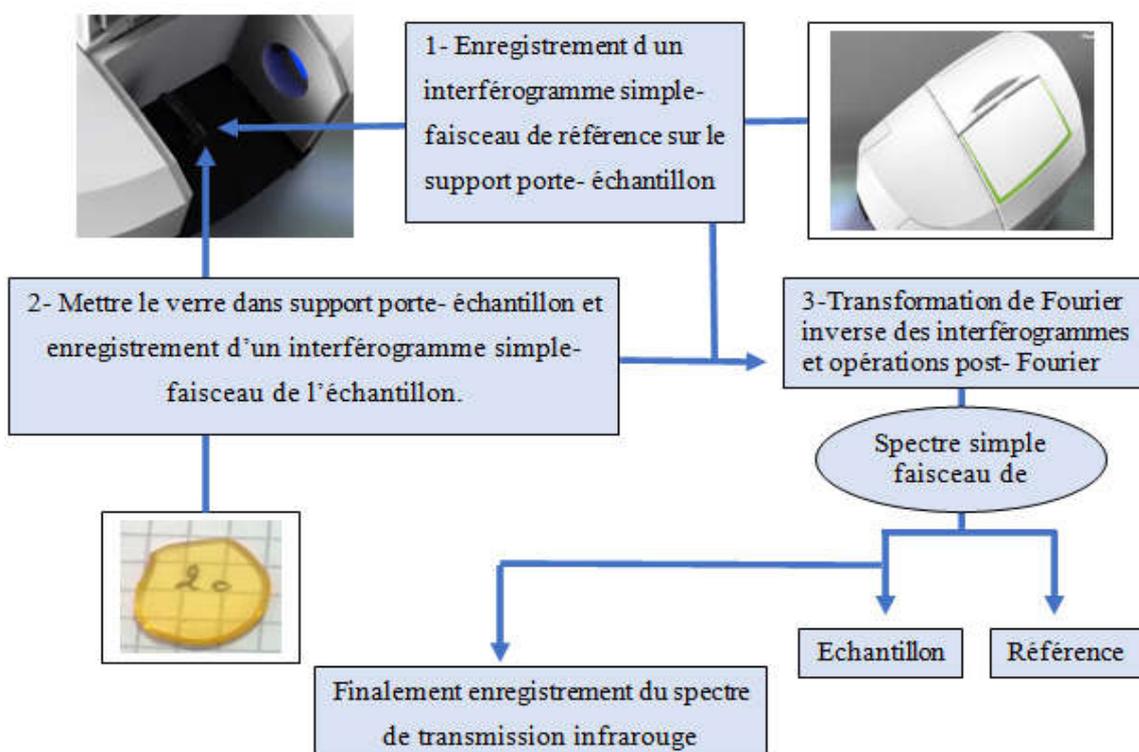
X PbO (% molaire)	Verre SNXPE0.25	Verre SLXPE0.25
10	5.15	5.25
20	5.28	5.43
30	5.45	5.64

### 1.6.2 Spectroscopie de transmission infrarouge:

La spectroscopie de transmission infrarouge renseigne sur les fréquences de vibration des liaisons dans un composé donné. Ces fréquences dépendent de la nature de la liaison et de la symétrie ponctuelle de la molécule, et par conséquent de l'environnement des atomes concernés par cette liaison. Donc à partir du spectre de transmission infrarouge on peut déterminer :

- Les impuretés dans les verres.
- Coupure multiphonon (la limite de transmission infrarouge).
- Teneur en  $\text{OH}^-$  dans le verre.

Pour mesurer le spectre de transmission infrarouge, nous avons utilisé spectrophotomètre FTIR Perkin-Elmer Spectrum Two, il couvre la gamme spectrale de  $350$  à  $8300 \text{ cm}^{-1}$  (voir Figure 1.11) et est contrôlé par un ordinateur utilisant UV Winlab. Le processus d'enregistrement du spectre de transmission infrarouge de l'échantillon dépend de quatre étapes de base et ces étapes sont illustrées par la Figure 1.11.



**Figure 1.11 :** Les différentes étapes l'enregistrement du spectre de transmission infrarouge.

### 1.6.3 Spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR :

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine s'étendant de ultraviolet jusqu'à proche infrarouge. L'absorbance des molécules dépendent de la transition électronique. Cette transition correspond au passage des électrons d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure sous l'effet du rayonnement. Lorsqu'un photon interagit avec un milieu matériel, il peut être absorbé, réfléchi, diffusé ou transmis [41].

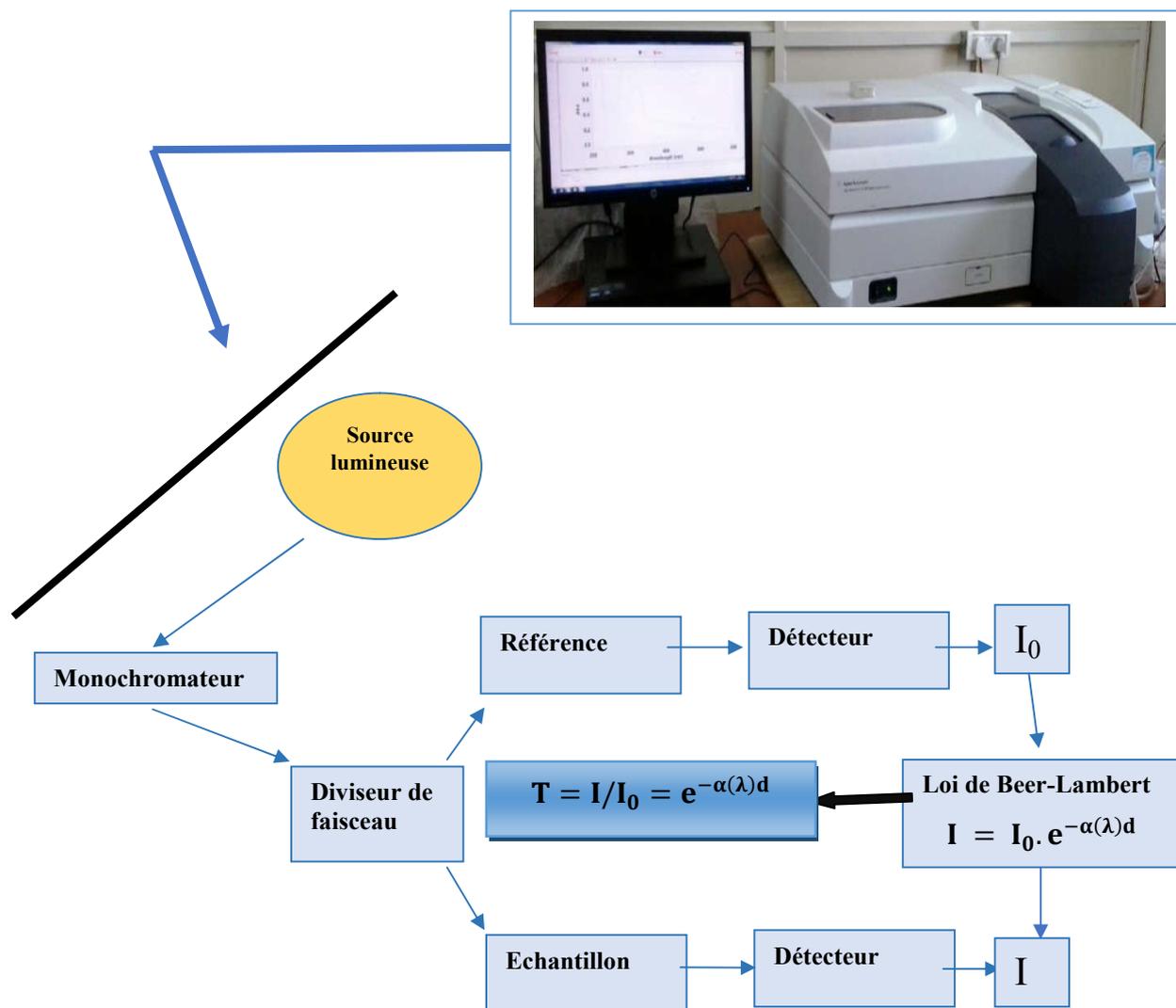


Figure 1.12 : Principe de fonctionnement Spectromètre Agilent Cary 5000 UVVis-NIR.

La transmission UV-Vis-NIR est mesurée en utilisant un spectromètre Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab, permet d'étudier l'absorbance sur un large domaine spectral s'étendant de 200 nm (ultraviolet) jusqu'à 3200 nm (proche infrarouge). La Figure 1.12 illustre le principe de fonctionnement typique d'un spectrophotomètre en transmission. Tout d'abord, la lumière polychromatique provenant d'une source lumineuse (UV-Visible ou proche infrarouge) traverse un monochromateur. Le faisceau monochromateur est ensuite divisé en deux bras. Le premier correspond à la ligne de référence et se termine par un détecteur qui permet de corriger automatiquement le signal de mesure par les fluctuations d'intensité de la source lumineuse ( $I_0$ ). Le second bras traverse l'échantillon de verre à caractériser et se termine par un détecteur ( $I$ ) [42,43]. À partir du spectre de Transmission ( $T$ ), La densité optique peut être calculée par l'équation suivante :

$$DO = A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (1.4)$$

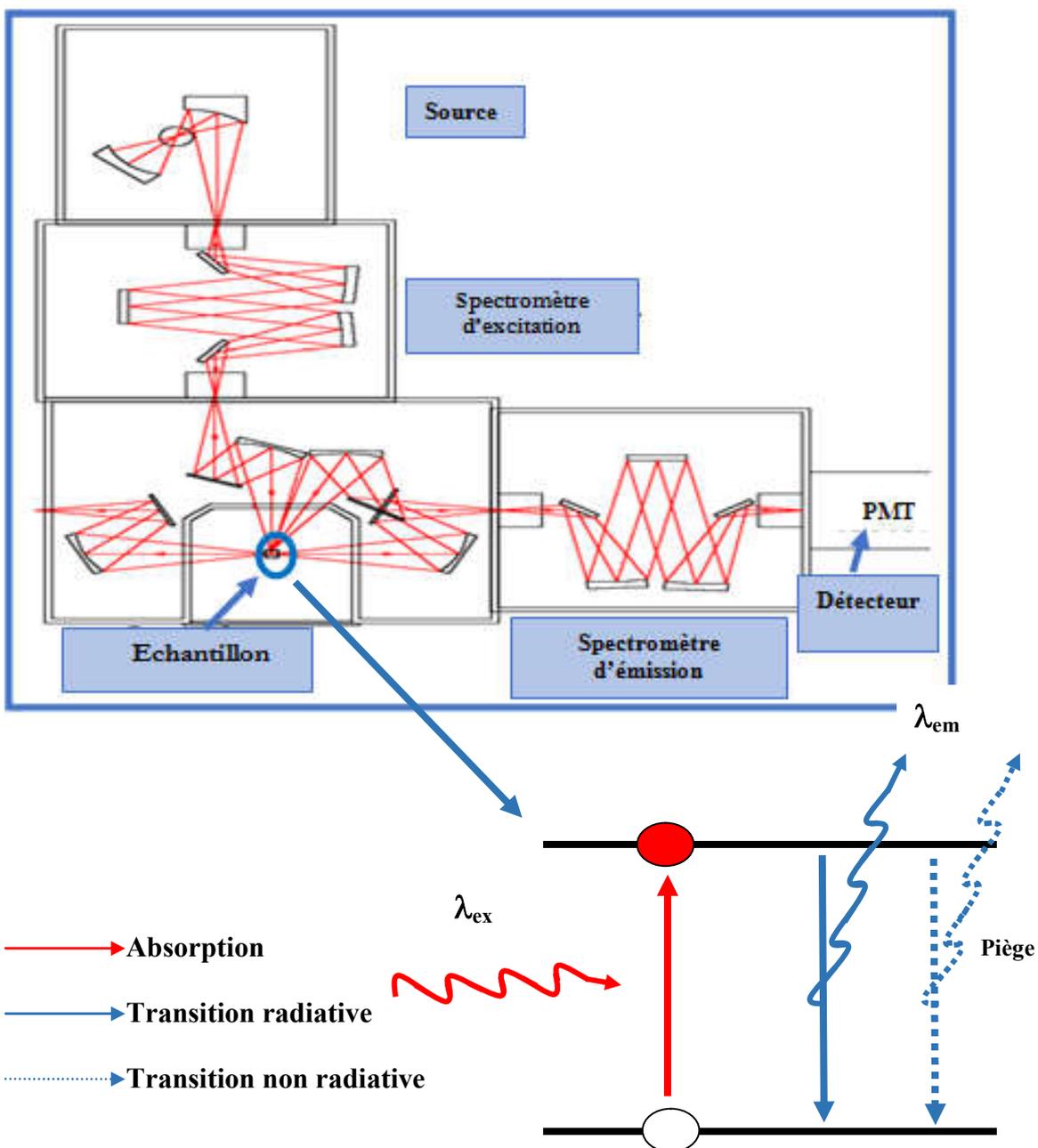
Avec  $A$  est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$ . A partir du spectre de l'absorbance on peut déterminer le coefficient d'absorption, la bande optique, l'indice de réfraction et la section efficace d'absorption etc voir chapitre 3 et 4.

#### 1.6.4 Mesure de photoluminescence et de déclin de fluorescence:

La spectroscopie de photoluminescence (PL) ou de fluorescence est une technique d'étude de la structure électronique de la matière, basée sur la propriété de certains matériaux à émettre de la lumière sous l'effet d'une excitation optique (Figure 1.13) et expliquer le phénomène de fluorescence trouvé dans le chapitre 2. Nous avons enregistré les spectres d'émissions à température ambiante dans le domaine infrarouge et UV-Vis au moyen d'un spectromètre HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-3 modèle FL3-11 (Figure 1.13). La Figure 1.13 illustre le principe de fonctionnement typique d'un spectromètre Jobin Yvon Fluorolog-3. La source est une lampe hélium-xénon qui fournit un large spectre d'excitation. Un spectromètre d'excitation est placé entre la source et l'échantillon pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Une fois que le faisceau excitateur a interagi avec l'échantillon, l'onde émise peut être traitée par spectromètre d'émission qui envoie le signal à un détecteur photomultiplicateur. Comme l'intensité de la lampe He-Xe varie en fonction de la longueur

d'onde, les spectres sont corrigés en fonction de la longueur d'onde d'excitation choisie [44,45].

La durée de vie des niveaux excités métastables est mesurée par l'analyse de leurs déclin de fluorescence. Ce déclin correspond à la décroissance de l'intensité lumineuse pour une transition donnée. Le dispositif d'enregistrement des déclin est identique à celui utilisé pour l'enregistrement de la fluorescence.



**Figure 1.13 :** Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence et de mesure d'un spectrofluoromètre.

**1.7 Bibliographies :**

- [1] V. Moizan, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2008.
- [2] J. Barton, C. Guillemet, « Le verre, Science et technologie », (2005), EDP Sciences.
- [3] O. Péron, Thèse doctorat, Université Maine, 2007.
- [4] M. Baazouzi, Thèse doctorat, Université Biskra, 2014.
- [5] R. chahal, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2015.
- [6] Bureau, B., et al., *J. Non-Crystalline Solids*. 345 (2004) 276–283.
- [7] R. K. Watts, M. de Wit, W. C. Holton, *J. Applied Optics*.13(1974)2329-2332.
- [8] V. Nazabal, M. Cathelinaud,, et al., *J. Applied Optics*. 47 (2008) 114-123.
- [9] J. Keirsse, C. Boussard-Plédel, O. Loréal, O. Sire, B. Bureau,P. Leroyer, B. Turli, J. Lucas, *J. Vibrational Spectroscopy*. 32 (2003) 23–32.
- [10] R. Makhloufi, Thèse doctorat, Université Biskra, 2017.
- [11] M. El Jouad, Thèse doctorat, Université Angers, 2011.
- [12] K. Ouannes,Thèse doctorat, Université Biskra, 2015.
- [13] M. Aljerf, Thèse doctorat, Université Grenoble Alpes, 2011.
- [14] M. Leydier, Thèse doctorat, Université Orléans, 2010.
- [15] A. Delestrs, Thèse doctorat, Université Bordeaux 1, 2010.
- [16] Arnaud Quintas, Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie , 2007.
- [17] J. Lucas, *J. Physique Appliquee*. 21 (1986) 683-687.
- [18] F. Celarie, Thèse doctorat, Université Montpellier 2, 2004.
- [19] D.Lezal, J., et al., *J. Non-Crystalline Solids*. 284 (2004) 288–295.
- [20] M. Legouera, P. Kostka, M. Poulain, *J. Chemistry of Solids*. 65 (2004) 901–906.
- [21] T. Som, B. Karmakar, *J. Non-Crystalline Solids*. 356 (2010) 987–999.
- [22] A.E. Ersundu, M. Celikbilek , M. Baazouzi, M.T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, *J. Alloys and Compounds*. 615 (2014) 712–718.
- [23] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, *J. Optical. Materials*. 36 (2013) 500–504.
- [24] M. Çelikbilek Ersundu, A.E. Ersundu, M.T. Soltani, M. Baazouzi, *J. ceram. int*. 43 (2017) 491–497.

- [25] M. Nouadji, Thèse doctorat, Université Biskra, 2014.
- [26] W. A. Hedden, B. W. King, J. The American Ceramic Society. 39 (1956) 218-221.
- [27] B. W. King, G. D. Kelly, J. The American Ceramic Society. 41 (1958) 368-371.
- [28] W. A. Hedden, J. F. Kircher, B. W. King, J. The American Ceramic Society. 43 (1960) 413-415.
- [29] S. Nielsen, W. D. Lawson, A. F. Fray, J. Infrared Physics. 1 (1961) 21-26.
- [30] J. P. Miller, C.A. Cod, J. Spectrochem. Acta. 38A (1982) 555-559.
- [31] B. Dubois, H. , et al., J. Mat. Res. Bull. 19 (1984) 1317-1323.
- [32] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, J. Non-Cryst. Solids 88 (1986) 355-365.
- [33] K. Nassau, D.L. Chadwick, A.E. Miller, J. Non-Cryst. Solids 93 (1987) 115-124.
- [34] M. T. Soltani, Thèse doctorat, Université Biskra, 2005.
- [35] M. T. Soltani , T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, J. Optoelectronic and Advanced Materials. Vol. 1, No. 3, 2009, p. 339 – 342.
- [36] M. Hamzaoui<sup>1</sup>, M. T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z. G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain<sup>1</sup>, and J. Zavadil, J. Jallcom Phys. Status Solidi. B (2012).
- [37] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget<sup>c</sup>, Y. Guyot<sup>c</sup>, A. Pillonnet<sup>c</sup> and K. Lebbou, J. jallcom. 603 (2014) 132–135.
- [38] B. Tioua, Thèse doctorat, Université Biskra, 2019.
- [39] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, J. Physics and Chemistry of Solids. 64(2003) 2307-2312.
- [40] A. Boulegroun, Thèse doctorat, Université Biskra, 2019.
- [41] L. C. Boudjellal, Thèse doctorat, Université Tizi-Ouzou, 2017.
- [42] M. Vangheluwe, Thèse doctorat, Université Bordeaux , 2015.
- [43] J. A. Kerszulis, User Guide of Cary UV/Vis/NIR 5000. April 2012.
- [44] F. Hild, Thèse doctorat, Université Lorraine , 2015.
- [45] Horiba jobin yvon, User Guide of Fluorolog-3. 2.2 (10 Sep 2002).

## Chapitre 2 :

# Spectroscopie des ions terres rares

### 2.1 Introduction :

Les ions terres-rares sont connus par leurs propriétés de luminescence et sont utilisés comme milieu actif dans de nombreuses matrices verres en vertu de leurs nombreuses transitions radiatives dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge. Les verres dopés des ions terres-rares présentent de nombreuses applications technologiques telles que les lasers, les scintillateurs pour l'imagerie médicale, les luminophores des écrans LCD ou encore les fibres amplificatrices [1,2]. Avant de présenter les divers résultats expérimentaux que nous avons obtenus, concernant l'étude de la luminescence des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (ou  $\text{Li}_2\text{O}$ )- $\text{PbO}$  dopés et co-dopés Er et Yb, il est nécessaire d'introduire les différentes notions théoriques qui constituent les bases de nos analyses.

Dans ce chapitre, nous rappelons les propriétés spectroscopiques des ions de terres rares telles que la structure électronique de ces ions, les différentes transitions électroniques et les transferts d'énergie. Ce chapitre contient aussi les différentes méthodes permettant de calculer les grandeurs spectroscopiques de base telles que les paramètres de Judd-Ofelt, les durées de vie radiatives, les rapports de branchements, les sections efficaces d'absorption et émission et les spectres de gain.

## 2.2 Les ions de terres-rares :

Dans le tableau de classification des éléments périodiques de Mendeleïev, on distingue plusieurs familles d'éléments parmi lesquelles celle des lanthanides à laquelle sera consacrée cette étude. Les lanthanides correspondent aux 15 éléments de la première période du bloc f qui s'étend du lanthane de masse atomique  $Z = 57$  au lutécium ( $Z = 71$ ) caractérisés par la présence d'électrons dans les orbitales 4f. La série des lanthanides peut être étendue et inclure le scandium ( $Z = 21$ ) et l'yttrium ( $Z = 39$ ), de propriétés chimiques similaires aux lanthanides. Les éléments de cette série élargie sont appelées terres rares [3]. La Figure 2.1 localise la famille des éléments terres rares dans le tableau périodique.

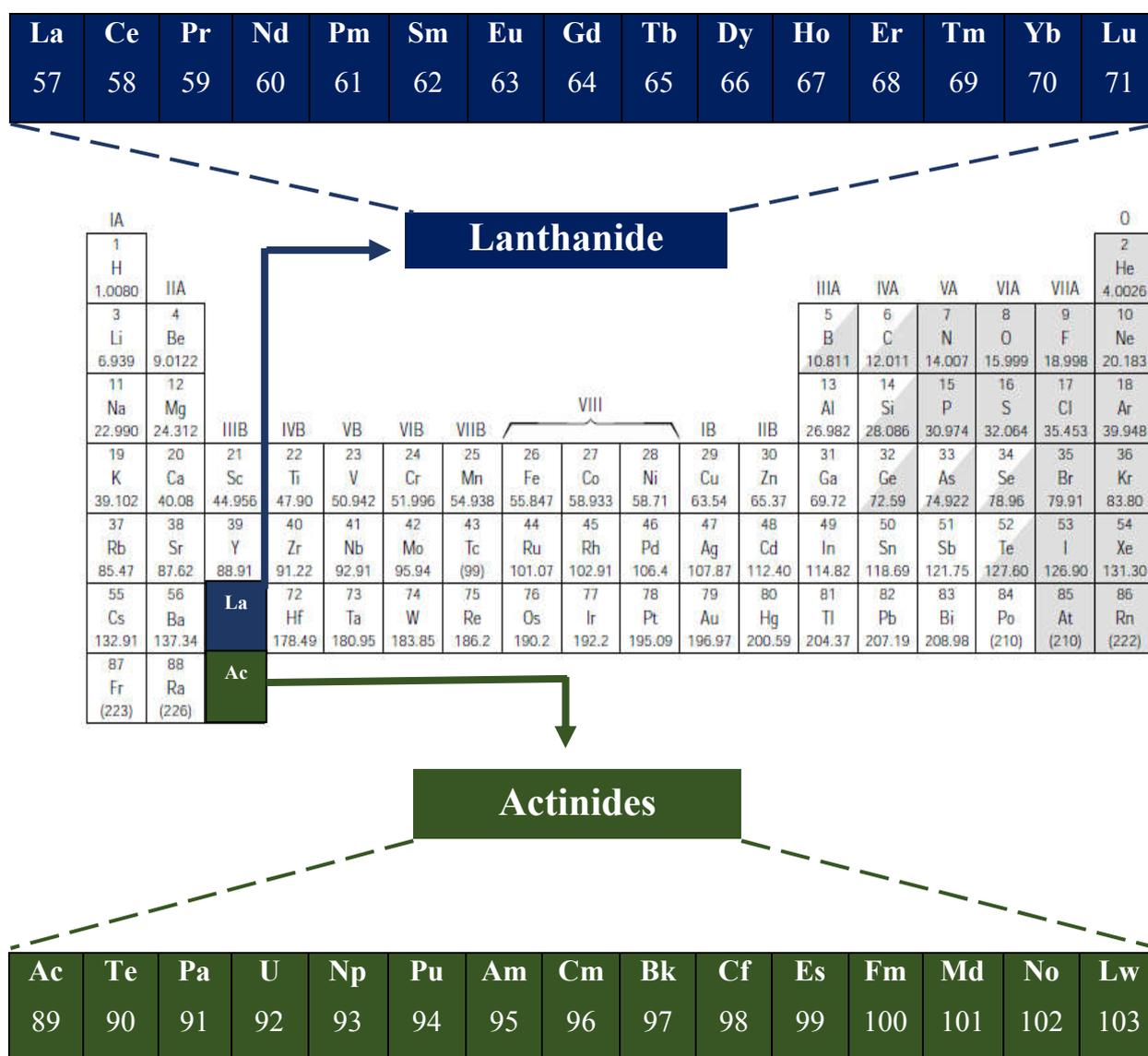


Figure 2.1 : Tableau périodique des éléments.

Les éléments de lanthanides possèdent dans leur état neutre, la configuration électronique :  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$ , où on désigne par (Xe) celle du xénon et n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium.

Tous les ions lanthanides, exceptés La et Lu (de configuration  $4f^0$  et  $4f^{14}$ ), sont luminescents et leur émission s'étend de l'ultra-violet ( $\text{Gd}^{3+}$ ) au proche infrarouge ( $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ ) en passant par le visible ( $\text{Eu}^{3+}$  rouge,  $\text{Tb}^{3+}$  vert). L'origine de cette luminescence est due aux électrons de la sous-couche interne 4f, masquée par les niveaux extérieurs 5s2 et 5p6. Grâce à cet "écran", les niveaux d'énergie de ces éléments sont largement insensibles aux matrices dans lesquelles ils sont incorporés. Les transitions issues des niveaux d'énergie de cette configuration incomplète 4f, engendrent des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge [4,5].

L'ionisation des atomes de lanthanides produit généralement des ions trivalents. Certains ions existent au degré réduit +2 comme l'euprium, ou au degré +4 comme le cérium. Ce sont les électrons de la couche  $6s^2$  et ceux de la couche 5d ou 4f qui sont perdus lors de l'ionisation [6]. Les configurations électroniques et le niveau fondamental des ions lanthanides  $\text{Ln}^{+3}$  utilisés dans ce travail sont illustrés dans le Tableau 2.1; il s'agit de l'ytterbium et de l'erbium.

**Tableau 2.1:** Configuration électronique et multiplets fondamentaux des ions lanthanides  $\text{Ln}^{+3}$  [7].

Numéro atomique	Ion de lanthanide trivalent	Configuration électronique	Le niveau fondamental
68	Erbium, $\text{Er}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	$4\text{I}_{15/2}$
70	Ytterbium, $\text{Yb}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$2\text{F}_{7/2}$

### 2.3 Niveaux d'énergie des ions terres rares :

Les spectres optiques des ions de lanthanides ( $\text{Ln}^{3+}$ ) sont dus aux transitions entre niveaux appartenant à la configuration fondamentale  $4f^n$ . Les positions de ces niveaux résultent de la combinaison de différentes interactions : la somme des énergies cinétiques des électrons et des énergies potentielles d'interaction entre l'ensemble des électrons et le champ du noyau, la répulsion coulombienne entre les électrons, le couplage spin-orbite et l'interaction avec le champ cristallin. La position des niveaux d'énergie  $E$  des ions lanthanides trivalents est régie par l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Avec  $\psi$  est associée à la fonction d'onde de l'ion alors que  $E$  est l'énergie du niveau considéré.

$H$  est hamiltonien.

L'hamiltonien  $H$  représentant les différentes interactions vues par les électrons de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  dans la matrice (cristalline ou amorphe) est la somme de l'hamiltonien de l'ion libre et de l'hamiltonien d'interaction des électrons de la couche active  $4f$  avec le champ électrostatique dû à l'environnement cristallin :

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{champ cristallin}} \quad (2.2)$$

#### 2.3.1 L'hamiltonien de l'ion libre :

L'hamiltonien de l'ion libre peut s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes :

$$H = H_{\text{conf}} + H_{\text{cb}} + H_{\text{so}} \quad (2.3)$$

Avec  $H_{\text{conf}}$  est l'hamiltonien de configuration.

$H_{\text{cb}}$  est l'hamiltonien d'interaction électrostatique.

$H_{\text{so}}$  représente le couplage spin-orbite.

L'hamiltonien de configuration décrit l'énergie potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau ainsi que leur énergie cinétique. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques [3].

$$H_{\text{conf}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i} \quad (2.4)$$

Ce terme ne provoque pas de levée de dégénérescence de configuration car il est de symétrie sphérique.

L'hamiltonien d'interaction électrostatique qui est associé à la répulsion coulombienne entre les électrons 4f. Il décompose la configuration 4f en différents termes spectraux notés  $^{2S+1}L$  qui sont  $(2S + 1)(2L + 1)$  fois dégénérés [8,9].

$$H_{\text{cb}} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

L'hamiltonien de couplage spin-orbite, il traduit l'interaction magnétique entre le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin. Le couplage spin-orbite est représenté par le moment angulaire total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  avec  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ . L'interaction produit un éclatement des termes en niveaux  $^{2S+1}L_J$  [7,9].

$$H_{\text{so}} = \sum_i^N \xi(r_i) s_i l_i \quad (2.6)$$

$$\text{Avec } \vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \text{ et } \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i.$$

$\xi(r_i)$  est la constante du couplage spin-orbite qui dépend uniquement de la position  $r_i$ .

### 2.3.2 L'hamiltonien du champ cristallin :

L'ion de terre rare inclus dans une matrice subit une perturbation due au champ cristallin. Du fait de l'écrantage des électrons 4f par les électrons 5s et 5p, cette perturbation est faible. La forme la plus couramment rencontrée du hamiltonien du champ cristallin est la suivante [10] :

$$H_{\text{cc}} = - \sum_{ikq} B_q^k \left[ C_{-q}^{(k)} \right]_i \quad (2.7)$$

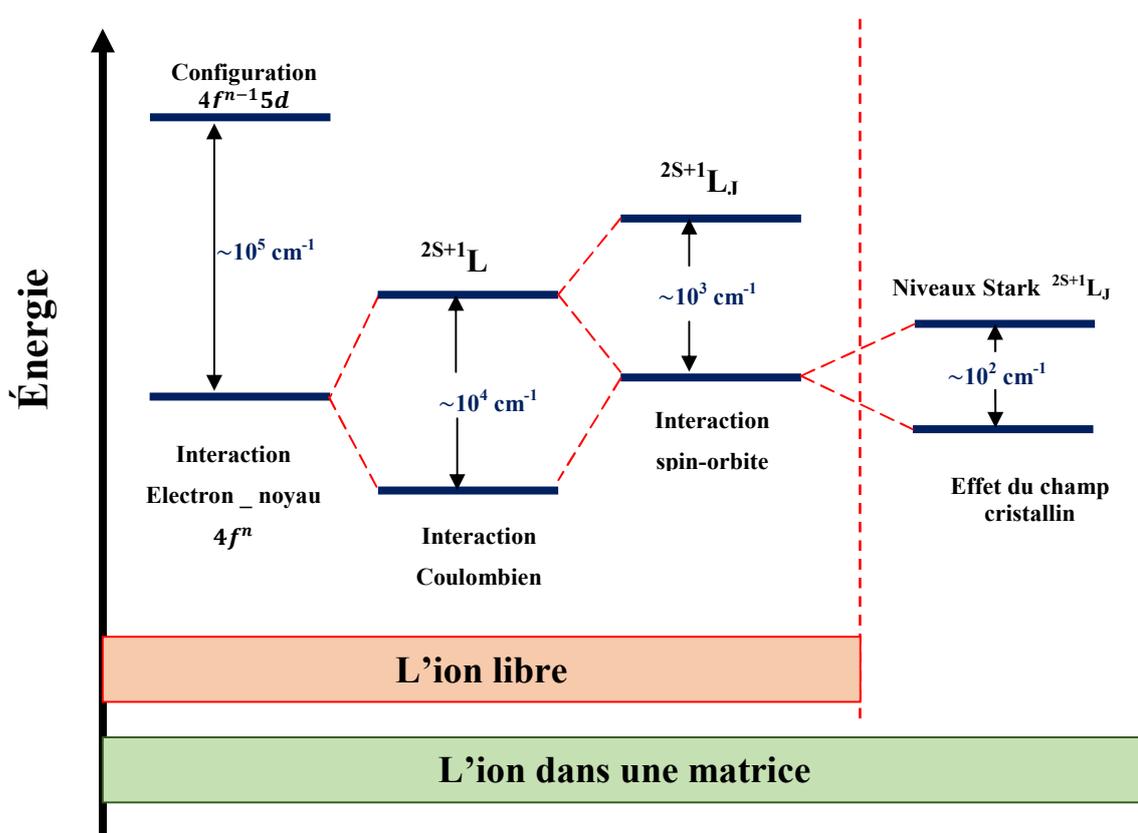
Où  $i$  est le nombre d'électrons de la sous couche f,  $k \leq 6$  pour ces électrons.

$B_q^k$  sont les paramètres de champ cristallin.

$C_{-q}^{(k)}$  sont des opérateurs tensoriels.

Chaque niveau  $^{2S+1}L_J$  éclate en sous-niveaux appelés niveaux Stark dont le nombre dépend de la symétrie du site occupé par l'ion de terre rare. Dans les matrices vitreuses, on admet généralement que la symétrie est très basse, ce qui implique  $2J+1$  niveaux Stark pour un nombre pair d'électrons 4f et  $J+1/2$  niveaux Stark pour un nombre impair d'électrons 4f.

La Figure 2.2 montre les différents types d'interactions auxquelles est soumis un ion lanthanide dans une matrice.



**La Figure 2.2 :** Les différents types d'interactions auxquelles est soumis un ion lanthanide dans une matrice.

### 2.3.3 Effet de la matrice hôte sur l'ion $\text{Yb}^{3+}$ et $\text{Er}^{3+}$ :

#### ● Cas l'ion $\text{Er}^{3+}$ :

Le hamiltonien qui décrit la couche  $4f^{11}$  de l'erbium trivalent dans un environnement matériel comporte 4 termes [11] :

- Le premier rend compte de l'interaction électron-noyau et de l'énergie cinétique de l'électron, il correspond à l'approximation du champ central (configuration  $4f$ ).

- Le second terme est une correction du potentiel central, il introduit l'interaction coulombienne entre les électrons de la couche (répulsion inter électronique). Il décompose la couche  $4f$  en termes spectraux  ${}^2H$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^4S$  et  ${}^4I$ .

- Le troisième terme représente l'interaction entre le spin de chaque électron et son moment orbital (couplage spin orbite). Il décompose le terme spectral par exemple  ${}^4I$  en multiplet  ${}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ , et  ${}^4I_{9/2}$ .

-Le quatrième terme représente l'action du champ électrique extérieur (par exemple le champ cristallin) sur l'ion. Il va lever la dernière dégénérescence (à de notre système l'exception du doublet de Kramers) en décomposant nos multiplets en sous niveaux « Stark » (au maximum  $J + \frac{1}{2}$  (si  $n$  est impair), respectivement 8 pour le  ${}^4I_{15/2}$ , 7 pour le  ${}^4I_{13/2}$ , 6 pour le  ${}^4I_{11/2}$  et 5 pour  ${}^4I_{9/2}$ ).

Une présentation schématique de ces quatre perturbations est présentée selon la Figure 2.3 dans le cas de l'erbium.

#### ● Cas l'ion $\text{Yb}^{3+}$ :

L'ion ytterbium trivalent se trouve alors dans le terme  $2F$ . Le couplage spin orbite va alors éclater le terme spectroscopique  $2F$  en deux sous multiplets  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$  de dégénérescence respective 4 et 3. La Figure 2.4, récapitule les différentes interactions que nous venons d'évoquer. Du fait de l'écrantage de la couche  $4f$ , l'effet du champ cristallin sur l'éclatement des multiplets en sous-niveaux électroniques est faible. Il est de l'ordre de la centaine de  $\text{cm}^{-1}$  alors que celui occasionné par le couplage spin orbite est voisin de  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  [12].

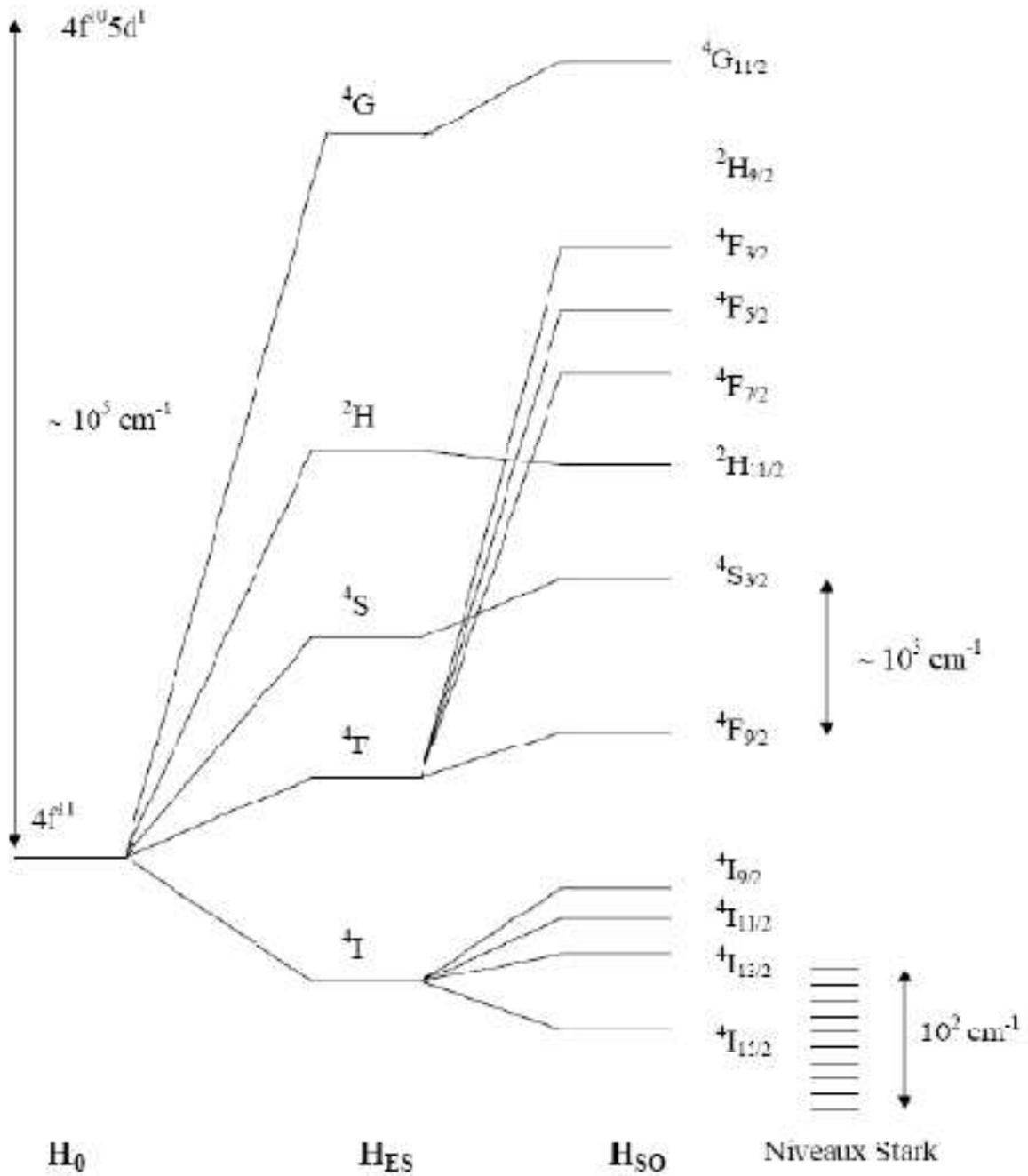
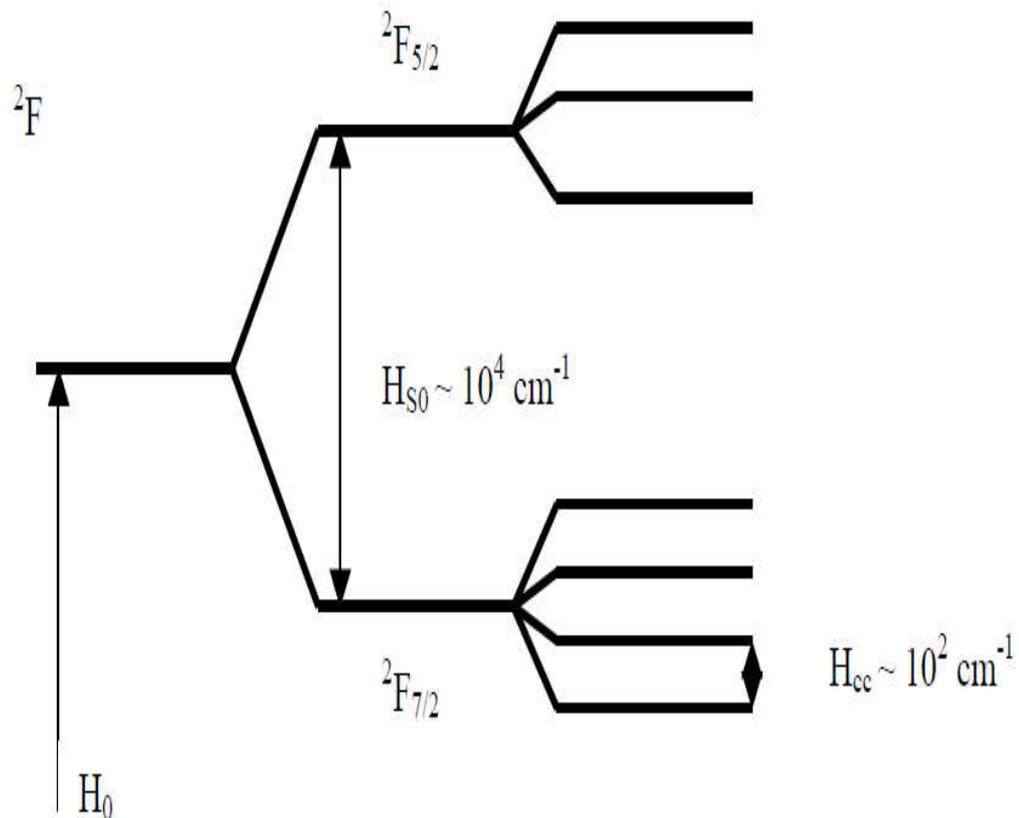


Figure 3.3 : Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion  $Er^{+3}$  [13].



**Figure 2.4** : Eclatement de la configuration  $4f^{13}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  sous l'effet des différents termes du hamiltonien.  $H_0$  : répulsion coulombienne ;  $H_{so}$  : couplage spin-orbite ;  $H_{cc}$  : champ cristallin [12].

## 2.4 Interaction des ions terres rares avec un rayonnement électromagnétique :

L'interaction des ions terres-rares avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines transitions sont à l'origine du processus d'amplification. Les transitions électroniques entre niveaux d'énergie dans des verres dopés aux ions de lanthanide sont de deux types : les transitions radiatives et les transitions non-radiatives (chapitre 1).

Nous allons présenter ici les différents mécanismes d'interaction des radiations avec les ions lanthanides et les théories expliquant la fluorescence et l'absorption de ces ions telle que la théorie de Judd-Ofelt et les méthodes de Fuchtbauer-Ladensburg et de McCumber.

### 2.4.1 Les Transition radiatives :

L'interaction des rayonnements avec le verre dopé par ions des lanthanides produit de transitions radiatives et non radiatives. Les transitions radiatives, essentiellement de nature dipolaire électrique forcées (Lorsque l'ion lanthanide est introduit dans un verre, il est soumis à l'effet du champ cristallin. Les états de configuration  $4f^n$  sont mélangés avec ceux de la  $4f^{n-1}5d$  et ce mélange permet alors des transitions dipolaire électrique forcées) ou dipolaire magnétique sont régies par les règles de sélection. On peut définir les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques forcées [14,15]:

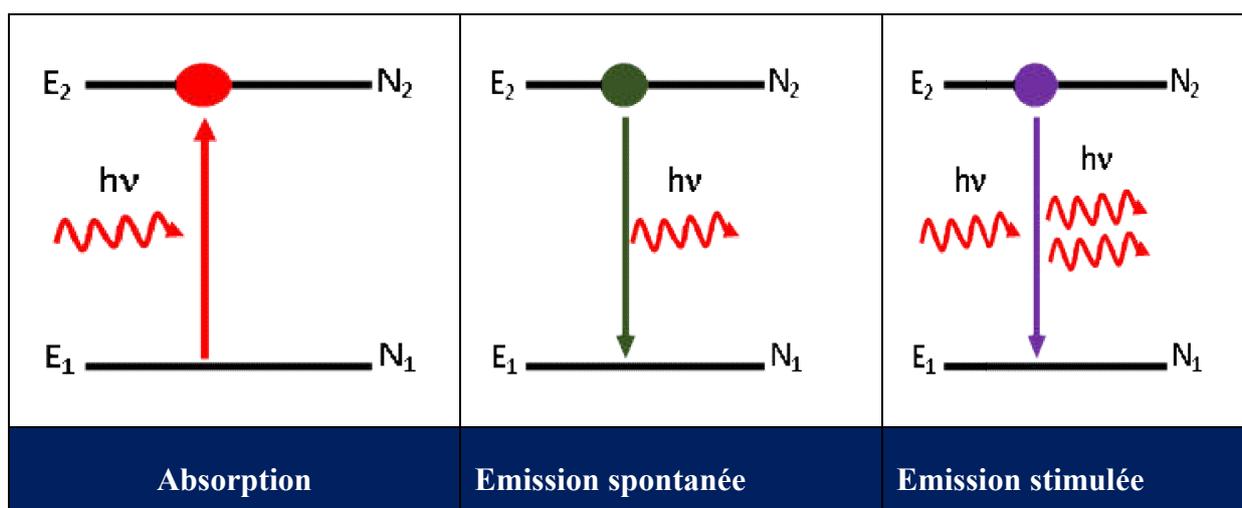
- $\Delta S=0$
- $\Delta L \leq 6$
- $\Delta J \leq 6$

A ces règles il faut en rajouter une :  $J=0$  pour l'état initial ou final alors  $\Delta J=2,4$  ou  $6$ .

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans un verre sont les mêmes que pour l'ion libre. Elles sont définies par [16] :

- $\Delta S=0$
- $\Delta L=0$
- $\Delta J=0, \pm 1$

On distingue trois types de transitions radiatives : l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée, sont représentées sur la Figure 2.5



**Figure 2.5 :** Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ .

La théorie de Judd-Ofelt permet de terminer les probabilités d'émission spontanée entre les différents niveaux d'ions des lanthanides trivalents et le calcul par cette théorie des temps radiatives des états énergétiques.

Nous allons présenter maintenant les différents types de transitions radiatives et procédure de l'analyse Judd-Ofelt.

### 2.4.1.1 L absorption :

Soit une onde électromagnétique composée de photons d'énergie  $E = h\nu$  traversant un verre contenant des ions lanthanide. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie  $\Delta E$  séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre-rare, ce qui se traduit par le passage des ions lanthanide à l'état excité [17]. Le processus d'absorption est décrit sur la Figure 2.5.

$N_1$  représente la population du niveau fondamental et  $N_2$  la population du niveau excité, en ion par  $\text{cm}^3$ . On peut alors écrire la variation de population des niveaux par la relation suivant :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(\nu)N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (2.8)$$

Avec  $B_{12}$  le coefficient d'Einstein pour l'absorption.

$\rho(\nu)$  la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident (densité spectral d'énergie).

Ce coefficient est relié à la probabilité d'absorption  $W_{12}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) par la relation suivante :

$$W_{12} = B_{12}\rho(\nu) \quad (2.9)$$

$W_{12}$  peut aussi s'écrire en fonction de la section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  et de l'intensité du faisceau incident  $I$ :

$$W_{12} = \sigma_a \frac{I(\nu)}{h\nu} \quad (2.10)$$

Où  $I$  (en  $\text{W.m}^{-2}$ ) représente l'intensité du rayonnement à la fréquence  $\nu$  (en  $\text{s}^{-1}$ ).

### ● La section efficace d'absorption :

La Section efficace d'absorption, en  $\text{cm}^{-2}$ , s'exprime en fonction de la densité optique (D.O.) ou en coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) selon la relation suivante [18] :

$$\alpha_a = \frac{DO \times \ln(10)}{d \times N} = \frac{\alpha}{N} \quad (2.11)$$

Avec  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon.

$N$  est la concentration en ions de lanthanide.

La définition de la coefficient d'absorption et de la densité optique voir Chapitre 1.

La concentration en ions définie par le nombre d'ions dopants par unité de volume  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) et définie par la relation suivante :

$$N(\text{ions}/\text{cm}^3) = \frac{b \cdot N_A \cdot \rho \cdot x}{M_{\text{verre}}} \quad (2.12)$$

Avec  $x$  : La concentration de l'ion terre rare en pourcentage molaire.

$N_A$  : Le nombre d'Avogadro.

$\rho$  : La densité du verre.

$b$  : Facteur représente le nombre d'atomes de la terre rare dans la molécule.

$M_{\text{verre}}$  : La masse molaire du verre.

Si l'ion de lanthanide est dans un état excité, l'électron peut retrouver son état initial par deux processus :

- Emission radiative.
- Emission non radiative.

#### 2.4.1.2 Emission spontanée :

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, les ions de lanthanide reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière; c'est le phénomène d'émission spontanée (Figure 2.5). Les populations du niveau 1 et 2 varient donc de la quantité  $dN_{1\text{esp}}$  et  $dN_{2\text{esp}}$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  suivant la loi [19] :

$$\frac{dN_{1esp}}{dt} = -A_{21}N_2 = -\frac{dN_{2esp}}{dt} \quad (2.13)$$

$A_{21}$  est le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps. Il s'exprime en  $s^{-1}$  et est inversement proportionnel à la durée de vie radiative du niveau d'énergie  $E_2$ .

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad (2.14)$$

Les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents niveaux excités d'un ion de lanthanide peuvent être calculés en utilisant la théorie de Judd-Ofelt (cf. § 2.4.1.4).

### 2.4.1.3 Emission stimulée :

Le principe de l'émission stimulée, proposé par Albert Einstein en 1917, est représenté à la Figure 2.5. L'atome excité émet un photon grâce à la stimulation que provoque l'arrivée d'un photon d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$ . La particularité de ce type d'émission est que le photon stimulé prend strictement les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et trajectoire...) que le photon incident. L'émission stimulée agit donc comme une duplication de la lumière. Ce processus est le principe de base de l'amplification optique et de l'effet laser. Pour provoquer cette émission stimulée, il est nécessaire d'atteindre un régime d'inversion de population entre  $E_2$  et  $E_1$ , par excitation lumineuse — on parle dans ce cas de « pompage optique » ou électrique [20]. En supposant que ce processus est similaire à l'absorption, l'équation d'évolution de population des niveaux 1 et 2 s'écrit à l'aide du coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée  $B_{21}$  (en  $m^3 \cdot s^2 \cdot J^{-1}$ ) :

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(V)N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad (2.15)$$

De même, nous pouvons introduire la probabilité d'émission stimulée  $W_{21}$  (en  $s^{-1}$ ) et la section efficace d'émission  $\sigma_E$  (en  $cm^{-2}$ ) :

$$W_{21} = B_{21}\rho(V) = \sigma_E \frac{I_p(\nu)}{h\nu} \quad (2.16)$$

Où  $I_p$  (en  $W \cdot m^{-2}$ ) est l'intensité du faisceau incident à la fréquence  $\nu$ .

La section efficace d'émission  $\sigma_E$  ne peut pas être facilement calculée à partir du spectre d'émission, mais nous utiliserons la méthode de McCumber et la méthode de Füchtbauer-Ladenburg pour calculer ce paramètre.

#### 2.4.1.4 Analyse de Judd-Ofelt:

La théorie de Judd-Ofelt est largement utilisée pour interpréter les spectres d'absorption. Elle sert à la détermination de trois paramètres (paramètres judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ ) à partir des spectres d'absorption ou des spectres d'absorption normalisés en sections efficaces. Ces paramètres caractérisent les effets du champ cristallin et permettent de calculer les probabilités d'émission spontanée entre les niveaux d'énergie des ions de lanthanide trivalents dans une matrice donnée. De ces derniers paramètres, il est possible de calculer les rapports de branchement et les durées de vie radiatives. La Figure 2.6 montre les principales étapes de théorie Judd-ofelt.

- La force de l'oscillateur expérimentale  $F_{\text{exp}}$  est décrite de la forme suivante [21] :

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 \lambda_{\text{abs}}^2 N} \Gamma \quad (1.17)$$

Où  $m$  est la masse de électron.

$e$  est la charge de électron.

$c$  est la vitesse de la lumière.

$N$  est la concentration de l'ions lanthanide trivalent dans le verre.

$\lambda_{\text{abs}}$  est la longueur d'onde moyenne de la bande d'absorption.

$\Gamma$  est coefficient d'absorption intégré.

- La force d'oscillateur magnétique est exprimée comme suit :

$$F_{md} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2j+1)\lambda} \cdot X_{md} \cdot S_{md} \quad (1.18)$$

Où  $h$  est la constante de Planck.

$X_{md} = n$  et  $n$  est l'indice de réfraction.

$S_{md}$  est la force de la transition dipolaire magnétique.

● La force de la transition dipolaire magnétique d'une transition électronique d'un état initial (S, L) J vers le (S', L') J' est défini comme:

$$S_{md} = \left(\frac{h}{4\pi mc}\right)^2 (\langle [L, S]J || L + 2S || [L', S']J' \rangle)^2 \quad (2.19)$$

Avec :  $\langle [L, S]J || L + 2S || [L', S']J' \rangle$  éléments de matrice réduits de l'opérateur de l'élément  $L + 2S$  en couplage intermédiaire. La procédure de calcul de ces différents éléments est détaillée dans référence [22].

● La force d'oscillateur électrique forcée est exprimée comme suit :

$$F_{ed}^{exp} = F_{exp} - F_{md} \quad (2.20)$$

● La force de transition dipolaire électronique forcée expérimentale d'une transition électronique d'un état initial (S, L) J vers le final (S', L') J' peut être calculée à partir de l'équation (14) :

$$S_{ed}^{exp} = \frac{3h(2J+1)\lambda}{8\pi^2 mc} \left(\frac{F_{ed}^{exp}}{X_{ED}}\right) \quad (2.21)$$

Où  $X_{ed} = (n^2 + 2)^2 / 9n$ .

La valeur des paramètres de Judd-Ofelt sont calculés empiriquement à partir des forces de transition dipolaire électronique expérimentale forcée.

● La force de transition dipolaire électronique forcée calculée d'une transition électronique d'un état initial (S, L) J vers le final (S', L') J' peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$S_{ed}^{cal} = \sum \Omega_t (\langle [L, S]J || U^t || [L', S']J' \rangle)^2 \quad (2.22)$$

\* $U^t$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $|U|^{(t)}$  de rang  $t$  ( $t=2, 4, 6$ ). Ces éléments sont des constantes considérées indépendantes de la matrice hôte et ont été tabulés par Carnall [23] et Nielson and Koster [24].

● La force d'oscillateur électrique forcée calculée d'une transition électronique d'un état initial (S, L) J vers le final (S', L') J' est défini comme :

$$F_{ed}^{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} (X_{ED} \times S_{ed}^{cal}) \quad (2.23)$$

La qualité de l'ajustement, caractérisée par la valeur de RMS (Root-Mean-Square), entre les valeurs expérimentales et théoriques des intensités de transition dipolaire électrique est déterminée par l'équation suivante:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{q-p} \sum_{i=1}^q (S_i^{exp} - S_i^{calc})^2} \quad (2.24)$$

Où q : Le nombre de transitions d'absorption considérées (dans ce travail q=7).

P : Le nombre d'inconnues (dans ce travail p=3).

La probabilité d'émission spontanée totale à partir de l'état excité J' et l'état de terminaison J se rapporte aux transitions dipolaires magnétique et électrique peuvent être calculées en utilisant la relation suivante [25]:

$$A(J' \rightarrow J) = A_{ed}A(J' \rightarrow J) + A_{md}A(J' \rightarrow J) \quad (2.25)$$

$$A(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^4 e^2 n^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} (X_{ed}S_{ed} + X_{md}S_{md}) \quad (2.26)$$

Avec  $S_{ed}$  est calculé en utilisant l'équation(2.21).

$A_{ed}$  et  $A_{md}$  sont les probabilités d'émission spontanée électrique et magnétique respectivement.

Il peut y avoir plusieurs niveaux d'énergie  $E_J$  en dessous du niveau excité  $E_{J'}$ . Les ions peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. On peut ainsi définir pour chacune de ces transitions une probabilité d'émission spontanée  $A_{J' \rightarrow J}$ . La probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes ces probabilités. La durée de vie est déterminée par la relation [26] :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_J A_{J' \rightarrow J}} \quad (2.27)$$

On définit le rapport de branchement  $\beta$  pour une transition donnée d'un niveau J vers un

niveau  $J'$  par la relation [26] :

$$\beta = A_{J' \rightarrow J} \times \tau_{\text{rad}} = \frac{A_{J' \rightarrow J}}{\sum_j A_{J' \rightarrow J}} \quad (2.28)$$

#### 2.4.1.5 La section efficace d'émission :

On distingue deux méthodes pour calculer la section efficace d'émission stimulée. La méthode de McCumber et la méthode est de Füchtbauer-Ladenburg.

##### ● Méthode de McCumber

Cette théorie, proposée par McCumber consiste à déduire la section efficace d'émission stimulée  $\sigma_e$  à partir du spectre d'absorption en prenant sa section efficace  $\sigma_a$ . Les sections efficaces  $\sigma_e$  et  $\sigma_a$  pour chaque transition sont donc reliées entre-elles par la relation suivante [27]

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{P_{\text{lower}}}{P_{\text{upper}}} \exp \left[ \frac{E_{\text{UL}} - (hc/\lambda)}{k_B T} \right] \quad (2.29)$$

Avec  $P_{\text{lower}}$  et  $P_{\text{upper}}$  sont des fonctions de partition des niveaux inférieur et supérieur, respectivement.  $E_{\text{UL}}$  est l'énergie libre nécessaire pour exciter un ion lanthanide trivalent de son état fondamental à un état excité à température  $T$ . Les constantes utilisées ici sont :  $hc = 1 \times 10^7 \text{ nm cm}^{-1}$ , et  $kT = 208 \text{ cm}^{-1}$  à la température ambiante. Pour plus de détail voir la référence [27].

##### ● Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

Cette méthode combine les résultats obtenus par l'analyse de Judd-Ofelt (rapport de branchement  $\beta$  et La durée de vie radiative  $\tau_{\text{rad}}$  avec le spectre de fluorescence  $I(\lambda)$  pour déterminer la section efficace d'émission stimulée  $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$  d'une transition donnée. La relation permet de calculer  $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$  à partir du spectre de fluorescence est [28] :

$$\sigma_{\text{em}} = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{\text{rad}}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (2.30)$$

Où

$I(\lambda)$  est l'intensité du spectre de fluorescence corrigée.

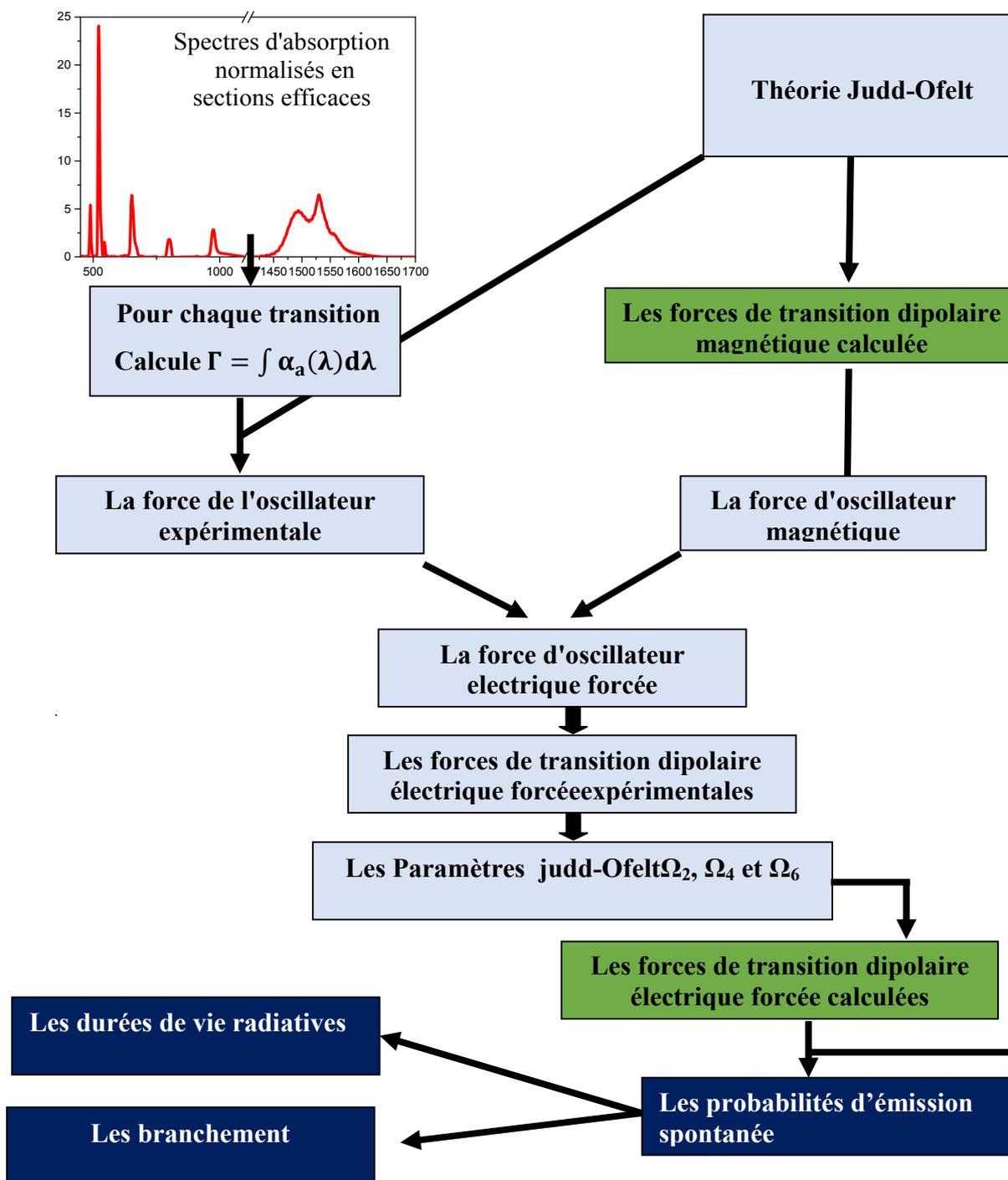


Figure 2.6 : Les principales étapes de théorie Judd-Ofelt pour le calcul des paramètres radiatives.

### 2.4.2 Les transitions non radiatives :

Un ion de lanthanide trivalent se trouvant dans un état excité peut se désexciter en donnant une transition radiative (comme vu précédemment) ou en donnant une transition non radiative que l'en va décrire dans ce qui suit.

La probabilité de désexcitation totale  $W_T$  (en  $s^{-1}$ ) d'un ion de lanthanide de l'état  $J'$  à l'état  $J$  est donnée par la somme des probabilités de transition radiative  $A_{J'J}$  et non radiative  $W_{nr}$  :

$$W_t = A_{J'J} + W_{nr} = \frac{1}{\tau_{mes}} \quad (2.31)$$

Avec  $\tau_{mes}$  (s) représentant la durée de vie expérimentale de l'état excité.

Le rendement quantique  $\eta$  du niveau émetteur se définit quant à lui comme étant le rapport entre la probabilité de désexcitation radiative de ce niveau et la probabilité de désexcitation totale ou défini comme étant le rapport entre la durée de vie expérimentale de ce niveau et la durée de vie radiative :

$$\eta = \frac{A_{J'J}}{W_t} = \frac{\tau_{mes}}{\tau_r} \quad (2.32)$$

Les transitions non radiatives peuvent être divisées en deux catégories :

- La relaxation multiphonon.
- Les transferts d'énergie.

#### 2.4.2.1 La relaxation multiphonon :

La relaxation multiphonon correspond à une désexcitation non radiative d'un niveau excité au niveau le plus proche. L'énergie de cette transition est alors absorbée par les vibrations des liaisons entre les atomes présents dans la matrice hôte. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte. La probabilité de relaxation multiphonon est définie de la façon suivante [13].

$$W_{MP}(T, \Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \left[ \frac{\frac{\hbar \omega}{e k T}}{\frac{\hbar \omega}{e k T} - 1} \right]^p \quad (2.33)$$

Avec  $\Delta E$  est l'écart d'énergie entre les niveaux concernés.

$C$  ( $s^{-1}$ ) et  $\alpha$  (cm) sont deux constantes positives caractéristiques de la matrice hôte et indépendantes de l'ion terre rare considéré ainsi que des niveaux électroniques mis en jeu.

$P$  est le nombre de phonons émis.

$\hbar\omega$  est l'énergie maximale des phonons du matériau considéré.

Dans les matrices hôte à faible énergie de phonon, le rendement quantique des transitions optiques est haut. C'est pourquoi les verres d'antimoine avec une énergie de phonon à  $600\text{ cm}^{-1}$  sont de bons candidats pour des transitions optiques aux grandes longueurs d'onde, telle que l'émission dans l'infrarouge autour  $1,53\mu\text{m}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  [29].

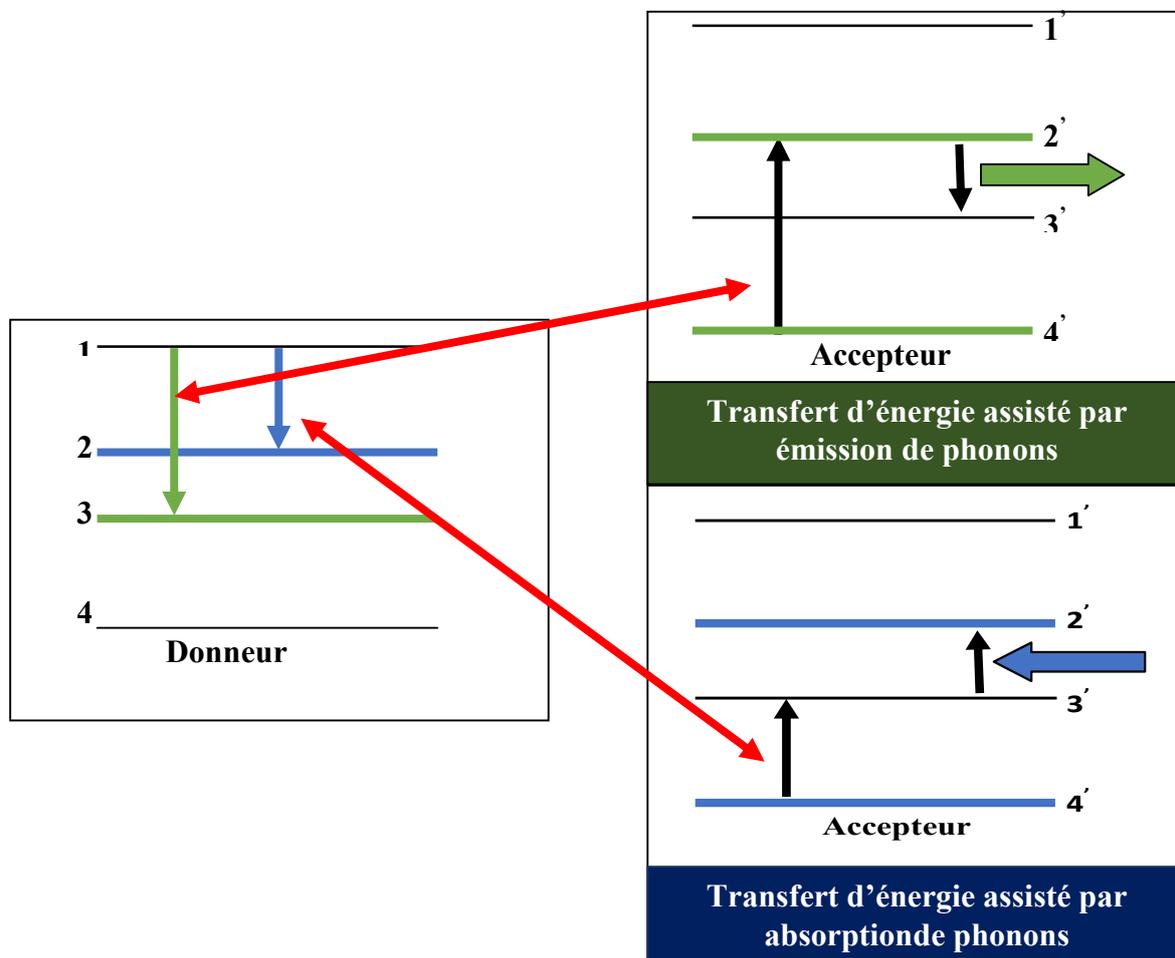


Figure 2.7 : Transferts d'énergie assistés par phonons.

### 2.4.2.2 Les transferts d'énergie :

#### 2.4.2.2.1 Transfert non résonant :

Le transfert non résonnant est aussi appelée transfert d'énergie assistés par phonons. Dans ce type de transfert, les énergies des niveaux impliqués ne sont pas identiques. Le transfert doit donc être assisté par l'émission ou l'absorption d'un phonon (Figure 2.7). L'ion donneur va relaxer vers un niveau inférieur. L'énergie absorbée par l'ion accepteur sera différente de celle émise par l'ion donneur. Cette différence sera alors compensée par l'émission ou l'absorption d'un phonon [14].

#### 2.4.2.2.2 La migration d'énergie :

C'est un transfert résonnant non radiatif et est d'autant plus efficace que la concentration en ions lanthanide trivalent est grande, c'est-à-dire que les distances entre ions TR sont courtes. Dans ce cas, on considère que les deux ions proches voisins présentent des niveaux d'énergie identiques. Si l'ion accepteur A est à l'état fondamental, l'ion donneur D, en se relaxant, passe à l'état fondamental et l'ion accepteur devient excité. Cette énergie peut être transférée de proche en proche entre ions de lanthanide trivalent, on parle alors de migration (Figure 2.8). Cette migration se terminant par un transfert d'énergie vers un ion accepteur A ou un piège (donc la probabilité d'extinction de luminescence). Ce piège peut être une impureté ou un défaut dans le matériau [30, 31].

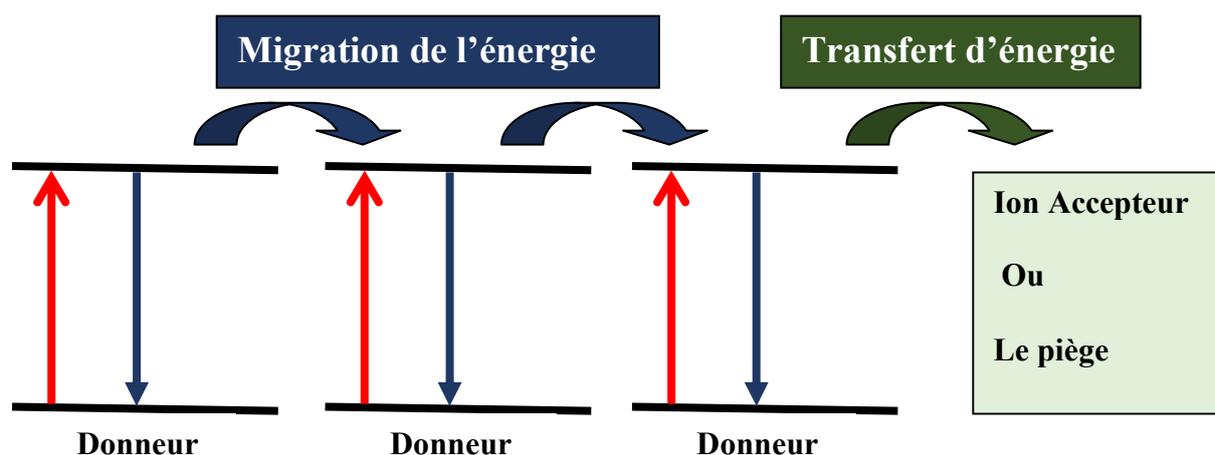


Figure 2.8 : Transfert résonnant non radiative (La migration d'énergie).

### 2.4.2.2.3 Transfert d'énergie par Up-conversion :

Ce transfert d'énergie par Up-conversion est caractérisé par un photon émettant une longueur d'onde inférieure à la longueur d'onde du photon incident. Ce mécanisme se fait de deux manières :

#### a) Absorption dans l'état excité (AEE):

Absorption dans l'état excité ((AEE) est une absorption de deux photons par un seul ion, proposée par Bloembergen. Dans ce cas, un premier photon d'énergie  $h\nu_1$  sert à atteindre le premier état excité  $E_A^*$ , puis un second photon d'énergie différente  $h\nu_2$  fait passer l'ion de lanthanide trivalent de l'état  $E_A^*$  vers l'état  $E_A^{**}$  avec une émission qui aura lieu à partir de ce niveau vers le fondamental avec une énergie  $h\nu_f$  supérieure à  $h\nu_1$  et  $h\nu_2$ .

#### b) d'Addition de Photon par Transfert d'Énergie (APTE) :

Ce processus est mis en évidence par F. Auzel en 1966. Ce processus intervient lorsque les deux ions sont dans un état excité. L'ion donneur va se désexciter et générer un photon qui va être absorbé par l'ion accepteur. Celui-ci va passer d'un état excité  $B^*$  à un état excité  $B^{**}$  (Figure 2.9) avant de se désexciter en émettant un photon à une longueur d'onde plus courte que celle du pompage optique [32.33].

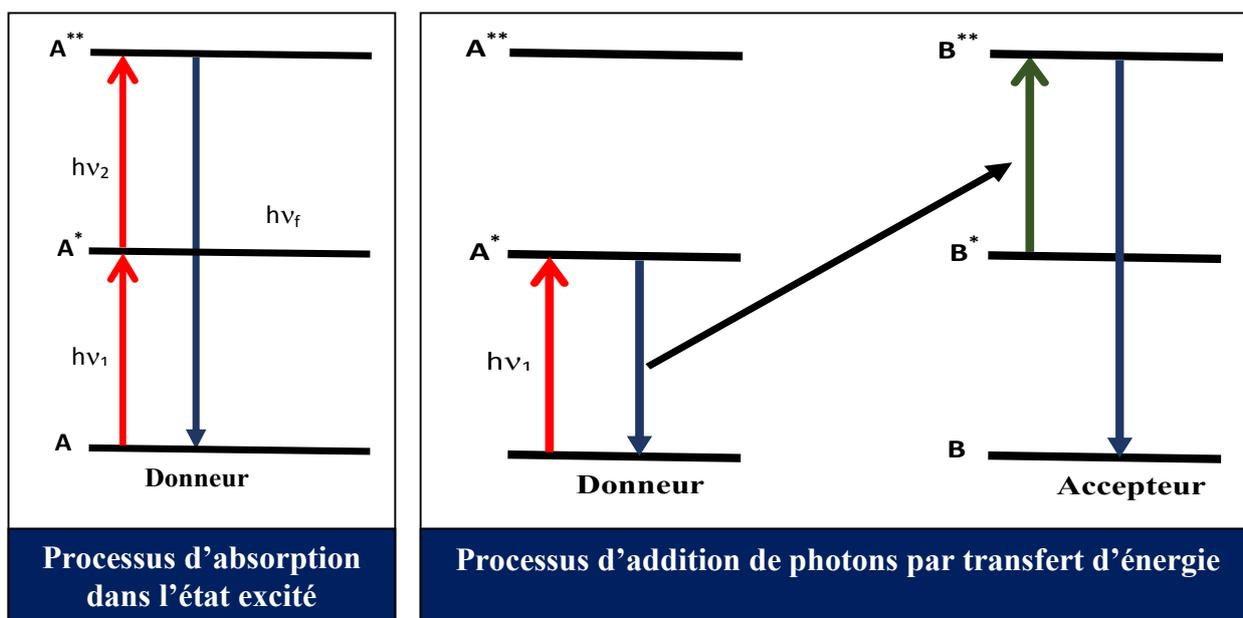


Figure 2.9 : Le principe de l'up-conversion.

**2.5 Bibliographies :**

- [1] J. Le Person, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2004.
- [2] H. Tregouët, Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [3] M. El Jouad, Thèse doctorat, Université Angers, 2010.
- [4] O. Bentouila, Thèse doctorat, Université Ouargla, 2017.
- [5] I. Chaki, Thèse doctorat, Université Mohammed, 2016.
- [6] Y. Jestin, Thèse doctorat, Université Maine, 2002.
- [7] O. Maalej, Thèse doctorat, Université du Marie, 2015.
- [8] A. Najar, L. Haji, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2007.
- [9] G. Liu, B. Jacquier, Springer Berlin Heidelberg New York. ISBN 3-540-23886-7.
- [10] K. Ouannes, Thèse doctorat, Université Biskra, 2015.
- [11] M. Hamzaoui, Thèse doctorat, Université Biskra, 2012.
- [12] V. Petit, Thèse doctorat, Université Caen/Basse-Normandie, 2006.
- [13] O. Peron, Thèse doctorat, Université du Marie, 2007.
- [14] G. Alombert-Goget, Thèse doctorat, Université Angers, 2007.
- [15] R. Salhi, Thèse doctorat, Université Grenoble, 2011.
- [16] E. B. Dunina, A. A. Kornienko, *J. Optics and Spectroscopy*. 116 (2014) 763–769.
- [17] R. Fartas, Thèse doctorat, Université Annaba, 2014.
- [18] C. Li, Y. , et al, *J. Liu, J. Materials Sciences and Application*. 2 (2011) 1161-1165.
- [19] A. Laouamri-Cheddadi, Thèse doctorat, Université Annaba, 2014.
- [20] H. Haquin, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2003.
- [21] B. Wei, Z. , et al, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 2792–2796.
- [22] A. Lira C, I. Camarillo, E. Camarillo, F. Ramos, M. Flores, U. Caldiño, *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 5925–5936.
- [23] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chero. Phys.* 21, 637 (1953).
- [24] D K. Sardar, J B. Gruber, Bzandi, J. Andrew Hutchinson and C. Ward Trussell, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 2041-2046.
- [25] X. Xu, G., et al, *J. Crystal Growth*. 310 (2008) 156–159.
- [26] Y. Benmadani, A. Kermaoui, M. Chalal, W. Khemici, A. Kellou , F. Pelle, j . *Optical Materials*. 35 (2013) 2234–2240.
- [27] C. Huang, L. McCaughan, D. M. Gill, *J. Lightwave Technology*. 12(1994) 803-809.

- [28] Y. Qiana, R. Wanga, C. Xua, W. Xub, X. Wua, C. Yanga, J. Alloys and Compounds. 527 (2012) 152– 156.
- [29] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, M. Baazouzi, M.T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, J. Alloys and Compounds. 615 (2014) 712–718.
- [30] S. Jellab, Thèse doctorat, Université Annaba, 2014.
- [31] L.Petit, Thèse doctorat, Université Bordeaux, 2002.
- [32] R. chahal, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2015.
- [33] B. Dieudonné, Thèse doctorat, Université Maine, 2012.

## Chapitre 3 :

# Etudes spectroscopiques et optiques des verres $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{PbO}$ dopés 0.25% $\text{Er}^{3+}$

### 3.1 Introduction :

Les verres dopés  $\text{Er}^{3+}$  sont très importants en raison de la possibilité de leur application dans les domaines des dispositifs optoélectroniques et optiques, tels que les lasers, les fibres optiques et les cellules solaires [1.2]. Les verres à oxydes de métaux lourds (HMOG) ont été largement étudiés comme matériaux hôtes de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  ces dernières années, car ils possèdent une faible énergie de phonon [3]. Parmi eux, les verres à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  qui se caractérisent par une préparation de verre plus facile, une grande fenêtre de transparence, une faible énergie de phonon ( $605 \text{ cm}^{-1}$ ), une meilleure stabilité thermique, un indice de réfraction élevé ( $n = 2$ ) et une meilleure durabilité chimique que les verres fluorés ou tellurites [4.5.6]. Des études précédentes sur ces verres ont été faites en utilisant les compositions vitreuses  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-10\text{ZnO}-x\text{Er}_2\text{O}_3$  et  $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3-(19-x)\text{Na}_2\text{O}-1\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$ . Ces études montrent que ces verres présentent des courbes de gain très plates dans la bande C, qui est une particularité très intéressante pour les applications de multiplexage en longueur d'onde (WDM)[7.8].

Nous allons présenter, dans ce chapitre, les caractérisations optiques et spectroscopiques de nouveaux verres dans les compositions  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{PbO}-0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $x=10,20$  et  $30$ ), noté SN1PE0.25, SN2PE0.25 et SN3PE0.25 respectivement.

Les spectres de transmission des verres sont mesurés et la bande interdite optique et l'indice de réfraction ont été déterminés. A partir des courbes d'absorption optique, les sections efficaces d'absorption ( $\sigma_a$ ) et les forces d'oscillateur expérimentales des transitions de l'état fondamental aux niveaux excités ont été calculées. La théorie de Judd-Ofelt (J-O) est utilisée ici pour déterminer les paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$  ( $t=2,4$  ou  $6$ ), les probabilités de transition radiative, les rapports de branchement et les durées de vie radiatives. Les déclins de fluorescence des verres ont été enregistrés et la durée de vie expérimentale a été calculée. La photoluminescence en infrarouge et en visible a été étudiée pour les verres SNxPE0.25, la section efficace d'émission a été estimée par les deux méthodes de McCumber et de Fuchtbauer-Ladenburg et les paramètres laser ont été déterminés tels que la largeur à mi-hauteur maximale (FWHM), le gain optique ( $\sigma_{em} \times \tau$ ) et gain de la largeur de bande ( $\sigma_e \times$  FWHM).

### 3.2 Transmission dans le domaine de l'infrarouge :

Pour obtenir de bons résultats dans l'étude spectroscopique, il est nécessaire de connaître la concentration de groupes hydroxyle OH<sup>-</sup> dans les verres dopée Er<sup>3+</sup>. Car l'augmentation de la concentration en ion OH<sup>-</sup> dans l'échantillon diminue le rendement quantique et accentue les pertes non radiatives entre les niveaux excités et le niveau fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> et surtout entre les niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et le niveau fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>.

À partir des courbes de la transmission infrarouge, le coefficient d'absorption de la bande vibrationnelle de groupe OH<sup>-</sup> au alentour de (3000-3500) cm<sup>-1</sup> peut être calculée en utilisant l'équation suivante [3] :

$$\alpha_{OH} = \log(T_0/T_D) / d \quad (3.1)$$

Avec :

$T_0$  est la valeur de la transmission la plus élevée à  $\sim 4000$  cm<sup>-1</sup>.

$T_D$  est la transmission de verre à  $\sim 3200$  cm<sup>-1</sup>.

$d$  est l'épaisseur de l'échantillon en cm.

Nous avons utilisé l'équation suivante pour calculer la teneur des groupes OH dans les matériaux [9] :

$$\text{La teneur OH (en ppm)} = 30 \times \alpha_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1}) \quad (3.2)$$

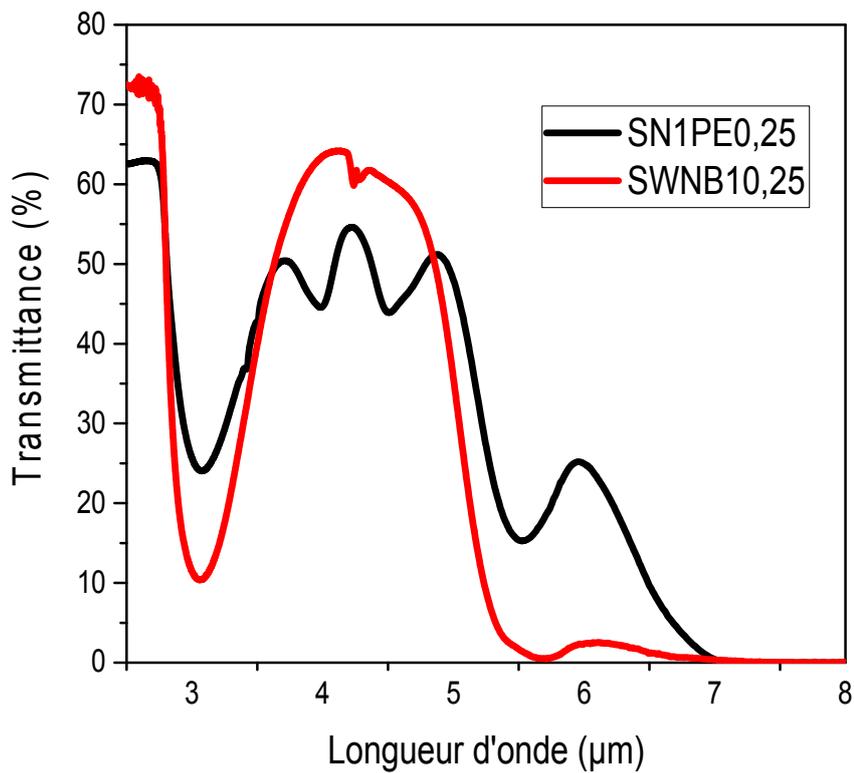
Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en mode transmission à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum Two entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> (2,5 et 25 μm) sur l'échantillon SN1PE0.25 taillé à des faces parallèles de 1.7 d'épaisseur. A titre de comparaison, le spectre de transmission infrarouge de notre verre et le verre SWNB10.25 contenant WO<sub>3</sub> et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[8] sont illustrés dans la Figure 3.1. Ce dernier verre des taux de OH plus élevé alors que la coupure multiphonon est située aux alentours de 1450cm<sup>-1</sup> (7,15 μm) pour les deux verres. Cette limite est principalement due à la vibration Sb-O [10]. Notre verre SN1PE0.25 montre cinq bandes d'absorption, la première bande qui se localise à 3238 cm<sup>-1</sup>(3.064 μm), est due à la présence de groupement hydroxyles OH<sup>-</sup>, indiquant une présence des molécules d'eau dans nos verres. Les deux bandes plus faible située à 2850 cm<sup>-1</sup> (3,48 μm) et 2960 cm<sup>-1</sup> (3.42 μm) correspond à la vibration B-O due a un taux minimes de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduit dans le verre et originaire des creusets de type pyrex. Les deux bandes localisées à 2550 cm<sup>-1</sup> (3,99 μm) et 2200 cm<sup>-1</sup> (4.5 μm) sont dus aux groupes O-H liés par des liaisons hydrogène [3]. Enfin, la dernière bande localisée à 1783 cm<sup>-1</sup> (5.6 μm) correspond à la première harmonique de la vibration Si-O, car la synthèse de ces verres a été réalisée dans un creuset en pyrex qui a contamine le bain fondu [11].

Pour un verre SNWB10.25, on peut observer trois bandes vibration. À 3260 cm<sup>-1</sup>(3 μm) (~3300 cm<sup>-1</sup>) on observe la bande extrinsèque de vibration des groupements OH<sup>-</sup>. La deuxième bande localisée à 2300 cm<sup>-1</sup> (4.34 μm) est liée au CO<sub>2</sub> piégé dans le verre. La dernier band correspond à la première harmonique de la vibration Si-O car la synthèse de ce verre a été réalisée dans un creuset en silice, qui a contamine le bain fondu [12].

Le coefficient d'absorption  $\alpha_{\text{OH}}$  et la concentration OH<sup>-</sup> dans le verre SN1PE0.25 dopé 0.25% Er<sup>3+</sup> et d'autres verres d'antimoine rapportés dans la littérature sont listés dans le Tableau 3.1. Ce Tableau montre que la concentration des OH<sup>-</sup> dans le verre SN1PE0.25 contient le taux le moins élevé attractif pour les études spectroscopiques.

**Tableau 3.1** : Le coefficient d'absorption  $\alpha_{OH}$  et la concentration OH dans le verre SN1PE0.25 dopé Er<sup>3+</sup> et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

Le verre	$\alpha_{OH}(cm^{-1})$	$N_{OH} (10^{19} ions/cm^3)$	Références
<b>SN1PE0.25</b>	2.49	74.7	Ce travail
<b>SWNB10.25</b>	3.62	108.6	[12]
<b>KBS non dopé</b>	4.16	125	[3]

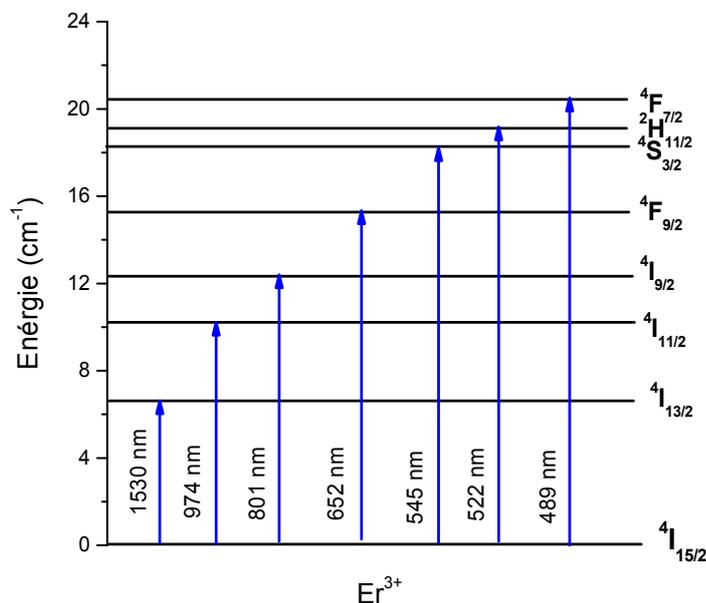


**Figure 3.1** : Spectre de transmission infrarouge des verres SWNB10.25 et SN1PE0.25.

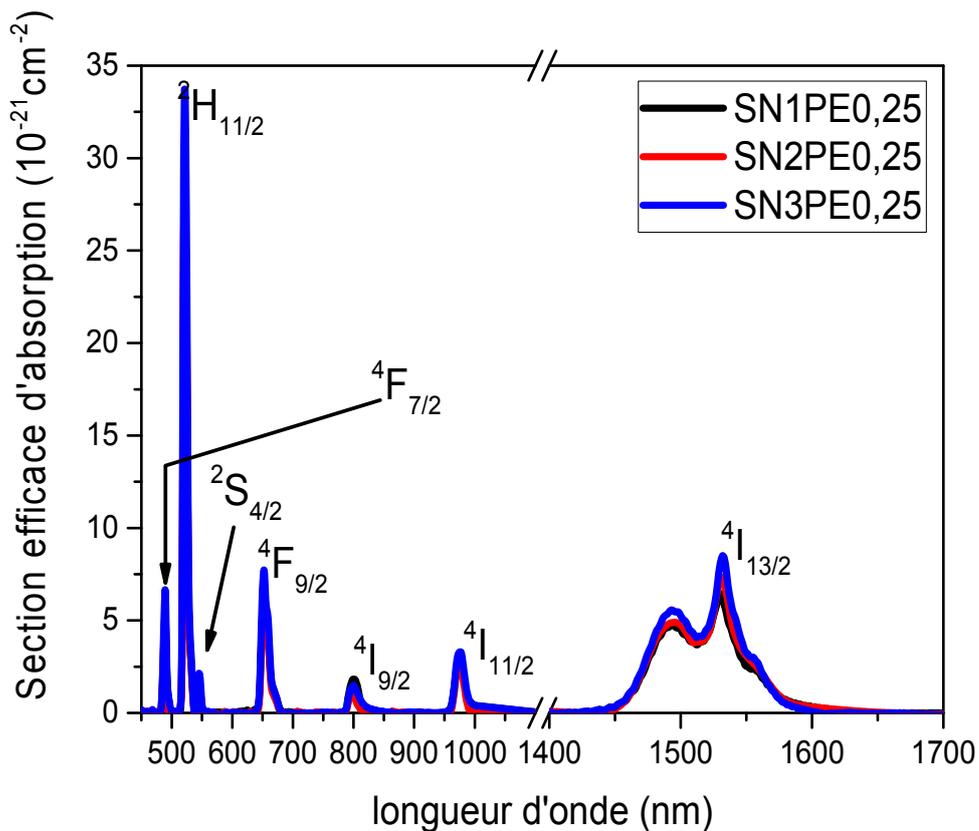
### 3.3 Spectre d'absorption et analyse de Judd-Ofelt :

#### 3.3.1 Spectre d'absorption :

Le spectre d'absorption optique du verre est enregistré en utilisant un spectromètre Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR. Cet appareil permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 175 nm (ultraviolet) jusqu'à 3300 nm (proche infrarouge). La concentration des ions Er<sup>3+</sup> étant connue, il est alors possible de calibrer les spectres d'absorption en sections efficaces. La Figure 3.2 représente la position des niveaux d'énergie de l'ion Er<sup>3+</sup> dans le verre 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-30PbO ainsi que les longueurs d'onde des transitions optiques entre les différents niveaux. La Figure 3.3 présente les spectres des sections efficaces d'absorption. Chaque spectre présente sept pics nets à 1532, 976, 799, 652, 544,521 et 489 nm correspondant aux transitions électroniques de l'ion Er<sup>3+</sup> de son état fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> aux différents états excités <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, respectivement et ces transitions sont marquées dans la Figure 3.3. Il faut noter que la section efficace d'absorption augmente avec le taux de PbO traduisant une augmentation de la probabilité de transition en présence de fortes teneurs en PbO.



**Figure 3.2 :** Position des niveaux d'énergie de l'ion Er<sup>3+</sup> dans le verre SN1PE0.25.



**Figure 3.3** : Section efficace d'absorption des verres dopée à l'erbium (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO.

### 3.3.2 Détermination du band gap optique et l'indice de réfraction :

#### 3.3.2.1 Détermination du band gap optique :

La relation entre les coefficients d'absorption et l'énergie des photons ( $h\nu$ ) a été proposée par Mott et Davis pour calculer les transitions directes et indirectes dans la bande interdite.

$$\alpha(\nu) = \frac{B (h\nu - E_{opt})^r}{h\nu} \quad (3.3)$$

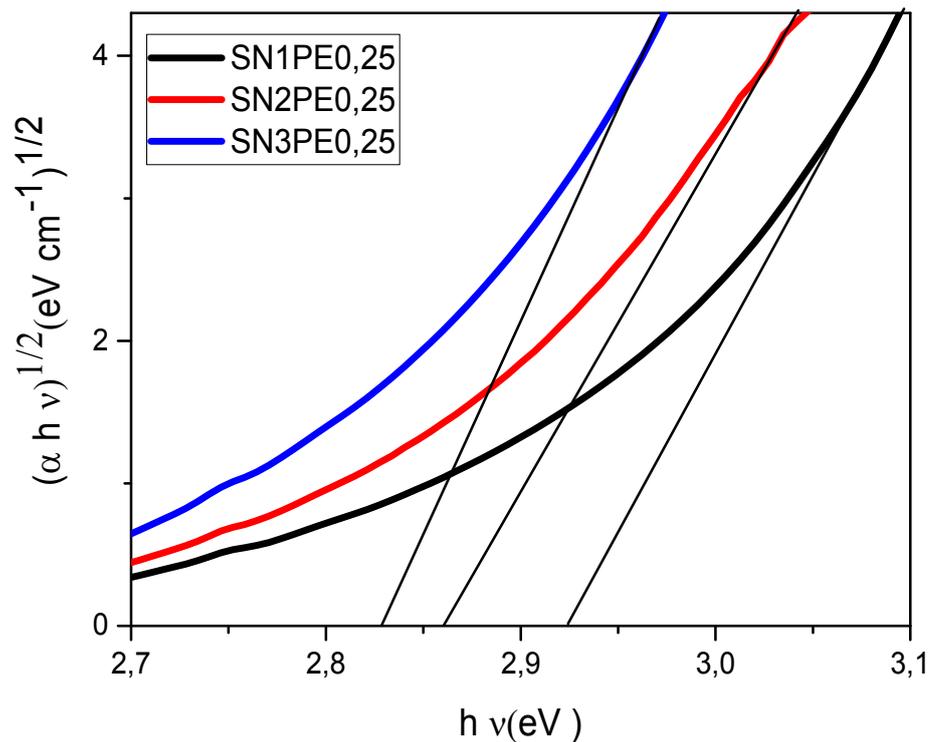
Où :

B est une constante qui dépend de la probabilité de transition.

$\nu$  est la fréquence angulaire du photon incident.

$E_{opt}$  est le gap optique et r un exposant qui caractérise le processus de transition.

En général, pour les verres  $r$  est égal à 2, ce qui correspond à des transitions permises indirectes [13,14]. Les courbes de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  pour les verres étudiés sont illustrées dans la Figure 3.4. Les valeurs de l'énergie du band gap optique  $E_{opt}$  ont été obtenues par une extrapolation des lignes droites des courbes représentant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$ . Les valeurs de l'énergie du gap optique  $E_{opt}$  des verres SN<sub>x</sub>PE0.25 sont récapitulées dans le Tableau 3.2. D'après ce Tableau, nous constatons que l'énergie du gap optique diminue avec l'augmentation de la teneur en PbO. La bande interdite optique dépend des changements de la structure du verre après l'ajout du PbO. Le nombre augmentant d'oxygène non pontant est l'un des principaux facteurs qui ont contribué à la diminution des valeurs de la bande interdite [14.15]. En effet, les oxygènes non pontant sont plus exposés aux radiations lumineuses ce qui engendre une absorption du rayonnement et limite du spectre est repoussé vers les grandes longueurs d'onde.



**Figure 3.4 :** Courbes  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  pour les verres (90-x-0.25)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Donnant accès aux valeurs du gap optique par la méthode de Tauc

### 3.3.2.2 Détermination de l'indice de réfraction :

La valeur de l'indice de réfraction pour les échantillons utilisés dans ce travail est calculée à l'aide de l'équation suivante et présentée dans le Tableau 3.2 [16].

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = 1 - \sqrt{\frac{E_{\text{opt}}}{20}} \quad (3.4)$$

Avec  $E_{\text{opt}}$  est l'énergie du band gap optique.

**Tableau 3.2** : Valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction des échantillons vitreux SNxPE0.25.

Le verre	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	N (10 <sup>19</sup> ions cm <sup>-3</sup> )	$E_{\text{opt}}$ (eV)	(n)
SN1PE0.25	5.15	5.92	2.92	2.058
SN2PE0.25	5.28	6.23	2.86	2.070
SN3PE0.25	5.45	6.61	2.83	2.077

À partir du Tableau 3.2, nous remarquons que l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de la teneur en PbO. L'augmentation de l'indice de réfraction est due essentiellement à la présence des ions de plomb de tailles très grandes et très polarisable ainsi que l'incorporation du modificateur contribue aussi à l'augmentation du nombre d'oxygène non pontant très polarisables [19].

### 3.3.3 Les paramètres de Judd-Ofelt :

La théorie de Judd-Ofelt est largement utilisée pour analyser les spectres d'absorption. Nous avons calculé les coefficients d'absorption intégrées  $\Gamma = \int \alpha_a(\lambda) d\lambda$  pour chaque transition considérée de l'ion Er<sup>3+</sup> et les forces de l'oscillateur expérimentales correspondant aux sept transitions (chapitre 2, équations 2.17).

Les forces de l'oscillateur électrique expérimentale  $F_{ed}^{exp}$ , les forces de l'oscillateur électrique calculées  $F_{ed}^{cal}$  correspondant aux sept transitions et la force de l'oscillateur magnétique  $F_{md}^{cal}$  de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ont été calculées à partir de l'équation (2.20), (2.23) et (2.18) respectivement.

Les forces de transition dipolaire électrique expérimentales  $S_{ed}^{exp}$ , les forces de transition dipolaire électrique calculées  $S_{ed}^{cal}$  correspondant aux sept transitions et la force de transition dipolaire magnétique  $S_{md}^{cal}$  de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ont été comptées à partir de l'équation (2.21), (2.22) et (2.19) respectivement.

Les valeurs trouvées sont regroupées dans le Tableau 3.3, Tableau 3.4 et Tableau 3.5 pour les verres SN1PE0.25, SN2PE0.25, et SN3PE0.25 respectivement.

**Tableau 3.3 :** Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SN1PE0.25.

Transition ${}^4I_{15/2}$			Forces de transition dipolaire ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )			Forces d'oscillateur ( $10^{-6} \text{cm}^2$ )		
	$\lambda (nm)$	$\Gamma (\text{cm}^{-1} \text{nm})$	$S_{ed}^{exp}$	$S_{ed}^{cal}$	$S_{md}^{cal}$	$F_{ed}^{exp}$	$F_{ed}^{cal}$	$F_{md}^{cal}$
${}^4I_{13/2}$	1530	25	1.49	1.44	0,71	1.38	1.34	0.65
${}^4I_{11/2}$	974	3.72	0.51	0.44	0	0.75	0.63	0
${}^4I_{9/2}$	801	1.83	0.30	0.27	0	0.54	0.47	0
${}^4F_{9/2}$	652	5.94	1.22	1.18	0	2.66	2.59	0
${}^4S_{3/2}$	545	0.94	0.23	0.18	0	0.60	0.48	0
${}^2H_{11/2}$	522	12.20	3.13	3.13	0	8.53	8.54	0
${}^4F_{7/2}$	489	2.01	0.55	0.74	0	1.60	2.17	0

**Tableau 3.4 :** Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SN2PE0.25.

Transition ${}^4I_{15/2}$			Forces de transition dipolaire ( $10^{20} \text{cm}^2$ )			Forces d'oscillateur ( $10^{-6} \text{cm}^2$ )		
	$\lambda (nm)$	$\Gamma(\text{cm}^{-1} \text{nm})$	$S_{ed}^{\text{exp}}$	$S_{ed}^{\text{cal}}$	$S_{md}^{\text{cal}}$	$F_{ed}^{\text{exp}}$	$F_{ed}^{\text{cal}}$	$F_{md}^{\text{cal}}$
${}^4I_{13/2}$	1532	28	1.60	1.46	0.71	1.51	1.37	0.65
${}^4I_{11/2}$	976	2.79	0.36	0.46	0	0.53	0.68	0
${}^4I_{9/2}$	799	0.97	0.15	0.22	0	0.27	0.40	0
${}^4F_{9/2}$	652	5.84	1.13	1.06	0	2.49	2.33	0
${}^4S_{3/2}$	545	0.58	0.13	0.19	0	0.35	0.50	0
${}^2H_{11/2}$	521	14.63	3.53	3.53	0	9.72	9.72	0
${}^4F_{7/2}$	489	1.70	0.44	0.72	0	1.29	2.13	0

**Tableau 3.5 :** Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SN3P0.25.

Transition ${}^4I_{15/2}$			Forces de transition dipolaire ( $10^{20} \text{cm}^2$ )			Forces d'oscillateur ( $10^{-6} \text{cm}^2$ )		
	$\lambda (nm)$	$\Gamma(\text{cm}^{-1} \text{nm})$	$S_{ed}^{\text{exp}}$	$S_{ed}^{\text{cal}}$	$S_{md}^{\text{cal}}$	$F_{ed}^{\text{exp}}$	$F_{ed}^{\text{cal}}$	$F_{md}^{\text{cal}}$
${}^4I_{13/2}$	1532	32	1.76	1.67	0.71	1.67	1.58	0.66
${}^4I_{11/2}$	976	4.40	0.53	0.51	0	0.79	0.76	0
${}^4I_{9/2}$	799	2.43	0.36	0.29	0	0.65	0.52	0
${}^4F_{9/2}$	652	7.42	1.34	1.31	0	2.98	2.92	0
${}^4S_{3/2}$	545	0.92	0.20	0.21	0	0.53	0.57	0
${}^2H_{11/2}$	521	18.18	4.10	4.10	0	11.39	11.40	0
${}^4F_{7/2}$	489	2.49	0.60	0.84	0	1.78	2.50	0

**Tableau 3.6 :** Paramètres de Judd-Ofelt et le facteur de qualité spectroscopique pour les verres SNXP : 0.25Er<sup>3+</sup> comparée avec d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

Le verre	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	RMS	$\Omega_4/\Omega_6$	Références
	$(10^{-20} \text{ cm}^2)$					
<b>SN1PE0.25</b>	3.43	1.49	0,84	0.11	1.78	Ce travail
<b>SN2PE0.25</b>	4.13	1.23	0.87	0.17	1.42	Ce travail
<b>SN3PE0.25</b>	4.70	1.62	0.97	0.14	1.67	Ce travail
<b>SNZE0.25</b>	4.39	1.22	0.66	/	1.85	[7]
<b>SWNB0.25</b>	6.46	1.53	1.92	0.17	0.79	[8]
<b>ZBLAN</b>	2.91	1.78	1.00	/	1.78	[18]
<b>Silice</b>	4.23	1.04	0.61	/	1.70	[19]
<b>Phosphate</b>	3.91	1.97	2.57	/	0.76	[20]
<b>Tellurite</b>	4.76	1.06	0.89	0.17	0.83	[21]
<b>Germanium</b>	5.43	0.52	0.38	0.10	0.73	[22]

Les paramètres de J-O et le facteur de qualité de l'ajustement calculés pour les verres étudiés est comparés à d'autres verres qui tous rassemblé dans le Tableau 3.6. À partir du Tableau 3.6, les valeurs de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  montrent un maximum à X = 30 % mol PbO. Ceci est à cause du la section efficace d'absorption élevé. La valeur de  $\Omega_2$  pour le verre SN3PE0.25 est plus grande que les verres ZBLAN et phosphate et inférieurs par rapport les verres SWNB0.25 et germanium, mais presque du même ordre que les verres de tellure et SNZE0.25. Ceci indique que les ions Er<sup>3+</sup> dans le verre SN3PE0.25 présentent une plus faible covalence du ligand-ion et une plus grande symétrie par rapport aux verres germanium et SWNB0.25 et une covalence plus élevée du ligand-ion et une symétrie inférieure par rapport aux verres ZBLAN et phosphate. Ce comportement a été observé pour tous les verres oxydes lorsqu'elles sont comparées aux ZBLAN. Alors que les valeurs de  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  sont plus petites que les valeurs de  $\Omega_2$  et peuvent être dues à la rigidité des verres étudiés.

La petite valeur (RMS = 0.17 x 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) indiquent une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées des forces transitions dipolaires électriques.

Selon la théorie de Jacobs et Weber, l'intensité de l'émission d'erbium peut être caractérisée par les paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ . Le facteur de la qualité spectroscopique, défini comme  $\chi=(\Omega_4/\Omega_6)$ , en admettant que plus ce taux est petit, plus la transition laser est intense. Ce facteur est important pour mesurer l'efficacité laser d'un matériau. La valeur du facteur de la qualité spectroscopique pour nos verres (comme le verre SN3PE0.25) est plus petite que pour les verres ZBLAN, SNZE0.25 et la silice (voir Tableau 3.6) ce qui confirme l'efficacité laser de nos verres.

### 3.3.4 Paramètres radiatives :

Certaines propriétés radiatives importantes peuvent être calculées en utilisant les valeurs de paramètres d'intensité de Judd-Ofelt. La probabilité totale de transition spontanée, le temp de vie radiatif  $\tau_{rad}$  et le rapport de branchement  $\beta$  sont donnés par la relation (2.26), (2.27) et (2.28) respectivement détaillées dans le chapitre précédent. Les probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques et dipolaires magnétiques entre les niveaux, les durées de vie radiatives et les rapports de branchement sont reportées dans les Tableaux 3.7, 3.8 et 3.9 pour les verres SN1PE0.25, SN2PE0.25 et SN3PE0.25 respectivement.

Le rapport de branchement et la probabilité d'émission spontanée sont des paramètres critiques pour le concepteur laser car ils caractérisent la possibilité d'atteindre une émission stimulée à partir de n'importe quelle transition spécifique.

À partir des Tableaux 3.7, 3.8 et 3.9, nous remarquons que la valeur de probabilité d'émission spontanée de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  augmente avec l'augmentation de la teneur en PbO et cette valeur de probabilité d'émission spontanée est égale  $314.64 \text{ s}^{-1}$  pour le verre SN3PE0.2. Cette valeur est trouvée supérieure que celle d'autres verres d'oxydes (phosphate, tellurite et germanium) voir (Tableau 3.12) et elle permet de prévoir une émission infrarouge efficace à  $1.53 \mu\text{m}$ . De plus, le rapport de branchement de la transition à partir du niveau  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  et  $^4F_{9/2}$  au niveau du sol  $^4I_{15/2}$  sont 91,84%, 59,92% et 93,28%, ce qui signifie qu'il existe une efficacité quantique élevée en luminescence à une longueur d'onde de 521 nm, 545 nm et 652 nm.

**Tableau 3.7** : Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{\text{rad}}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{\text{rad}}$ ) le verre SN1P : 0.25 Er<sup>3+</sup>.

Transition	Énergie d'état (cm <sup>-1</sup> )	Probabilités radiative $A_r$		$\beta$ (%)	$\tau$ (ms)
		$A_{\text{ed}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{md}}(\text{s}^{-1})$		
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	6536	185.27	90.15	100.00	3.63
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	3600	32.03	23.23	18.17	3.29
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	10267	248.96	0	81.83	3.29
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	2150	1.39	4.47	1.41	2.41
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	5750	75.65	0	18.20	2.41
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	12484	334.06	0	80.39	2.41
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	2900	7.39	2.38	0.25	0.33
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	5050	110.71	30.83	3.68	0.33
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	8650	134.68	0	4.48	0.33
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	15337	2755.21	0	91.60	0.33
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	6100	120.86	0	4.31	0.36
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	8250	61.70	0	2.20	0.36
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	11850	777.90	0	27.73	0.36
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	18349	1844.45	0	65.76	0.36
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	4000	43.93	0.49	0.35	0.08
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	6900	185.16	0	1.49	0.08
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	9050	143.04	213.51	1.15	0.08
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	12650	232.65	140.40	1.87	0.08
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	19157	11825.89	0	95.13	0.08
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	5150	11.56	40.19	0.75	0.14
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	8050	233.85	28.41	3.37	0.14
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	10200	456.17	0	6.58	0.14
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	13800	1063.80	0	15.35	0.14
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	20450	5125.39	0	73.95	0.14

**Table 3.8** : Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) le verre SN2P : 0.25Er<sup>3+</sup>.

Transition	Énergie d'état (cm <sup>-1</sup> )	Probabilités radiative $A_r$		$\beta$ (%)	$\tau$ (ms)
		$A_{ed}(s^{-1})$	$A_{md}(s^{-1})$		
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6530	191.84	91.48	100.00	3.53
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3600	32.97	23.64	17.19	3.04
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10267	272.74	0	82.81	3.04
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2150	1.34	4.55	1.64	2.79
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5750	79.51	0	22.16	2.79
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12331	273.32	0	76.19	2.79
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2900	8.99	2.42	0.32	0.36
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5050	120.14	31.37	4.34	0.36
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8650	124.41	0	4.50	0.36
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15337	2513.23	0	90.84	0.36
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6100	118.46	0	4.01	0.34
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8250	63.95	0	2.17	0.34
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11850	821.55	0	27.83	0.34
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18349	1947.95	0	65.99	0.34
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	4000	53.66	0.50	0.38	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6900	213.90	0	1.50	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	9050	142.09	217.27	1.00	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12650	239.60	142.87	1.68	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19157	13613.65	0	95.45	0.07
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	5150	11.81	40.90	0.79	0.15
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8050	238.32	28.91	3.56	0.15
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10200	411.44	0	6.15	0.15
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	13800	896.11	0	13.40	0.15
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20449	5090.03	0	76.10	0.15

**Table 3.9** : Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{\text{rad}}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{\text{rad}}$ ) pour le verre SN3P : 0.25Er<sup>3+</sup>.

Transition	Énergie d'état (cm <sup>-1</sup> )	Probabilités radiative $A_r$		$\beta$ (%)	$\tau$ (ms)
		$A_{\text{ed}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{md}}(\text{s}^{-1})$		
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	6527	221.94	92.70	100.00	3.18
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	3600	38.65	23.99	16.82	2.69
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	10246	309.69	0	83.18	2.69
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	2150	1.64	4.61	1.31	2.10
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	5750	90.75	0	19.05	2.10
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	12500	379.33	0	79.64	2.10
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	2900	10.42	2.46	0.30	0.29
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	5050	137.36	31.83	3.95	0.29
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	8650	158.13	0	4.54	0.29
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	15337	3175.45	0	91.21	0.29
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	6100	142.05	0	4.22	0.30
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	8250	73.69	0	2.19	0.30
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	11850	934.22	0	27.76	0.30
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	18349	2214.97	0	65.83	0.30
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	4000	62.29	0.50	0.37	0.06
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	6900	249.37	0	1.48	0.06
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	9050	176.83	220.43	1.05	0.06
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	12650	291.54	144.95	1.73	0.06
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	19157	16109.74	0	95.38	0.06
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	5150	14.51	41.50	0.69	0.12
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	8050	281.82	29.33	3.47	0.12
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	10200	525.83	0	6.48	0.12
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	13800	1200.92	0	14.81	0.12
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	20450	6046.66	0	74.55	0.12

### 3.4 Déclin de fluorescence :

La Figure 3.5 illustre la courbe du déclin de fluorescence pour la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  des verres SNxP dopé 0.25% Er<sup>3+</sup>. Les courbes ne sont pas des exponentielles simples en raison de l'intervention de divers mécanismes comme les transferts d'énergie. Les durées de vie peuvent être judicieusement calculées en utilisant l'expression :

$$\tau = \frac{\int I(t)t dt}{\int I(t)dt} \quad (3.5)$$

Où I (t) est la courbe de déclin de fluorescence.

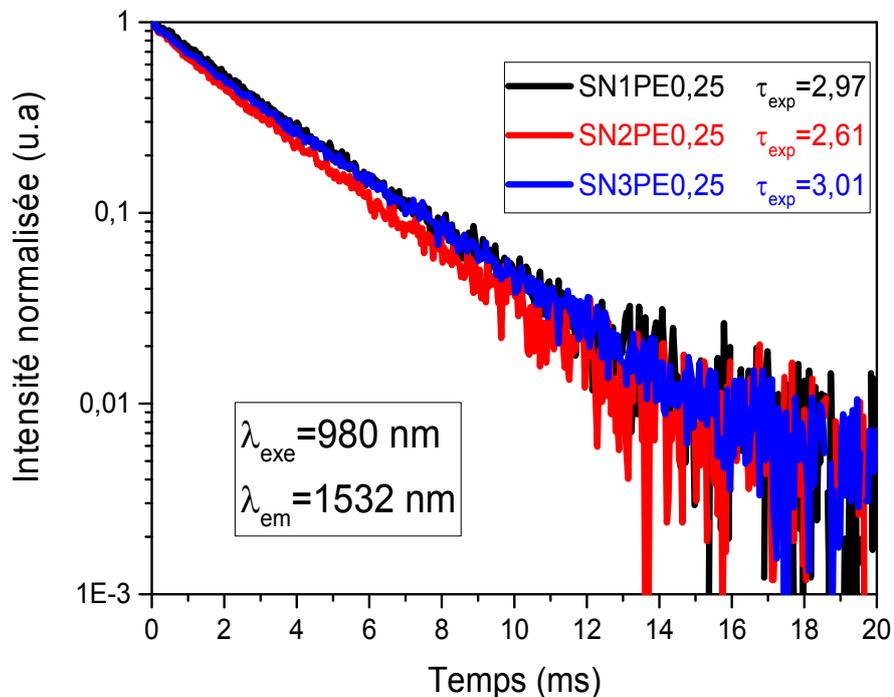
Les valeurs de la durée de vie expérimentale sont de 3.12 ms, 2.82 ms et 3.21 ms pour les verres SN1PE0.25, SN2PE0.25 et SN3PE0.25 respectivement. De plus, ces résultats sont comparés avec ceux d'autres matériaux laser et ce comme il est indiqué dans le Tableau 3.10, qui est plus long que celui du verre SWNB0.25 mais inférieur aux autres verres. Les durées de vie radiatives et expérimentales ont été utilisées pour calculer l'efficacité quantique du verre ( $\eta = \tau_{\text{meas}} / \tau$ ) et les valeurs trouvées sont regroupées dans le Tableau 3.10.

**Table 3.10 :** Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ), durée de vie expérimentale ( $\tau_{\text{exp}}$ ) et rendement quantique ( $\eta$ ) des verres étudiés et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

Echantillon	Durée de vie (ms)		Rendement quantique (%)	Référence
	Radiative	Expérimentale		
SN1PE0.25	3.63	2.97	81.18	Ce travail
SN2PE0.25	3.53	2.61	73.94	Ce travail
SN3PE0.25	3.18	3.01	94.65	Ce travail
SNZE0.25	4.91	3.35	68.22	[7]
SWNB0.25	2.94	2.67	90.81	[8]
ZBLAN	9.52	8.69	91	[18]
Phosphate	7.53	3.95	52	[20]
Tellurite	4.79	3.46	72	[21]
Germanium	9.70	7.62	79	[22]

Les conclusions du Tableau 3.10 sont les suivantes :

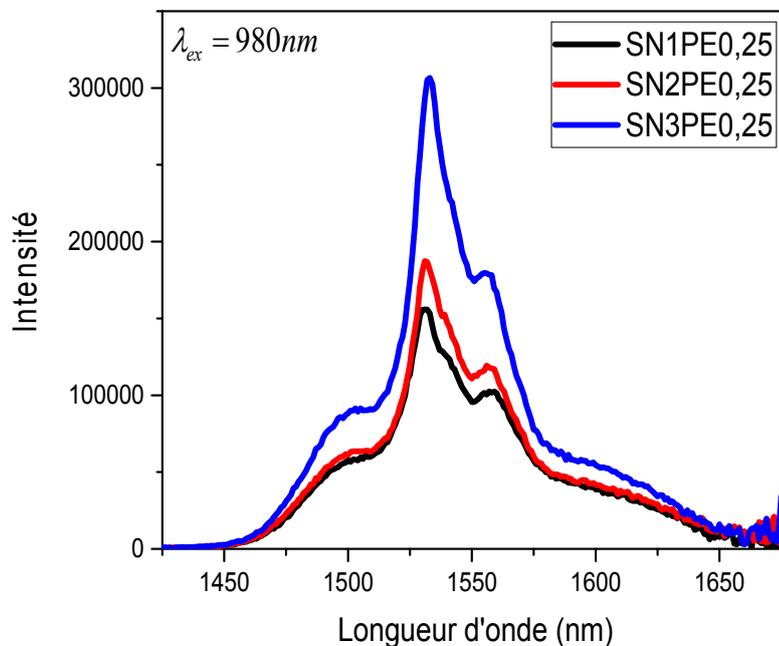
- Le verre SN3PE0.25 présente une efficacité quantique très élevée ( $\eta = 94.65\%$ ) donc donne la section efficace d'émission stimulée élevée.
- Le verre SN2PE0.25 présente une efficacité quantique et section efficace d'émission stimulée basse ( $\eta = 73.94\%$ ). Ceci semble résulter de l'auto-extinction due au transfert d'énergie entre ions très proches, et le couplage entre les ions Er<sup>3+</sup> et les groupements hydroxyles OH<sup>-</sup>.
- Nous pouvons donc dire que le verre SN3PE0.25 présente une efficacité quantique élevée par rapport aux autres systèmes de verres étudiés.



**Figure 3.5 :** Déclin de fluorescence de la transition à 1.5  $\mu\text{m}$  des verres dopée à l'erbium (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO.

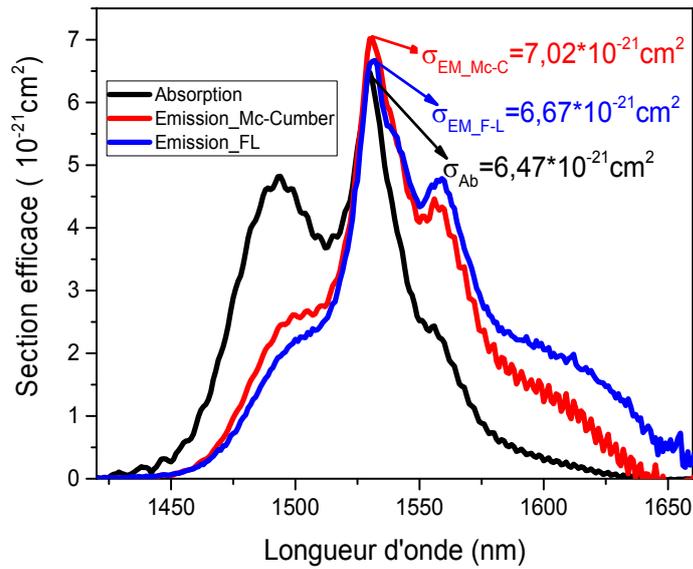
### 3.5 Photoluminescence à 1,5 $\mu\text{m}$ :

Les spectres de photoluminescence de la bande d'émission forte à 1532 nm des verres sont enregistrés, entre 1400 et 1700 nm, par excitation directe d'ions Er<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ ) à température ambiante et sont représentés sur la Figure 3.6. La bande de luminescence est attribuée à la transition interne  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dans la configuration  ${}^4F^{11}$ . Cette émission est le résultat du peuplement de niveau  ${}^4I_{11/2}$  qui se désactive par transition non radiative sur le niveau  ${}^4I_{13/2}$  puis par émission radiative vers le niveau fondamental  ${}^4I_{15/2}$ . L'intensité de l'émission à 1,532  $\mu\text{m}$  est nettement améliorée par l'augmentation de la quantité d'oxyde de plomb qui indique que l'environnement autour des ions Er<sup>3+</sup> a changé.



**Figure 3.6** : Spectres de fluorescence des verres dopés Er<sup>3+</sup> (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO.

La section efficace d'émission stimulée peut être obtenue à partir d'un spectre de Photoluminescence en utilisant la formule de Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) et à partir du spectre de la section efficace d'absorption à l'aide de la théorie de Mc-Cumber.



La Figure 3.7 : Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre SN1PE0.25.

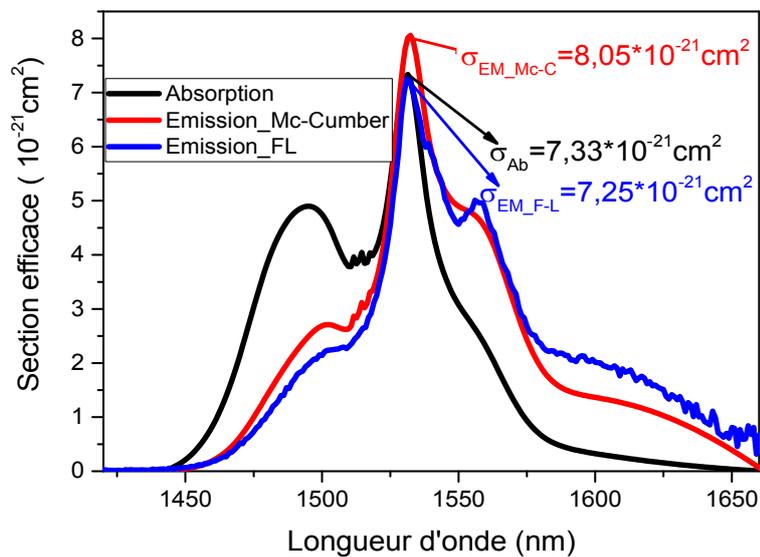
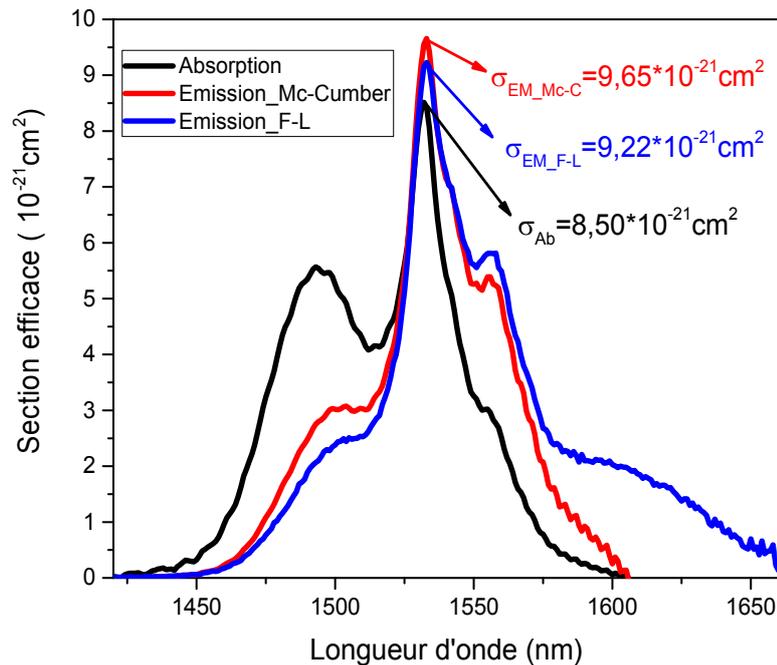


Figure 3.8 : Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre SN2PE0.25.



**Figure 3.9 :** Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre SN3PE0.25.

Nous notons des trois graphiques précédents que le verre SN3PE0.25 présente la section efficace d'émission stimulée la plus élevée ( $\sigma_e = 9.22 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) en utilisant la formule F-L avec la section efficace d'absorption élevée ( $\sigma_a = 8.50 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ). La plus grande valeur de la section efficace d'émission est liée à la plus grande valeur de la probabilité de transition radiative spontanée de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Cette considération explique pourquoi la valeur de la section efficace d'émission dans le verre SN3PE0.25 est plus grande que celle des verres SN2PE0.25 et SN1PE0.25. Les résultats sont conformes à ce que nous avons trouvé précédemment.

Enfin, dans le Tableau 3.11 nous regroupant les paramètres laser importants : La largeur à mi-hauteur maximale, la largeur effective de la bande d'émission, le gain optique, le gain de la largeur de bande. Tous les résultats obtenus dans cette étude pour le verre SN3PE0.25 en comparaison à d'autres matrices de verres de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  sont regroupés dans le Tableau 3.12.

**Tableau 3.11** : Définition et mode de calcul de la largeur à mi-hauteur maximale, la largeur effective de la bande d'émission, le gain optique, le gain de la largeur de bande.

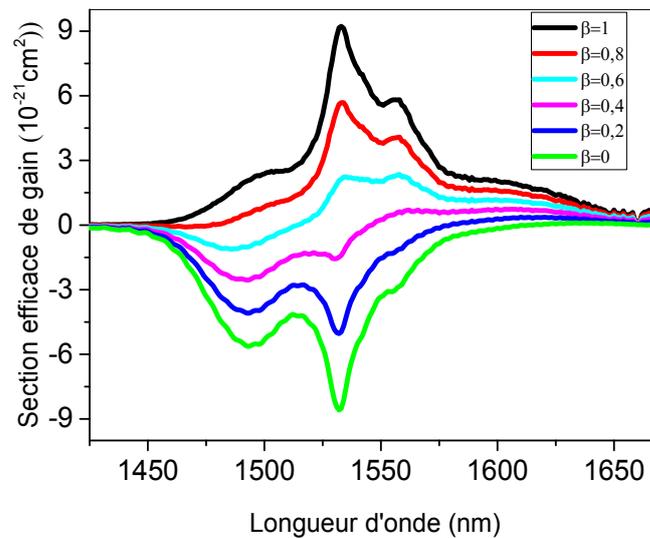
Le paramètre	Graphiquement
La largeur à mi-hauteur maximale (FWHM)	
La largeur effective de la bande d'émission (nm)	$\Delta\lambda_{eff} = \int I(\lambda)d\lambda / I_{max}$ $I_{max}$ est l'intensité maximale
Le gain optique (cm <sup>2</sup> s)	$\sigma_{em} \times \tau_{rad}$
Le gain de la largeur de bande (cm <sup>3</sup> )	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$

**Tableau 3.12** : Largeur de bande effective  $\Delta\lambda_{eff}$ (nm), FWHM (nm), section efficace d'absorption  $\sigma_a$ (10<sup>-21</sup>cm<sup>2</sup>), section efficace d'émission  $\sigma_e$ (10<sup>-21</sup>cm<sup>2</sup>), FWHM $\times\sigma_e$ (10<sup>-28</sup>cm<sup>3</sup>), le gain optique  $\sigma_{em} \times \tau$  (10<sup>-24</sup>cm<sup>2</sup>s) et gain de la largeur de bande  $\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$  (10<sup>-28</sup>cm<sup>3</sup>) par rapport à la bande PL à 1,532 nm et aux probabilités radiatives A (s<sup>-1</sup>) pour les verre SNXPE0.25 et comparaison avec d'autres systèmes de verres.

Le verre	FWHM	A	$\Delta\lambda_{eff}$	$\sigma_a$	$\sigma_e$	FWHM $\times\sigma_e$	$\sigma_{em} \times \tau$	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$	références
<b>SN3PE0.25</b>	<b>38.68</b>	<b>313.0</b>	<b>58.31</b>	<b>8.50</b>	<b>09.22</b>	<b>356.63</b>	<b>29.32</b>	<b>537.62</b>	<b>Ce travail</b>
<b>SNZE0.25</b>	36.00	203.6	55.00	6.76	07.26	261.36	35.65	399.30	[7]
<b>SWNB0.25</b>	55.00	340.1	64.60	6.86	10.70	588.50	31.46	691.22	[8]
<b>ZBLAN</b>	82.00	105.0	/	/	04.20	344.40	39.98	/	[18]
<b>Phosphate</b>	43.84	132.0	65.41	/	07.70	337.58	57.98	503.66	[20]
<b>Tellurite</b>	49.32	208.0	61.86	6.33	07.93	391.00	38.12	490.00	[21]
<b>Germanium</b>	19.00	103.5	34.60	/	07.40	140.60	71.78	256.04	[22]

A partir du Tableau 3.12 on tire deux remarques :

- La première remarque est que les valeurs de la section efficace d'émission dans notre cas est plus grande que celle des verres SNZE0.25, ZBLAN, Phosphate, tellurite et plomb germanium et moins que celle du verre SWNB0.25. La même remarque que pour les valeurs du gain de la largeur de bande  $\sigma_e \times \Delta\lambda_{eff}$  et  $FWHM \times \sigma_e$ .
- La deuxième est que les valeurs de gain optique dans notre cas sont inférieures à toutes les autres lunettes en raison de la faible valeur de durée de vie radiative.



**Figure 3.10** : Section efficace de gain dans le verre SN3PE0.25.

Les spectres de section efficace d'émission et d'absorption qui ont été utilisés pour calculer les spectres de section efficace de gain en utilisant l'équation suivante:

$$\sigma_g(\lambda) = \beta\sigma_e(\lambda) - (1-\beta)\sigma_a(\lambda) \quad (3.6)$$

Lorsque l'inversion de population  $\beta$  est le rapport de concentration Er<sup>3+</sup> dans l'état laser <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> à celui dans l'état fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> et  $\beta$  (0 à 1 avec les augmentations de 0,2). La Figure 3.10 illustre les spectres de section efficace du gain pour le verre SN3PE0.25 en fonction de l'inversion de population  $\beta$ . Ainsi, pour un taux d'inversion de 60%, le gain sera positif à 1515 nm et l'on obtient une courbe de gain plate de la bande C, couvrant la région de 1515 à 1681.

soit une largeur de cette région de 166 nm, ce qui est très intéressant pour les applications de multiplexage par répartition en longueur d'onde (WDM). A ( $\beta=1$ ) tous les ions sont dans l'état excité, la section efficace du gain est de 9,22 cm<sup>2</sup> à 1532 nm et cette valeur  $\sigma_g$  est meilleure que dans le verre SNZE1 ( $7.14 \times 10^{-21}$ cm<sup>2</sup>). [7]

### 3.6 L'émission dans le visible :

Les spectres de la luminescence en up-conversion dans le visible pour les verres SNxPE0.25 sont enregistrés dans le domaine 500 – 700 nm à température ambiante et sous excitation à  $\lambda_{exc} = 980$  nm. Les spectres sont présentés sur la Figure 3.11. Ils sont composés de deux bandes d'émission. Une bande située à 652 nm correspondant à la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et les bandes localisées à 522 et 545 nm correspondent à la luminescence verte, correspondant respectivement aux transitions  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . L'intensité des deux bandes d'émission verte diminue en fonction de l'accroissement du taux en oxyde de plomb dans les verres SNxPE0.25. Parmi les deux bandes d'émission, la bande d'émission rouge est plus intense que la bande d'émission.

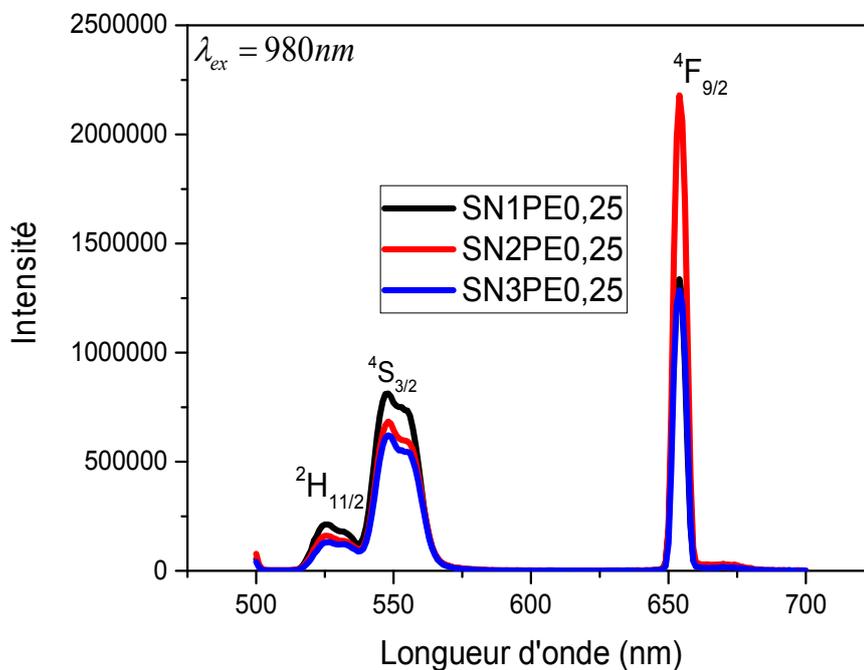


Figure 3.11 : Spectres d'émission dans le visible des verres SNxPE0.25.

Il y a deux processus qui peuvent être à l'origine de ces émissions :

- Absorption dans l'état excité (AEE) est une absorption de deux photons par un seul ion. L'ion Er<sup>3+</sup> est excité de l'état fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> vers l'état <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> par l'absorption de l'état fondamental, puis un second photon excitant fait passer l'ion Er<sup>3+</sup> de l'état <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> vers l'état <sup>4</sup>I<sub>7/2</sub> suivie du peuplement, par transitions non radiatives, des niveaux <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> et <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> provoquant les émissions vertes (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) et rouge (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) (Figure 3.12 A) [23.24].
- Un deuxième processus peut permettre l'observation de l'émission rouge, après excitation à 980 nm, l'ion Er<sup>3+</sup> se trouvant dans l'état <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> par le processus d'absorption à l'état fondamental (GSA), se désexcite vers l'état <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> par relaxation multi-phonons (MPR). Un deuxième ion, dans son état excité, transfère son énergie au premier ion et permet de peupler le niveau <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>. La transition <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> donne lieu à l'émission rouge. Ce processus apparaît plus dans l'échantillon SN2P0.25E car son efficacité quantique est faible comparée à d'autres échantillons pour la transition <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (Figure 3.12 B) [25.26].

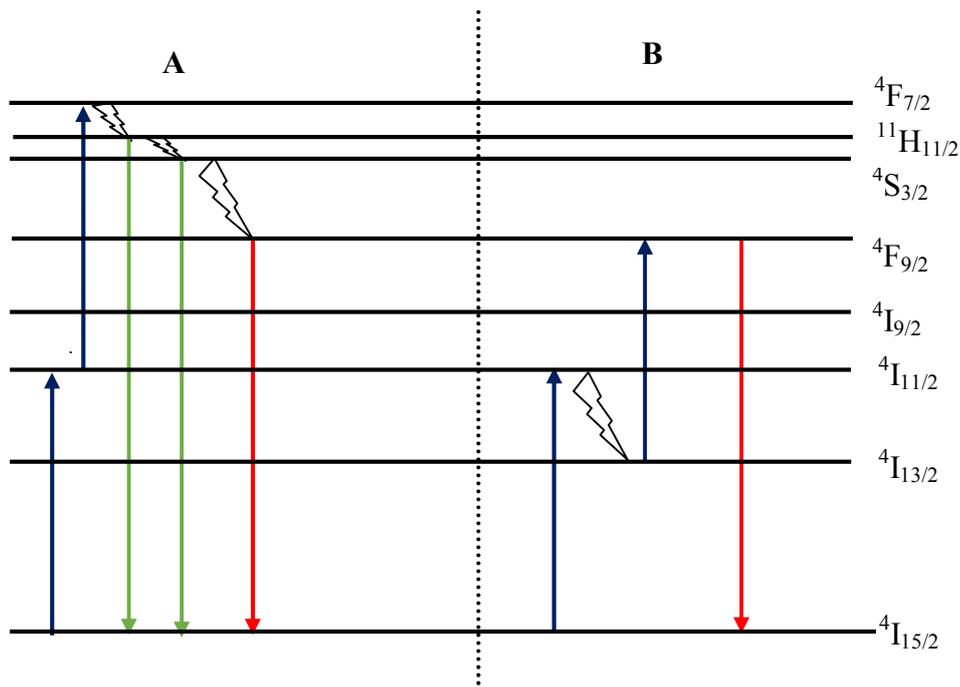
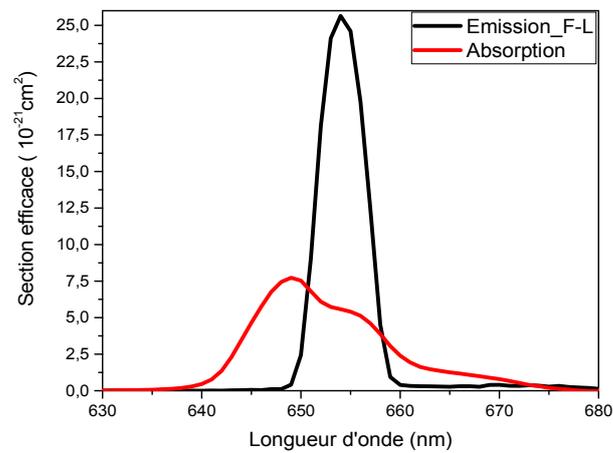


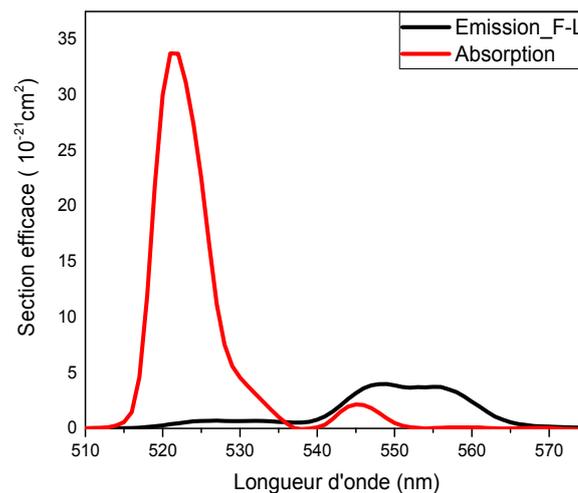
Figure 3.12 : Processus expliquant l'émission verte et rouge.

Le Tableau 3.13 rassemble les informations relatives à plusieurs propriétés laser importantes telles que la largeur à mi-hauteur maximale FWHM, section efficace d'émission  $\sigma_e$ , gain optique  $\sigma_{em} \times \tau$  et gain de la largeur de bande  $\sigma_e \times FWHM$ , rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) pour les verres SNxPE0.25 et autre verre ZnAlBiBER05.

Pour l'émission verte, la procédure de calcul de la section efficace d'émission est identique à celle adoptée l'annexe 1.



**Figure 13 :** Sections efficaces d'absorption et d'émission par la méthode F-L de la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  du verre SN3PE0.25.



**Figure 14 :** Sections efficaces d'absorption et d'émission par la méthode F-L de la transition  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$  du verre SN3PE0.25.

**Tableau 3.13** : Largeur de bande effective FWHM (nm), section efficace d'émission  $\sigma_e$  ( $10^{-21} \text{cm}^2$ ), gain optique  $\sigma_{em} \times \tau$  ( $10^{-24} \text{cm}^2 \text{s}$ ) et gain de la largeur de bande  $\sigma_e \times \text{FWHM}$  ( $10^{-28} \text{cm}^3$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) pour les verres SNxPE0.25.

Le verre	$\lambda$ (nm)	$\tau_{rad}$ ms	B	FWHM nm	$\sigma_{em}$ ( $1e^{-21} \text{cm}^2$ )	$\sigma_{em} \times \tau$ ( $1e^{-24} \text{cm}^2 \text{s}$ )	$\sigma_e \times \text{FWHM}$ ( $1e^{-28} \text{cm}^3$ )
<b>(<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub></b>							
<b>SN1PE0.25</b>	548	0.296	0.717	17.69	3.12	0.92	55.19
<b>SN2PE0.25</b>	548	0.276	0.724	17.56	3.47	0.96	60.93
<b>SN3PE0.25</b>	548	0.239	0.725	17.67	3.99	0.95	70.50
<b>ZnAlBiBER05[27]</b>	543	/	/	23	3.18	1.01	73
<b><sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub></b>							
<b>SN1PE0.25</b>	652	0.33	0.906	5.49	23.94	7.90	131.43
<b>SN2PE0.25</b>	652	0.36	0.897	5.42	22.98	8.27	124.55
<b>SN3PE0.25</b>	652	0.31	0.899	5.51	25.64	7.94	141.27
<b>ZnAlBiBER05[27]</b>	656	/	/	25	6.67	2.62	167

A partir des données extraites du Tableau 3.13, on observe que, parmi tous les verres étudiés dans le présent travail, le verre SN3PE0.25 possède la section efficace d'émission stimulée la plus élevée pour la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . On trouve même remarque pour la valeur du  $\sigma_e \times \text{FWHM}$ .

Le deuxième constat est que les valeurs de la section efficace d'émission et du gain optique dans le verre SN3PE0.25 sont plus grands que celui des verres ZnAlBiBER05 et il n'y a pas de grande différence dans la valeur du FWHM dans les verres SN3PE0.25 et ZnAlBiBER05 pour la même transition.

Par conséquent le verre SN3PE0.25 peut être suggéré comme une bonne matrice hôte pour donner une luminescence en mode up-conversion dans la région rouge correspondant à la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  à 656 nm sous excitation à  $\lambda_{exc} = 980$  nm.

Pour l'émission verte, les verres SN3PE0.25 et ZnAlBiBER05 ont donné presque les mêmes valeurs.

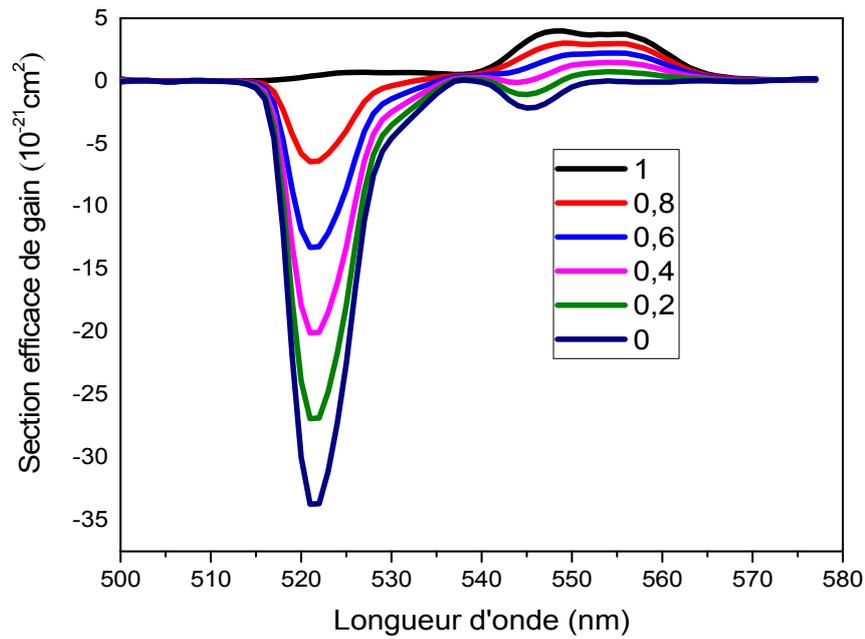


Figure 3.15 : Section efficace de gain de la transition ( ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) du verre SN3PE0.25.

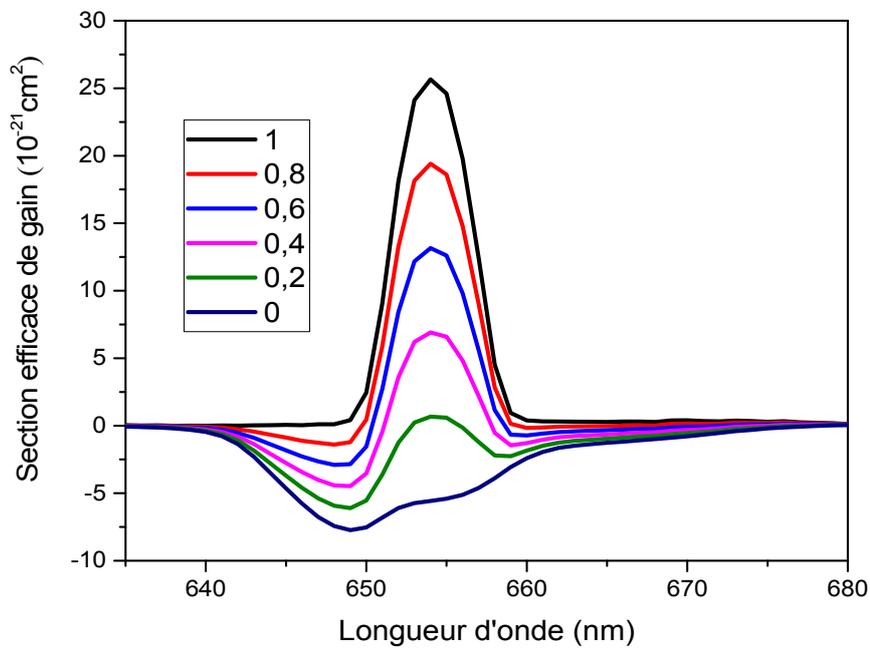


Figure 3.16 : Section efficace de gain de la transition  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  du verre SN3PE0.25.

La Figure 3.15 présente la courbe du gain en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du verre SN3PE0.25 dans le domaine de 500 - 570 nm. Le gain est positif pour un taux d'inversion de 20% pour  $\lambda = 551$  nm. La courbe du gain en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du verre SN3PE0.25 dans le domaine de 620 - 700 nm est illustrée dans la Figure 3.16. Ainsi, pour un taux d'inversion de 20%, le gain sera positif à 654 nm.

### 3.7 Conclusions :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés spectroscopiques et optiques des verres (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xPbO dopés 0.25% Er<sup>3+</sup>. Les résultats montrent que le verre SN3PE0.25E a donné les meilleurs paramètres laser par rapport aux autres échantillons pour les transitions  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , ( $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}$ )  $\rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Ces paramètres sont la section efficace d'émission et d'absorption et le gain de la largeur de bande. Comparativement aux autres verres d'oxydes étudiés précédemment (SNZE0.25, phosphate, tellurite et plomb-germanium) ou de fluorures (ZBLAN), le verre d'antimoine (70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-30PbO dopé 0.25% Er<sup>3+</sup>) présente des paramètres laser les plus élevés pour la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Ces résultats confirment que le verre SN3PE0.25 pourrait être un candidat potentiel pour l'amplification à 1,5  $\mu$ m dans les fibres optiques actives ainsi que pour les applications à émission verte et rouge.

### 3.8 Bibliographies :

- [1] G Lakshminarayana, Jianrong Qiu, M G Brik, G AKumar and I V Kityk, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 375104 (12pp).
- [2] Mi-Yeon Yoo, Jin-Ho Lee, Hong-Myeong Jeong, Ki-Soo Lim, P. Babu, *J. Optical. Materials.* 35 (2013) 1922–1926.
- [3] T. Som, B. Karmakar, *J. Non-Crystalline Solids.* 356 (2010) 987–999.
- [4] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, *J. Optical. Materials.* 36 (2013) 500–504.
- [5] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, M. Baazouzi, M.T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, *J. Alloys Comp.* 615 (2014) 712–718.
- [6] M. Çelikbilek Ersundua, A.E. Ersundua, M.T. Soltanib, M. Baazouzi, *J. ceramint.* 43 (2017) 491–497.
- [7] M. Hamzaoui<sup>1</sup>, M. T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z. G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain<sup>1</sup>, and J. Zavadil, *J. Jallcom Phys. Status Solidi. B* (2012).
- [8] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget c, Y. Guyot c, A. Pillonnet c and K. Lebbou, *J. jallcom.* 603 (2014) 132–135.
- [9] D. Dorosz, J. Zmojda, M. Kochanowicz, *J. Optical. Materials.* 35 (2013) 2577–2580.
- [10] M. Legoueraa, P. Kostkab, M. Poulain, *J. Physics and Chemistry of Solids.* 65 (2004) 901–906.
- [11] R. Makhloufi, Thèse doctorat, Université Biskra, 2018.
- [12] K. Ouannes, Thèse doctorat, Université Biskra, 2015R.
- [13] G. Srinivas, B. Ramesh, J. Siva Kumar, Md. Shareefuddin, M.N. Chary and R. Sayanna, *j. jtusci.* 10 (2016) 442–449.
- [14] M.S. Dahiya, S. Khasaa and A. Agarwal, *J. Jascer.* 3 (2015) 206–211.
- [15] I. Jlassi, H. Elhouichet and M. Ferid, *J. Mater Sci* (2011) 46:806–812.
- [16] M.K. Halimah , M.F. Faznyy, M.N. Azlan and H.A.A. Sidek, *J. rinp. Results in Physics.* 7 (2017) 581–589.
- [17] Z. A. S. Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M. R. Dousti, *J. Luminescence* 144 (2013) 139–145.

- [18] L. Wetenkamp, G.F. West and H. T6bben, J. Non-Crystalline Solids. 140 (1992) 35-40.
- [19] Jianhu Yang, Shixun Dai, Yuefen Zhou, Lei Wen, Lili Hu et al. J. Appl. Phys. Vol. 93, No. 2, 15 January 2003.
- [20] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid. J. Luminescence. 2013.12.008.
- [21] H. Fares, H. Elhouichet, B. Gelloz and M. Férid, J. Appl. Phys. 116 (2014).
- [22] M. J, de Castro and J.M. F, Navarro, J. Appl Phys B 106 (2012) 669–675.
- [23] L. Petit, Thèse doctorat, Université Bordeaux, 2002.
- [24] H. Lin, G. Meredith, S. Jiang, X. Peng, T Luo et al, J. Appl. Phys 93(2003) 186-191.
- [25] S. Jellab, Thèse doctorat, Université Annaba, 2014.
- [26] H. Lin, K. Liu, E.Y.B. Pun, T.C.Ma, X. Peng et al, J. Chemical Physics 398 (2004) 146-150.
- [27] K. Swapna, Sk. Mahamuda, M. Venkateswarlu, et al, J. Luminescence 391 (2014) 43–48.

## Chapitre 4 :

### Etudes spectroscopiques et optiques des verres

#### $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}$ dopés 0.25% $\text{Er}^{3+}$

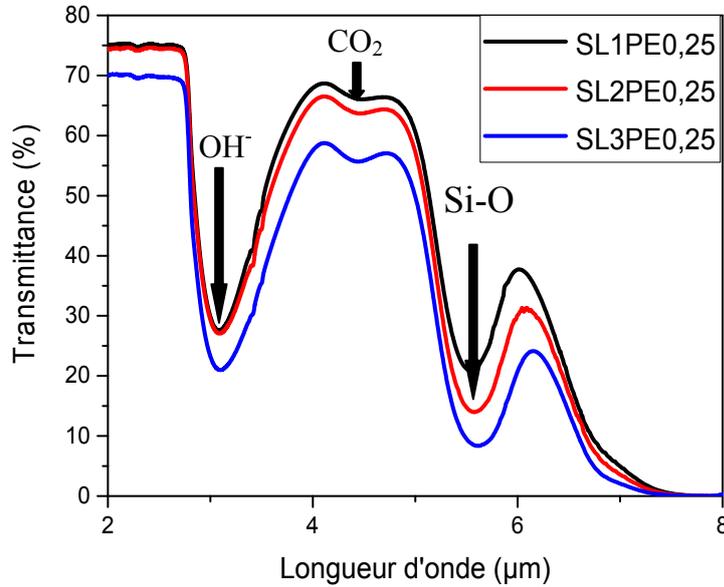
#### 4.1 Introduction :

Le but de ce chapitre est de présenter une étude spectroscopique et optique du deuxième système des verres et de comparer les résultats de cette dernière avec celle de l'étude du premier système des verres étudié au troisième chapitre. Les compositions chimiques du deuxième système des verres sont :  $(89.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}-0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $x=10,20$  et  $30$ ), noté SL1PE0.25, SL2PE0.25 et SL3PE0.25 respectivement.

#### 4.2 Transmission infrarouge :

La spectroscopie infrarouge de transmission peut fournir beaucoup d'informations sur les groupes hydroxyles (OH) dans les verres. Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en mode de transmission à l'aide d'un spectromètre BRUKER vector 22 entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5$  et  $25\mu\text{m}$ ) sur des échantillons à face parallèles de  $2.1\text{ mm}$  d'épaisseur. Les spectres de transmission infrarouge pour les verres de système SL $x$ PE0.25 sont illustrés dans la Figure 4.1 ainsi que les bandes extrinsèques de vibration dans ces verres. Les valeurs du coefficient d'absorption  $\alpha_{\text{OH}}$  et la concentration OH dans les verres SL $x$ PE0.25, SN1PE0.25 et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature sont listées dans le Tableau 4.1. Où il montre que les concentrations des OH<sup>-</sup> dans les verres SL $x$ PE0.25

sont inférieures par rapport aux verres à SWNB10.25, KBS et SN1PE0.25 de la littérature. Les systèmes SLXP : 0.25% Er<sup>3+</sup> contiennent des taux de OH inférieurs et le extinction de luminescence sera minimale surtout pour la bande à 1.5µm.



**Figure 4.1** : Spectre de transmission infrarouge des verres du système (89.75-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

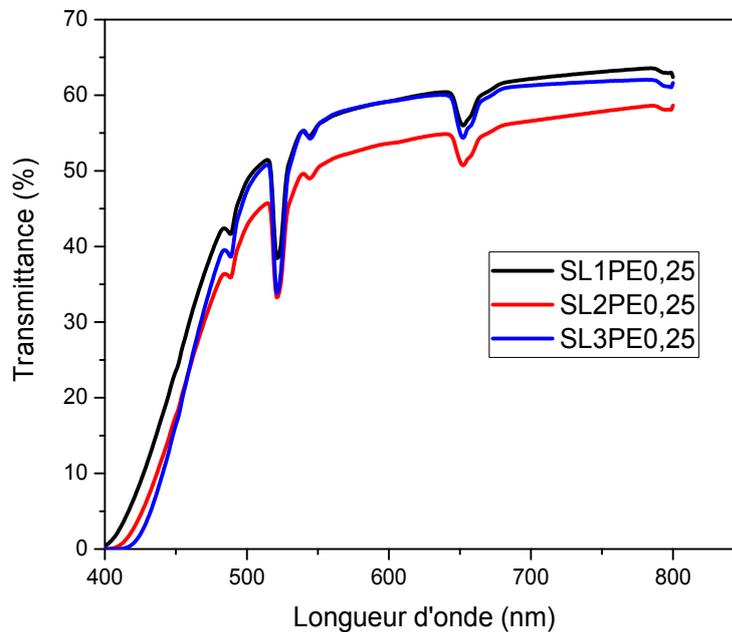
**Tableau 4.1** : Le coefficient d'absorption  $\alpha_{OH}$  et la concentration OH dans les verres SL<sub>x</sub>PE0.25, SN1PE0.25 et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

Le verre	$\alpha_{OH}(\text{cm}^{-1})$	$N_{OH} (10^{19} \text{ ions/cm}^3)$	Rference
<b>SL1PE0.25</b>	2.13	63.9	Ce travail
<b>SL2PE0.25</b>	2.07	62.1	Ce travail
<b>SL3PE0.25</b>	2.37	71.1	Ce travail
<b>SN1PE0.25</b>	2.49	74.7	Ce travail
<b>SWNB10.25</b>	3.62	108.6	[1]
<b>KBS non doper</b>	4.16	125	[2]

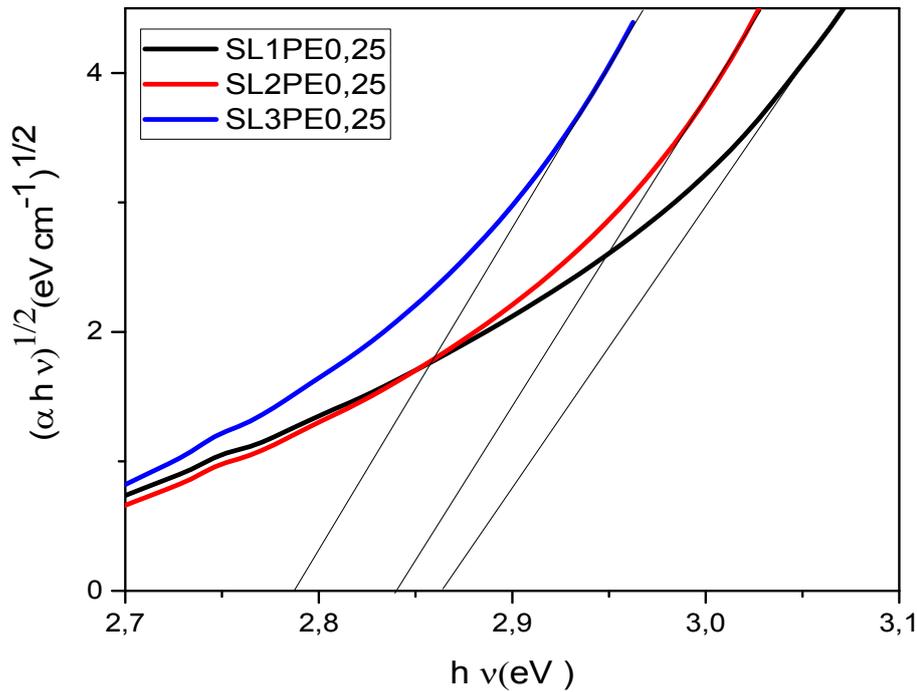
### 4.3 Transmission UV- visible :

La frontière du band gap, aux courtes longueurs d'onde, correspond à l'absorption de la lumière par des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau (ultraviolet-visible). Les spectres de transmission UV- visible sont représentés sur la Figure 4.2. Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Cary 5000 UV-Vis-NIR entre 175 nm et 3300 nm. L'épaisseur des échantillons est de 2.1 mm. Le niveau du maximum de transmission est à environ 65% qui est dû à un indice de réfraction élevé supérieure à 2 qui provoque des pertes de réflexion.

A partir des spectres de transmission UV- visible, les énergies du band gap optique  $E_{\text{opt}}$  des verres SL1PE0.25, SL2PE0.25 et SL3PE0.25 ont été calculées et sont récapitulées dans le Tableau 4.2 qui nous indique que l'énergie du band gap optique diminue avec l'augmentation de la teneur en PbO. On a trouvé la même remarque pour les matrices des verres  $\text{SN}_x\text{PE0.25}$  et ceci est dû à l'augmentation de la polarisabilité du verre contenant des ions de plomb et le nombre des oxygènes non pontant.



**Figure 4.2 :** Spectres de transmission UV-Visible des échantillons vitreux du Système  $(89.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{PbO}-0.25\text{Er}_2\text{O}_3$ .



**Figure 4.3 :** Courbes  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  pour les verres (89.75-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donnant accès aux valeurs du gap optique par la méthode de Tauc.

● **Détermination de l'indice de réfraction :**

La valeur de l'indice de réfraction pour les échantillons utilisés dans ce chapitre a été calculée à partir de l'équation 3.4 et est présentée dans le Tableau 4.2.

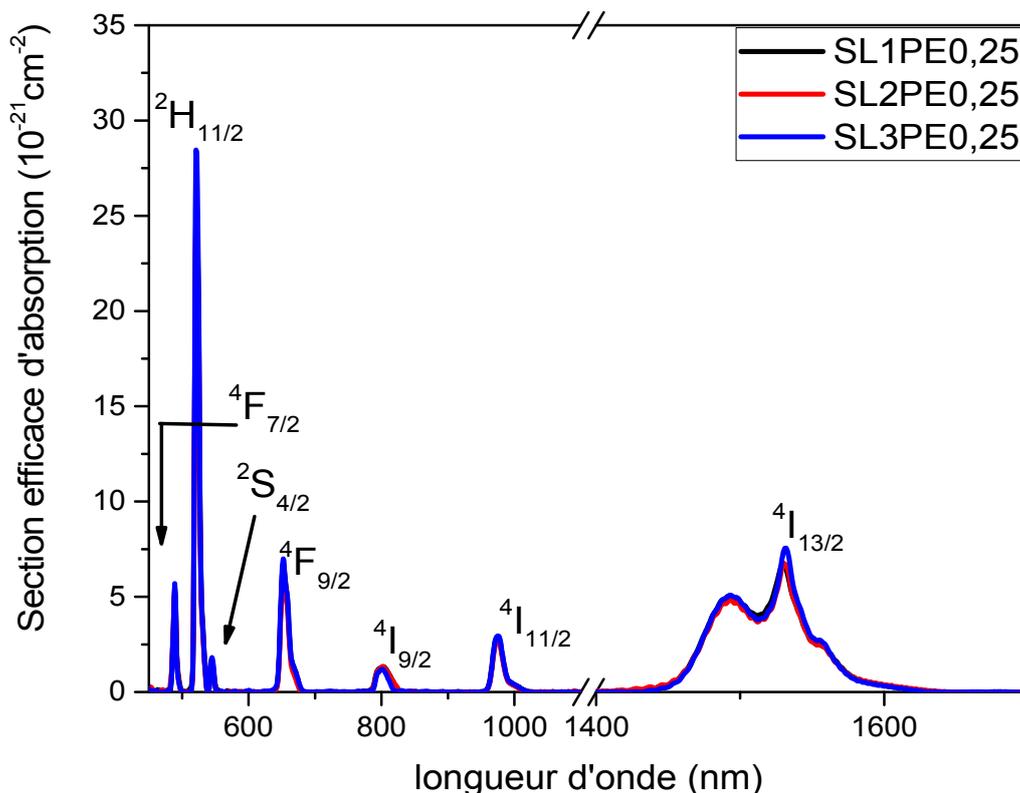
**Tableau 4.2 :** La densité, concentrations des ions Er<sup>3+</sup>, valeurs des énergies du gap optique et l'indice de réfraction des échantillons vitreux (89.75-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xPbO-0.25Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le verre	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	N (10 <sup>19</sup> ions cm <sup>-3</sup> )	E <sub>opt</sub> (eV)	(n)
<b>SL1PE0.25</b>	5.23	6.09	2.860	2.071
<b>SL2PE0.25</b>	5.43	6.49	2.840	2.075
<b>SL3PE0.25</b>	5.64	6.92	2.786	2.088

#### 4.4 Le spectre d'absorption à température ambiante et analyse de Judd-Ofelt :

##### 4.4.1 Le spectre d'absorption :

Le spectre d'absorption optique du verre est enregistré en utilisant un spectromètre Cary 5000 UV-Vis-NIR. La concentration en ions Er<sup>3+</sup> étant connue, il est alors possible de calibrer les spectres d'absorption en sections efficaces. La Figure 4.4 présente les spectres d'absorption en sections efficaces des verres. Chaque spectre consiste en sept pics nets à 1532,976,799,652, 544,521 et 489 nm correspondant à la transitions optiques de l'ion Er<sup>3+</sup> de son état fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> aux différents états excités <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> et <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, respectivement et ces transitions sont marquées dans la Figure 4.4. La section efficace d'absorption dans le verre de SL3PE0.25 est supérieure d'un ordre de grandeur à celle dans les verres SL1PE0.25 et SL2PE0.25. Ceci est principalement à cause du degré de covalence élevé du verre SL3PE0.25.



**Figure 4.4 :** Section efficace d'absorption des verres dopée à l'erbium (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-xPbO.

#### 4.4.2 Paramètres de Judd-Ofelt :

Les coefficients d'absorption intégrés pour chaque transition considérée de l'ion Er<sup>3+</sup>, les forces de l'oscillateur électrique expérimentales  $F_{ed}^{exp}$ , les forces de l'oscillateur électrique calculées  $F_{ed}^{cal}$  correspondant aux sept transitions et la force de l'oscillateur magnétique  $F_{md}^{cal}$  de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ont été calculées, les forces de transition dipolaire électrique expérimentales  $S_{ed}^{exp}$ , les forces de transition dipolaire électrique calculées  $S_{ed}^{cal}$  correspondant aux sept transitions et la force de transition dipolaire magnétique  $S_{md}^{cal}$  de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ont été comptées. Les procédures de calcul des paramètres sont identiques à celle adoptées dans Chapitre 3. Les valeurs trouvées sont regroupées dans le Tableau 4.3, Tableau 4.4 et Tableau 4.5 pour les verres SL1PE0.25, SL2PE0.25, et SL3PE0.25 respectivement.

Les paramètres de J-O, le facteur de qualité de l'ajustement et le facteur de qualité spectroscopique calculés pour les verres étudiés sont comparés à d'autres verres qui ont été rassemblés dans le Tableau 3.6.

**Tableau 4.3 :** Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans les verres SL1P: 0.25% Er<sup>3+</sup>.

Transition			Forces de transition dipolaire (10 <sup>20</sup> cm <sup>2</sup> )			Forces d'oscillateur (10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> )		
	$\lambda$ (nm)	$\Gamma$ (cm <sup>-1</sup> mm)	$S_{ed}^{exp}$	$S_{ed}^{cal}$	$S_{md}^{cal}$	$F_{ed}^{exp}$	$F_{ed}^{cal}$	$F_{md}^{cal}$
${}^4I_{15/2}$								
${}^4I_{13/2}$	1530	27.42	1.61	1.52	0.71	1.51	1.43	0.66
${}^4I_{11/2}$	974	3.82	0.50	0.45	0	0.74	0.67	0
${}^4I_{9/2}$	799	2.08	0.33	0.26	0	0.60	0.47	0
${}^4F_{9/2}$	652	6.16	1.22	1.19	0	2.68	2.62	0
${}^4S_{3/2}$	545	0.68	0.16	0.20	0	0.42	0.52	0
${}^2H_{11/2}$	522	13.29	3.28	3.29	0	9.07	9.082	0
${}^4F_{7/2}$	489	1.99	0.52	0.77	0	1.54	2.27	0

**Tableau 4.4 :** Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SL2P: 0.25% Er<sup>3+</sup>.

Transition $^4I_{15/2}$			Forces de transition dipolaire ( $10^{20} \text{ cm}^2$ )			Forces d'oscillateur ( $10^{-6} \text{ cm}^2$ )		
	$\lambda (nm)$	$\Gamma(\text{cm}^{-1} \text{ m})$	$S_{ed}^{\text{exp}}$	$S_{ed}^{\text{cal}}$	$S_{md}^{\text{cal}}$	$F_{ed}^{\text{exp}}$	$F_{ed}^{\text{cal}}$	$F_{md}^{\text{cal}}$
$^4I_{13/2}$	1530	28.50	1.54	1.45	0.71	1.46	1.37	0.66
$^4I_{11/2}$	975	3.66	0.45	0.44	0	0.671	0.66	0
$^4I_{9/2}$	801	2.15	0.32	0.22	0	0.582	0.40	0
$^4F_{9/2}$	652	5.73	1.06	1.05	0	2.34	2.34	0
$^4S_{3/2}$	544	0.64	0.14	0.19	0	0.37	0.51	0
$^2H_{11/2}$	521	13.770	3.187	3.18	0	8.82	8.83	0
$^4F_{7/2}$	489	2.13	0.52	0.72	0	1.55	2.13	0

**Tableau 4.5 :** Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption ( $\lambda$ ), les coefficients d'absorption intégrés ( $\Gamma$ ), les forces de transition dipolaire et les forces d'oscillateur dans le verres SL3P: 0.25% Er<sup>3+</sup>.

Transition $^4I_{15/2}$			Forces de transition dipolaire ( $10^{20} \text{ cm}^2$ )			Forces d'oscillateur ( $10^{-6} \text{ cm}^2$ )		
	$\lambda (nm)$	$\Gamma(\text{cm}^{-1} \text{ m})$	$S_{ed}^{\text{exp}}$	$S_{ed}^{\text{cal}}$	$S_{md}^{\text{cal}}$	$F_{ed}^{\text{exp}}$	$F_{ed}^{\text{cal}}$	$F_{md}^{\text{cal}}$
$^4I_{13/2}$	1532	31.18	1.58	1.50	0,71	1.50	1.42	0.66
$^4I_{11/2}$	975	4.37	0.50	0.45	0	0.75	0.68	0
$^4I_{9/2}$	801	1.70	0.24	0.27	0	0.43	0.49	0
$^4F_{9/2}$	652	7.38	1.26	1.20	0	2.83	2.69	0
$^4S_{3/2}$	545	0.74	0.15	0.19	0	0.41	0.51	0
$^2H_{11/2}$	521	16.39	3.51	3.52	0	9.844	9.85	0
$^4F_{7/2}$	489	2.24	0.51	0.76	0	1.53	2.28	0

**Le Tableau 4.6** : Paramètres de Judd-Ofelt, le facteur de qualité de l'ajustement et le facteur de qualité spectroscopique pour les verres SLxP : 0.25 Er<sup>3+</sup> comparés avec d'autre système de verre SN3PE0.25.

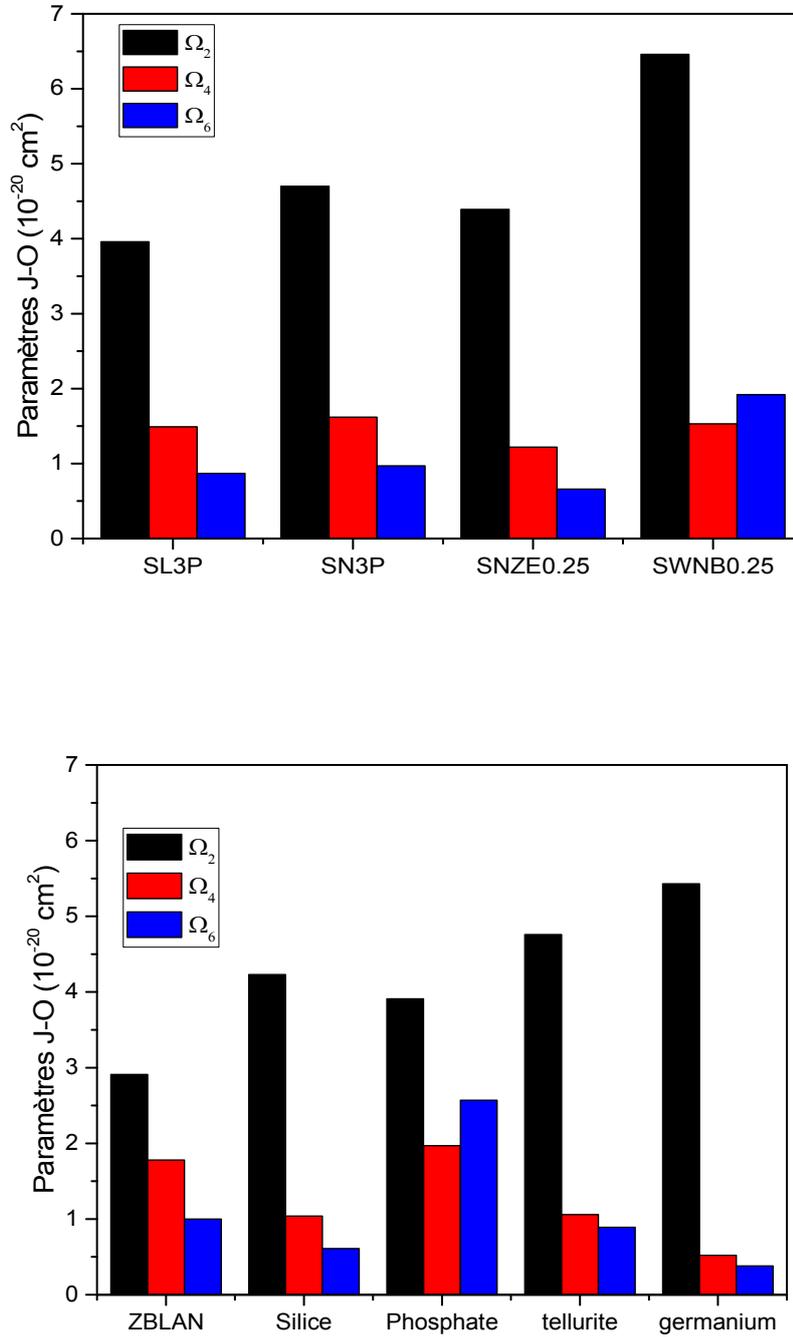
Le verre	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	RMS	$\Omega_4/\Omega_6$	Références
	$(10^{-20} \text{ cm}^2)$					
<b>SL1PE0.25</b>	3.660	1,452	0,891	0.14	1.63	Ce travail
<b>SL2PE0.25</b>	3.650	1.223	0.866	0.12	1.41	Ce travail
<b>SL3PE0.25</b>	3.962	1.494	0.868	0.15	1.72	Ce travail
<b>SN3PE0.25</b>	4.70	1.62	0.97	0.14	1.67	Ce travail

À partir du Tableau 3.6, les valeurs de  $\Omega_2$  montrent un maximum à X = 30 % mol PbO . Ceci est à cause de la covalence élevé. Au regard des resultats obtenus, nous constatons que la valeur de  $\Omega_2$  montre un maximum à X = 30 % mol PbO dans les deux systèmes étudiés SLxPE0.25 et SNxPE0.25. Il faut noter que le remplacement de Na<sub>2</sub>O par Li<sub>2</sub>O a diminué la valeur de paramètres de J-O. La petite valeur (RMS = 0.15 x 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) indique une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées des forces transitions dipolaires électriques. les valeurs  $\chi$  pour nos verres sont plus petites que pour les verres ZBLAN [3], SNZE0.25 [4] et silice [5], donc ces verres sont performants pour les applications laser. Nous avons comparé les paramètres de J-O obtenus dans les verres d'antimoine avec ceux trouvés dans différents verres [1.3.4.5.6.7.8] qui sont illustrés dans les Figures 4.5.

#### 4.4.3 Paramètres radiatives :

Certaines propriétés radiatives importantes peuvent être calculées en utilisant les valeurs de paramètres d'intensité de Judd-Ofelt. La probabilité totale de transition spontanée, le temp de vie radiatif  $\tau_{\text{rad}}$  et le rapport de branchement  $\beta$  sont donnée par la relation (2.26), (2.27) et (2.28) respectivement détaillées dans le chapitre 2. Les probabilités de transitions radiatives dipolaires électriques et dipolaires magnétiques entre les niveaux, les durées de vie radiative et les rapports de branchement sont reportées dans le Tableau 4.7, Tableau 4.8 et Tableau 4.9 pour les verres SL1PE0.25, SL2PE0.25 et SL3PE0.25 respectivement. À partir de ces Tableaux, nous remarquons que la valeur de probabilité d'émission spontanée de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  est très élevées et égale 295 s<sup>-1</sup> pour le verre contenant 30 % mol de PbO. Donc

le verre SL3PE0.25 donnera une valeur maximale de la section efficace d'émission stimulée.



**Figure 4.5 :** Les paramètres JO des ions Er<sup>3+</sup> dans les verres SL3P et SN3P en comparaison avec d'autres matrices vitreuses.

**Table 4.7 :** Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ) et dipolaire ( $A_{ed}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) du verre 80Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-10PbO : 0,25% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Transition	Énergie d'état (cm <sup>-1</sup> )	Probabilités radiatives $A_r$		$\beta$ (%)	$\tau$ (ms)
		$A_{ed}(s^{-1})$	$A_{md}(s^{-1})$		
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6536.00	199.58	91.86	100.00	3.43
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3600.00	34.29	23.68	17.61	3.04
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10266.94	271.15	0	82.39	3.04
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2150.00	1.46	4.55	1.41	2.36
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5750.00	82.13	0	19.34	2.36
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12515.64	336.47	0	79.24	2.36
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2900.00	8.07	2.42	0.34	0.32
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5050.00	120.44	31.42	4.85	0.32
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8650.00	137.92	0	4.41	0.32
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15337.42	2828.64	0	90.40	0.32
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6100.00	127.58	0	4.19	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8250.00	66.61	0	2.19	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11850.00	846.39	0	27.78	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18348.62	2006.73	0	65.85	0.33
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	4000.00	47.92	0.50	0.35	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6900.00	200.55	0	1.46	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	9050.00	148.41	217.58	2.67	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12650.00	244.55	143.08	2.83	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19157.00	12705.01	0	92.69	0.07
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	5150.00	12.09	40.96	0.73	0.14
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8050.00	249.11	28.95	3.81	0.14
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10200.00	465.58	0	6.38	0.14
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	13800.00	1060.34	0	14.53	0.14
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20450.00	5439.05	0	74.55	0.14

**Table 4.8** : Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{\text{rad}}$ ) et dipolaire ( $A_{\text{ed}}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{\text{rad}}$ ) du verre 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-20PbO: 0,25% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Transition	Énergie d'état (cm <sup>-1</sup> )	radiative probabilités $A_r$		$\beta$ (%)	$\tau$ (ms)
		$A_{\text{ed}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{md}}(\text{s}^{-1})$		
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6530	192.69	92.40	100.00	3.51
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3600	32.82	23.81	17.55	3.10
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10267	266.11	0	82.45	3.10
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2150	2.07	7.06	2.44	2.67
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5750	80.15	0	21.42	2.67
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12331	284.92	0	76.14	2.67
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2900	8.07	2.44	0.37	0.36
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5050	118.27	31.60	5.33	0.36
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8650	123.06	0	4.38	0.36
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15337	2528.20	0	89.92	0.36
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6100	119.32	0	3.99	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8250	64.47	0	2.16	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11850	828.50	0	27.73	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18349	1975.04	0	66.11	0.33
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	4000	47.96	0.50	0.36	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6900	197.58	0	1.47	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	9050	136.01	218.85	2.64	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12650	228.96	143.91	2.77	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19157	12466.28	0	92.75	0.07
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	5150	11.24	41.20	0.78	0.15
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8050	236.76	29.12	3.93	0.15
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10200	412.31	0	6.10	0.15
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	13800	900.09	0	13.32	0.15
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20449	5128.73	0	75.88	0.15

**Table 4.9** : Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{\text{rad}}$ ) et dipolaire ( $A_{\text{ed}}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{\text{rad}}$ ) du verre 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-30PbO: 0,25% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Transition	Énergie d'état (cm <sup>-1</sup> )	radiative probabilités $A_r$		$\beta$ (%)	$\tau$ (ms)
		$A_{\text{ed}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{md}}(\text{s}^{-1})$		
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6527.00	201.91	93.72	100.00	3.38
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3600.00	35.14	24.25	17.59	2.96
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	10256.00	278.27	0	82.41	2.96
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2150.00	1.51	4.66	1.39	2.26
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5750.00	82.61	0	18.68	2.26
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12484.00	353.53	0	79.93	2.26
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2484.00	5.62	1.56	0.22	0.31
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5050.00	123.47	32.18	4.78	0.31
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8650.00	145.61	0	4.48	0.31
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15337.00	2944.73	0	90.52	0.31
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6100.00	130.54	0	4.26	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8250.00	67.22	0	2.19	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11850.00	850.05	0	27.75	0.33
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18349.00	2015.53	0	65.80	0.33
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	4000.00	53.39	0.51	0.36	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6900.00	217.65	0	1.44	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	9050.00	159.56	222.89	2.52	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12650.00	261.57	146.56	2.69	0.07
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19194.00	14091.19	0	92.99	0.07
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	5150.00	13.01	41.96	0.73	0.13
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8050.00	256.39	29.66	3.81	0.13
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10200.00	487.77	0	6.50	0.13
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	13800.00	1124.61	0	14.99	0.13
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20450.00	5547.13	0	73.96	0.13

#### 4.5 Déclin de Fluorescence :

La Figure 4.6 présente les enregistrements de la courbe du déclin de fluorescence de l'erbium dans les différents échantillons de verre SLxPE0.25 étudiés pour la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . La durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  pourrait être évaluée. Les valeurs de la durée de vie expérimentale sont de 3.03 ms, 3.02 ms et 3.16 ms pour les verres SL1PE0.25, SL2PE0.25 et SL3PE0.25 respectivement. De plus, ces résultats sont comparés à ceux d'autres matériaux laser comme indique le Tableau 4.10. Les valeurs de l'efficacité quantique trouvée pour les verres SLXP:0.25 Er<sup>3+</sup> sont regroupées dans le Tableau 4.10.

**Table 4.10 :** Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ), durée de vie expérimentale ( $\tau_{exp}$ ) et rendement quantique ( $\eta$ ) des verres étudiés et d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

Le verre	Durée de vie (ms)		Efficacité quantique (%)	Référence
	Radiative	Expérimental		
<b>SL1PE0.25</b>	3.43	3.03	88.34	Ce travail
<b>SL2PE0.25</b>	3.51	3.02	86.04	Ce travail
<b>SL3PE0.25</b>	3.38	3.16	93.49	Ce travail
<b>SN3PE0.25</b>	3.18	3.13	94.65	Ce travail
<b>SNZE0.25</b>	4.91	3.35	68.22	[4]
<b>SWNB0.25</b>	2.94	2.67	90.81	[1]
<b>ZBLAN</b>	9.52	8.69	91	[3]

Les conclusions du Tableau 4.10 sont les suivantes :

- Nos verres présentent une efficacité quantique élevée ( $\eta = 94.65\%$  et  $93.49\%$  pour les verres SN3PE0.25 et SL3PE0.25 respectivement).
- La durée de vie du verre SL3PE0.25 est pratiquement la même que celle du verre SN3PE0.25, mais la durée de vie du verre SL3PE0.25 est inférieure à celle des verres ZBLAN et SNZE0.25.

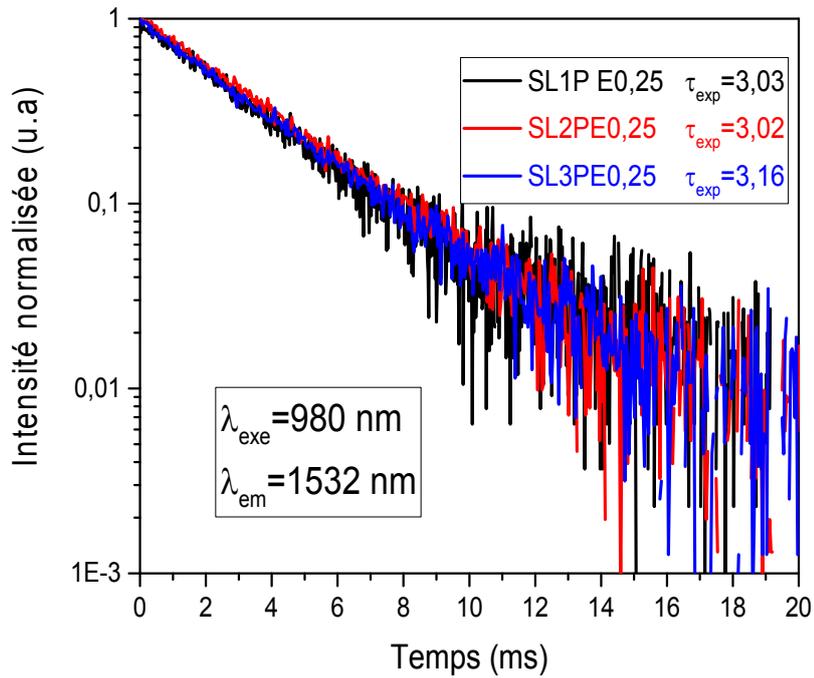


Figure 4.6 : Déclin de luminescence à 1.5 µm des verres SLxP dopés Er<sup>3+</sup>.

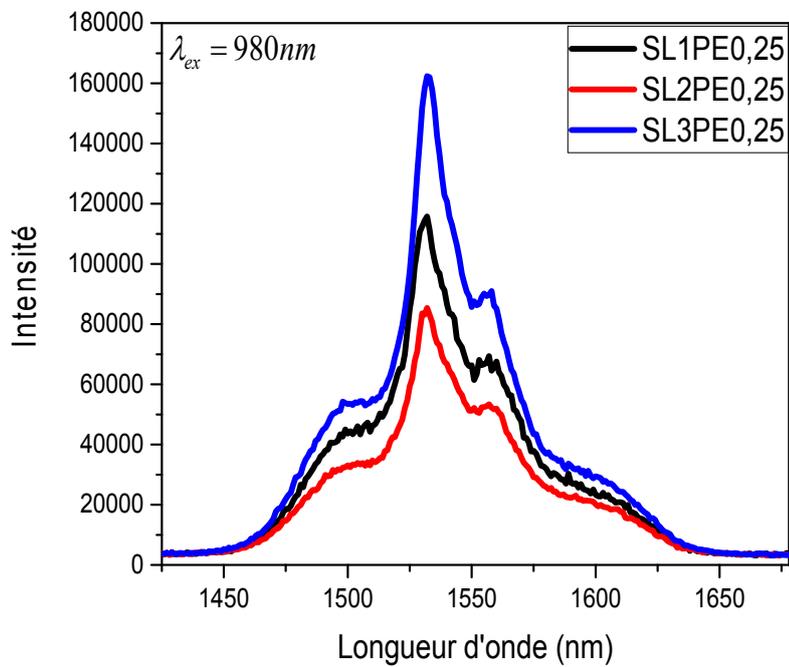
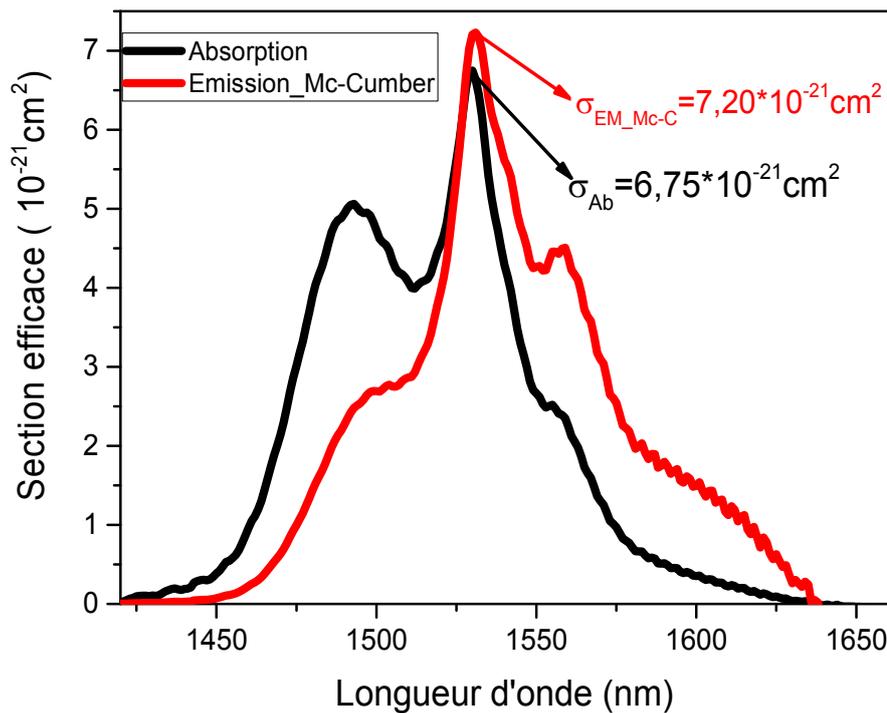


Figure 4.7 : Spectres de fluorescence à 1.5 µm des verres SLxP dopés Er<sup>3+</sup>.

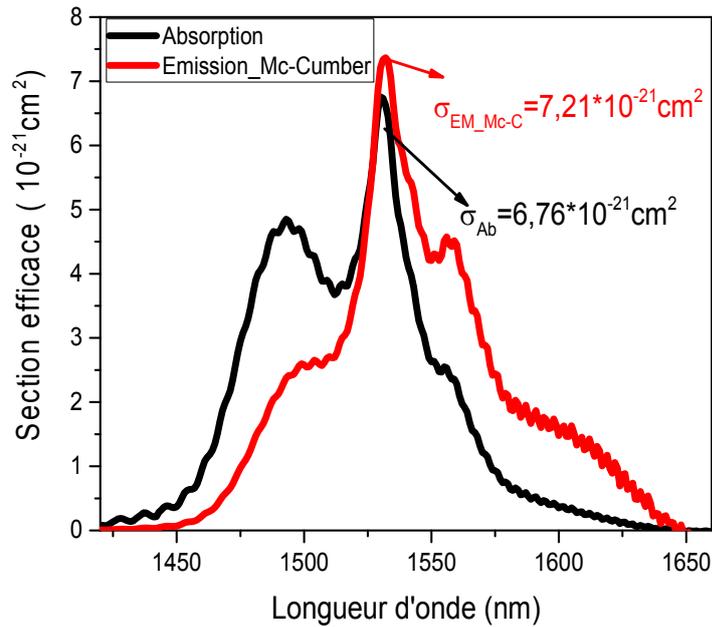
#### 4.6 Photoluminescence à 1,5 $\mu\text{m}$ :

Les spectres de photoluminescence de la bande d'émission à 1532 nm des verres sont enregistrés, entre 1400 et 1700 nm, par excitation directe des ions Er<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ ) à température ambiante sont représentés sur la Figure 4.7. La bande de PL est attribuée à la transition interne  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  dans la configuration  $4F^{11}$ . L'intensité de l'émission de 1532 nm est augmentée en augmentant la quantité d'oxyde de plomb. Cela indique que l'environnement autour des ions Er<sup>3+</sup> a changé.

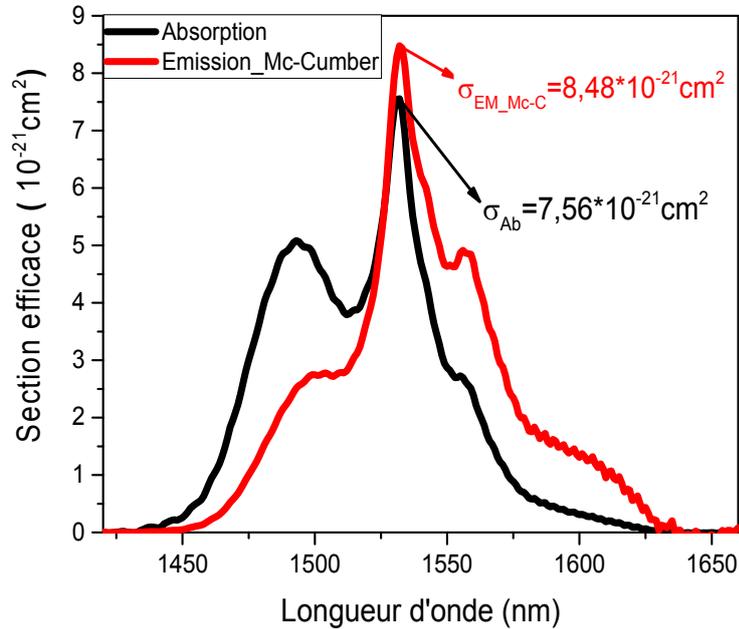
La section efficace d'émission stimulée des verres SLxPE0.25 est obtenue à partir du spectre de la section efficace d'absorption à l'aide de la théorie de Mc-Cumber. Tous les spectres sont représentés dans les Figures 4.8, 4.9 et 4.10.



**Figure 4.8 :** La section efficace d'absorption et la section efficace d'émission par Mc-Cumber de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  du verre SL1PE0.25.



**Figure 4.9 :** La section efficace d'absorption et la section efficace d'émission par Mc-Cumber de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  du verre SL2PE0.25.



**Figure 4.10 :** La section efficace d'absorption et la section efficace d'émission par Mc-Cumber de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  du verre SL3PE0.25.

On observe que le verre SL3PE0.25 présente la section efficace d'émission stimulée la plus élevée ( $\sigma_e = 8.48 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) en utilisant la formule Mc-Cumber avec la section efficace d'absorption correspondant la plus élevée aussi ( $\sigma_a = 7.56 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ). Ces valeurs élevées sont dues à la valeur de la probabilité de transition radiative spontanée élevée. Notant que le remplacement du sodium par du lithium dans les verres plomb-antimoine diminue les sections efficaces d'absorption et d'émission. Ces remarques sont les mêmes trouvées dans les verres phospho-tellurites[9].

La Figure 4.11 montre la courbe de la section efficace de gain en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du verre SL3PE0.25 : 0.25% Er<sup>3+</sup> dans le domaine de 1425 - 1650 nm. Ainsi, pour un taux d'inversion de 60%, le gain sera positif à 1532 nm. A ( $\beta=1$ ) tous les ions sont dans l'état excité, la section efficace de gain est de  $8.48 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  à 1532 nm et cette valeur  $\sigma_g$  est meilleure que dans le verre SNZE1 ( $7.14 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) [4].

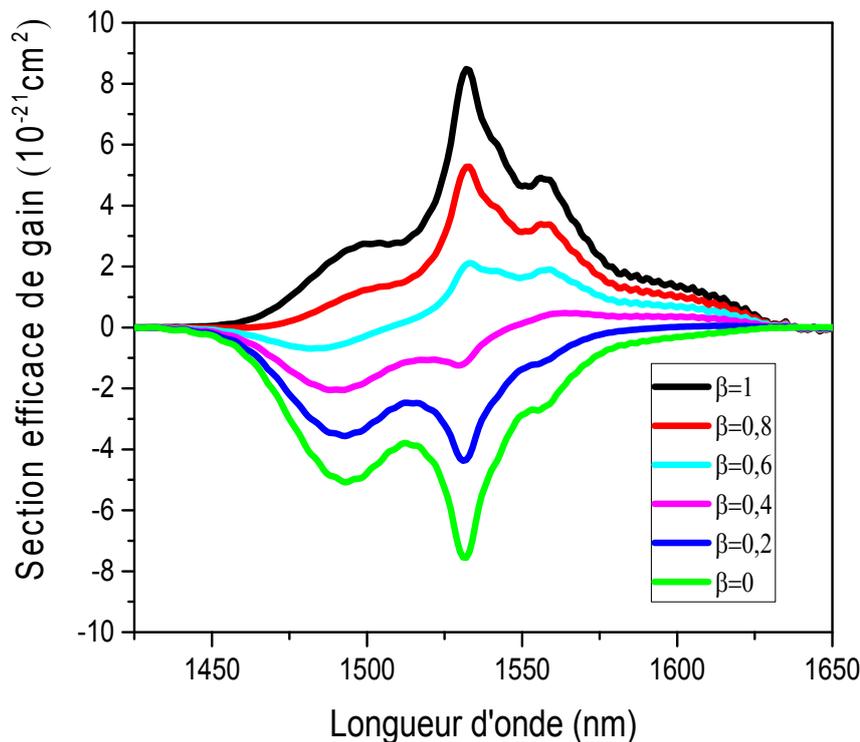
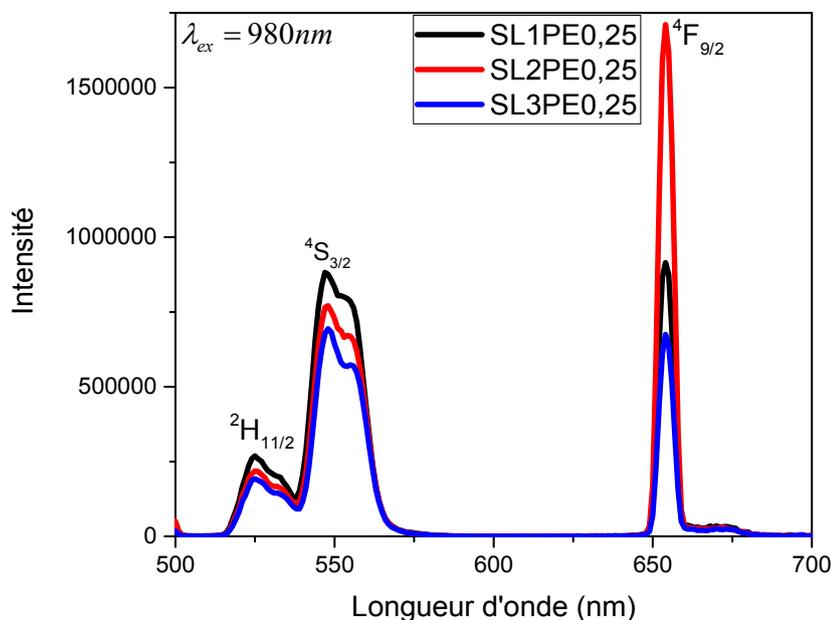


Figure 4.11 : La section efficace de gain dans le verre SL3PE0.25.

#### 4.7 L'émission dans le visible :

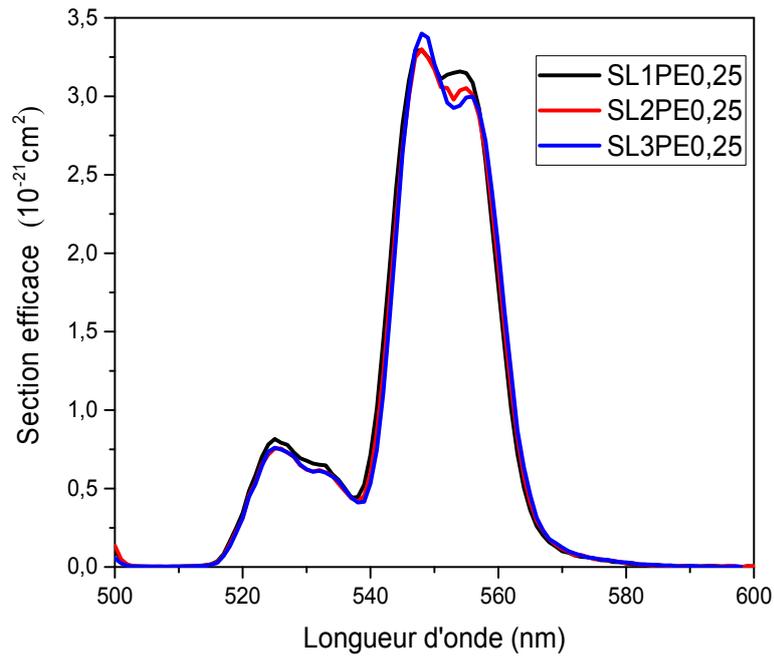
Les spectres de la luminescence up-conversion dans le visible pour les verres SLxPE dopés 0.25% Er<sup>3+</sup> sont enregistrés dans le domaine 500 – 700 nm à température ambiante et sous excitation à  $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ . Les spectres sont présentés sur la Figure 4.12. Ils sont composés des mêmes bandes d'émission que celles trouvées dans le verre SNXPE0.25. Une bande située à 652 nm correspondant à la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et les bandes localisées à 522 et 545 nm de la luminescence verte, correspondant respectivement aux transitions  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . L'intensité des deux bandes d'émission verte diminue en fonction de l'accroissement du taux en oxyde de plomb dans les verres SLxPE0.25.



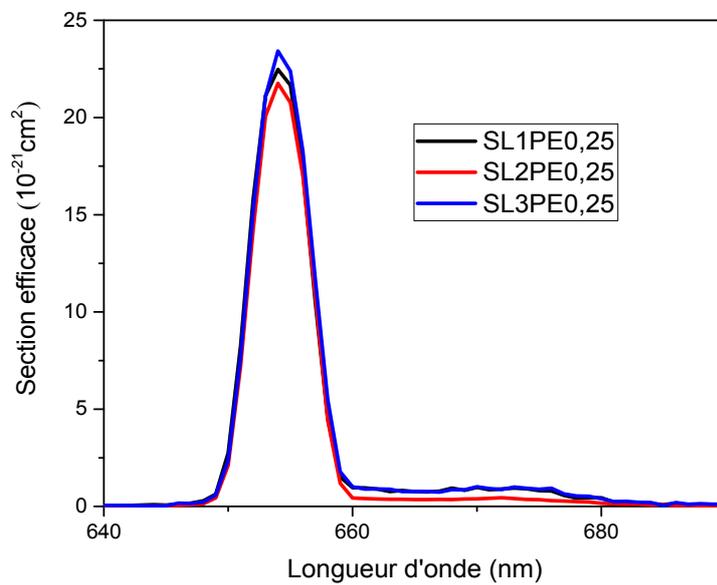
**Figure 4.12 :** Spectres d'émission dans le visible des verres SLxPE0.25.

Les interprétations des mécanismes possibles d'up-conversion des verres SLxPE0.25 sont les mêmes que ceux des verres SNxPE0.25 (voire Chapitre 3).

Le Tableau 4.11 donne les informations relatives à plusieurs propriétés radiatives importantes telles que la largeur à mi-hauteur maximale FWHM, section efficace d'émission  $\sigma_e$ , gain optique  $\sigma_{em} \times \tau$  et gain de la largeur de bande  $\sigma_e \times \text{FWHM}$ , rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) pour les verres SNxPE0.25 et autre verre ZnAlBiBER05 [10].



**Figure 4.13** : Sections efficaces d'émission par méthode F-L de la transition  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$  des verres SLxPE0.25.



**Figure 4.14** : Sections efficaces d'émission par méthode F-L de la transition  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  des verres SLxPE0.25.

**Table 4.11 :** La largeur à mi-hauteur maximale FWHM, section efficace d'émission  $\sigma_e$  ( $10^{-21} \text{cm}^2$ ), gain optique  $\sigma_{em} \times \tau$  ( $10^{-24} \text{cm}^2 \text{s}$ ) et gain de la largeur de bande  $\sigma_e \times \text{FWHM}$  ( $10^{-28} \text{cm}^3$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) pour les verres SLxPE0.25, SN3PE0.25 et ZnAlBiBEr05.

Le verre	$\lambda$ (nm)	$\tau_{rad}$ ms	B	FWHM nm	$\sigma_{em}$ ( $1e^{-21} \text{cm}^2$ )	$\sigma_{em} \times \tau$ ( $1e^{-24} \text{cm}^2 \text{s}$ )	$\sigma_e \times \text{FWHM}$ ( $1e^{-28} \text{cm}^3$ )
$(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$							
SL1PE0.25	548	0.27	0.717	17.56	3.16	0.86	55.49
SL2PE0.25	548	0.28	0.719	17.49	3.30	0.92	57.71
SL3PE0.25	548	0.27	0.714	17.25	<b>3.40</b>	<b>0.93</b>	<b>58.65</b>
SN3PE0.25	548	0.24	0.725	17.67	<b>3.99</b>	<b>0.95</b>	<b>70.93</b>
ZnAlBiBEr05[10]	543	/	/	23.00	3.18	1.01	73.0
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$							
SL1PE0.25	652	0.32	0.90.	6.49	22.47	7.19	123.36
SL2PE0.25	652	0.36	0.899	5.47	21.76	7.83	119.02
SL3PE0.25	652	0.33	0.905	<b>5.44</b>	<b>23.43</b>	<b>7.73</b>	<b>127.45</b>
SN3PE0.25	652	0.31	0.899	<b>5.51</b>	<b>25.64</b>	<b>7.94</b>	<b>141.27</b>
ZnAlBiBEr05[10]	656	/	/	25	6.67	2.62	167.0

A partir du Tableau 4.11, on observe que dans les verres SLxPE0.25, le verre SL3PE0.25 possède la section efficace d'émission stimulée plus élevée pour la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et on trouve la même remarque pour la valeur du  $\sigma_e \times \text{FWHM}$ . Le remplacement du sodium par le lithium réduit les valeurs des paramètres laser et en particulier les valeurs de section efficace d'émission stimulée et  $\sigma_e \times \text{FWHM}$ .

Pour la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , les valeurs de la section efficace d'émission et le gain optique dans nos verres sont plus grandes que celles des verres ZnAlBiBEr05 et nous trouvons le contraire pour la valeur du  $\sigma_e \times \text{FWHM}$ .

Pour la transition  $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ , les valeurs  $\sigma_e \times \text{FWHM}$  et le gain optique dans les verres SN3PE0.25 et ZnAlBiBEr05 donnent presque les mêmes valeurs.

Par conséquent les verres SN3PE0.25 et SL3PE0.25 peuvent être suggéré comme une bonne matrice hôte pour donner une luminescence de up-conversion dans la région rouge correspondant à la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  à 656 nm et la région verte correspondant à la

transition (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> à 548 nm sous excitation à λ<sub>exc</sub> = 980 nm.

La Figure 4.15 présente la courbe du gain en fonction de la longueur d'onde λ du verre SL3PE0.25 dans le domaine de 630 - 680 nm. Ainsi, pour un taux d'inversion de 40%, le gain sera positif à 663 nm.

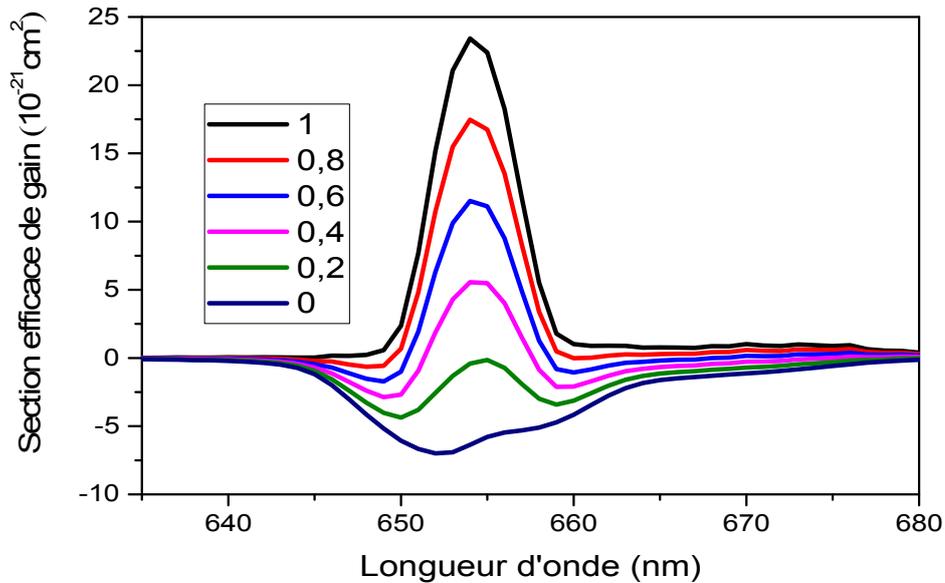


Figure 4.15 : La section efficace de gain dans le verre SL3PE0.25.

#### 4.8 Conclusions :

Les propriétés optiques spectroscopiques des deux matrices (SNxP et SLxP) dopées Er<sup>3+</sup> ont été étudiées dans les deux chapitres 3 et 4. Les résultats montrent que les verres SN3PE0.25 et SL3PE0.25 ont donné les meilleurs paramètres laser par rapport aux verres d'oxydes. Ces résultats confirment que les deux verres SN3PE0.25 et SL3PE0.25 dopés 0.25Er<sup>3+</sup> pourraient être un candidat potentiel pour l'amplificateur à fibre optique ainsi que pour les applications à émission verte et rouge.

#### 4.9 Bibliographies :

- [1] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Pillonnet and K. Lebbou, *J. Jallcom*. 603 (2014) 132–135.
- [2] T. Som, B. Karmakar, *J. Non-Crystalline Solids*. 356 (2010) 987-999.
- [3] L. Wetenkamp, G.F. West and H. T6bben, *J. Non-Crystalline Solids*. 140 (1992) 35-40.
- [4] M. Hamzaoui1, M. T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z. G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain1, and J. Zavadil, *J. Jallcom Phys. Status Solidi. B* (2012).
- [5] Jianhu Yang, Shixun Dai, Yuefen Zhou, Lei Wen, Lili Hu et al. *J. Appl. Phys.* Vol. 93, No. 2, 15 January 2003.
- [6] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid. *J. Luminescence*. 2013.12.008.
- [7] H. Fares, H. Elhouichet, B. Gelloz and M. Férid, *J. Appl. Phys.* 116 (2014).
- [8] M. J, de Castro and J.M. F, Navarro, *J. Appl Phys B*. 106 (2012) 669-675.
- [9] P. Nandi, G. Jose, *J. Optics Communications*. 265 (2006) 588-593.
- [10] K. Swapna, Sk. Mahamuda, M. Venkateswarlu, et al, *J. Luminescence*. 391 (2014) 43-48.

## Chapitre 5 :

### *Etude de la luminescence des verres $(59.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{M}_2\text{O}-30\text{PbO}-0.25\text{Er}_2\text{O}_3-0.25\text{Yb}_2\text{O}_3$ avec $(\text{M}=\text{Li}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{O})$*

#### **5.1 Introduction :**

Les résultats de l'étude spectroscopique d'ion  $\text{Er}^{3+}$  sur les deux verres SN3P et SL3P ont montré la possibilité de leur application dans les fibres optiques. Généralement l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  a souvent été utilisé comme sensibilisant pour les ions  $\text{Er}^{3+}$  afin d'améliorer l'intensité de l'émission en raison de sa section efficace d'absorption importante pour le rayonnement à 980 nm et son transfert d'énergie à l'ion  $\text{Er}^{3+}$  en raison de ses niveaux d'énergie favorables [1] surtout pour l'émission dans l'infrarouge et visible. Dans ce chapitre l'ajout de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , comme ion sensibilisateur de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , son influence sur les propriétés spectroscopiques des verres SN3PE0.25 et SL3PE0.25 qui sont étudiés ainsi que sur les mécanismes de transfert d'énergie entre les ions de la matrice.

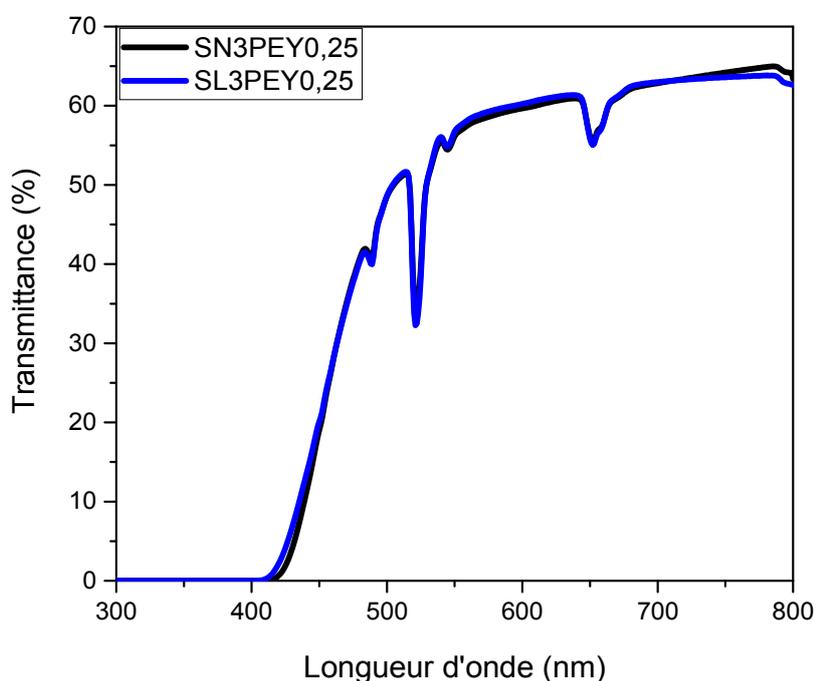
#### **5.2 Transmission UV- visible :**

La première propriété spectroscopique à étudier est le spectre de transmission UV- visible. On peut calculer à partir de ce spectre l'énergie du band gap optique  $E_{\text{opt}}$  et l'indice de réfraction. Les différents échantillons des verres utilisés pour cette étude ont été synthétisés suivant le mode d'élaboration décrit dans le premier chapitre. Les compositions chimiques des deux matrices sont :  $(59.50)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{M}_2\text{O}-30\text{PbO}-0.25\text{Er}_2\text{O}_3-0.25\text{Yb}_2\text{O}_3$  avec  $(\text{M}=\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O})$  noté SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25.

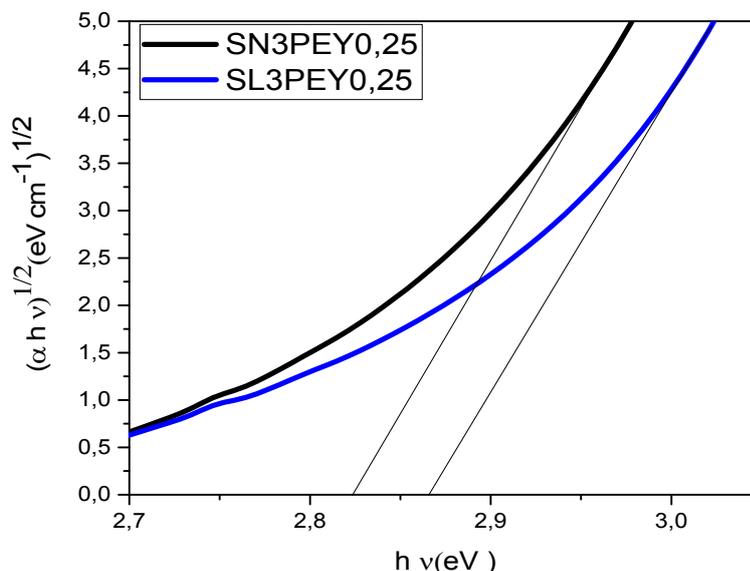
Les spectres UV- visible sont représentés sur la Figures 5.1. Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR opérant entre 200 nm et3000 nm. L'épaisseur des échantillons est de  $\cong 2.25$ mm. Il n'y a pas de différence significative pour les deux matrices étudiées. Les valeurs obtenues de l'énergie du gap optique  $E_{opt}$  et de l'indice de réfraction des deux matrices sont récapitulées dans le Tableau 5.1. L'effet du codopage par les ions d'Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> il n'ya pas d'effet significatif sur les valeurs de l'énergie du gap optique  $E_{opt}$  et de l'indice de réfraction.

**Tableau 5.1 :** Les valeurs de l'énergie du gap optique  $E_{opt}$  et de l'indice de réfraction des deux matrices.

Le verre	$E_{opt}$ (eV)	(n)
SN3PEY0.25	2.823	2.079
SL3PEY0.25	2.851	2.073



**Figure 5.1 :** Spectres de transmission UV-Visible pour des verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25.



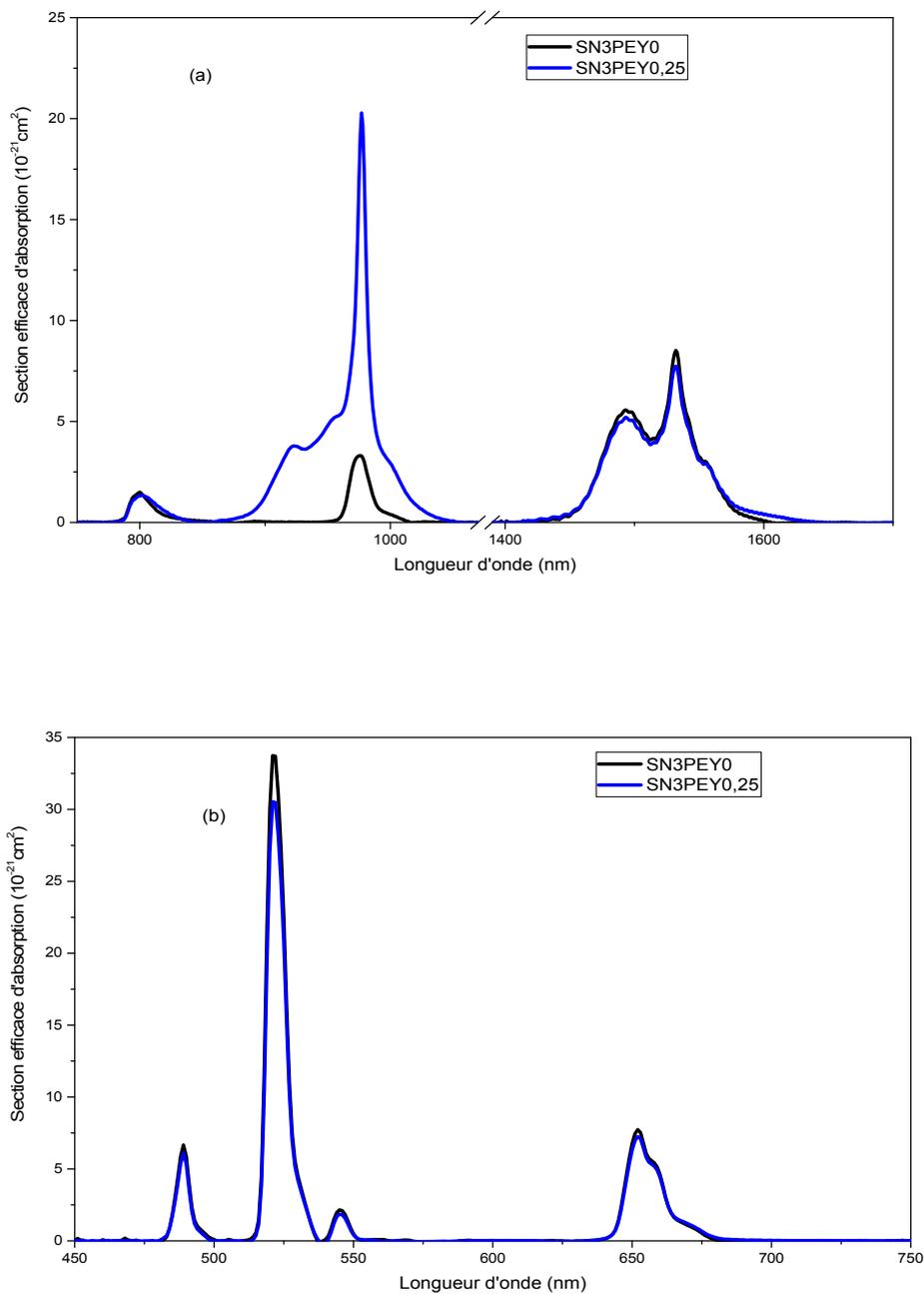
**Figure 5.2:** Courbes  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  pour les verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25.

### 5.3 Spectroscopie d'absorption à température ambiante :

L'absorption d'un verre est le deuxième des paramètres spectroscopiques étudiés. En effet, à partir de mesure d'absorption, il est possible de calculer les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde. Il est également possible de déterminer les durées de vie radiatives des niveaux énergétiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  grâce à l'analyse de Judd-Ofelt.

#### 5.3.1 Cas des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-30\text{PbO}$ co-dopé $\text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$ :

Dans la Figure 5.2, on présente les spectres des sections efficaces d'absorption des verres SN3PEY0.25 et SN3PEY0. Cette Figure montre que les spectres d'absorption en sections efficaces de verres co-dopés par Er/Yb (SN3PEY0.25) sont semblables aux spectres d'absorption en section efficace dans le verre dopé seulement par  $\text{Er}^{3+}$  (SN3PEY0) sauf qu'il présente un pic très intense à 976 nm correspond à la transition  ${}^2\text{F}_{7/2}$  vers  ${}^2\text{F}_{5/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ . Cette bande intense sera utilisée pour exciter les ions afin d'obtenir la luminescence des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans l'infrarouge et le visible par transfert d'énergie. On peut aussi noter que la valeur de la section efficace d'absorption a légèrement diminuée après l'ajout d'ytterbium, ce qui traduit une diminution de la valeur des probabilités de transition radiative.



**Figure 5.3 :** Spectres des sections efficaces d'absorption des verres SN3PEY0 et SN3PEY0.25 dans la région : a-NIR et b-visible.

### 5.3.2 Cas des verres 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-30PbO co-dopé Er<sup>3+</sup> / Yb<sup>3+</sup> :

Les spectres des sections efficaces d'absorption des verres SL3PEY0.25 et SL3PEY0 sont représentés sur la Figure 5.4. Cette Figure montre que les bandes d'absorption dans les verres SL3PEY0.25 et SL3PEY0 sont semblables. Mais le verre SL3PEY0.25 présente un pic très intense à 976 nm par rapport à celui du verre SL3PEY0. Les sections efficaces des verres étudiés sont comparées dans le Tableau 5.3. Nous rappelons que la section efficace d'absorption du verre contenant l'Yb<sup>3+</sup> dans le verre SN3PEY0.25 est 5.6 fois plus importante que celle de l'Er<sup>3+</sup> dans le verre SN3PEY0 et la section efficace d'absorption du verre contenant l'Yb<sup>3+</sup> dans le verre S3PEY0.25 est 9.89 fois plus importante que celle de l'Er<sup>3+</sup> dans le verre SL3PEY0. La section efficace d'absorption de Yb<sup>3+</sup> dans le verre SL3PEY0.25 est supérieure que celle de Yb<sup>3+</sup> dans le verre SN3PEY0.25.

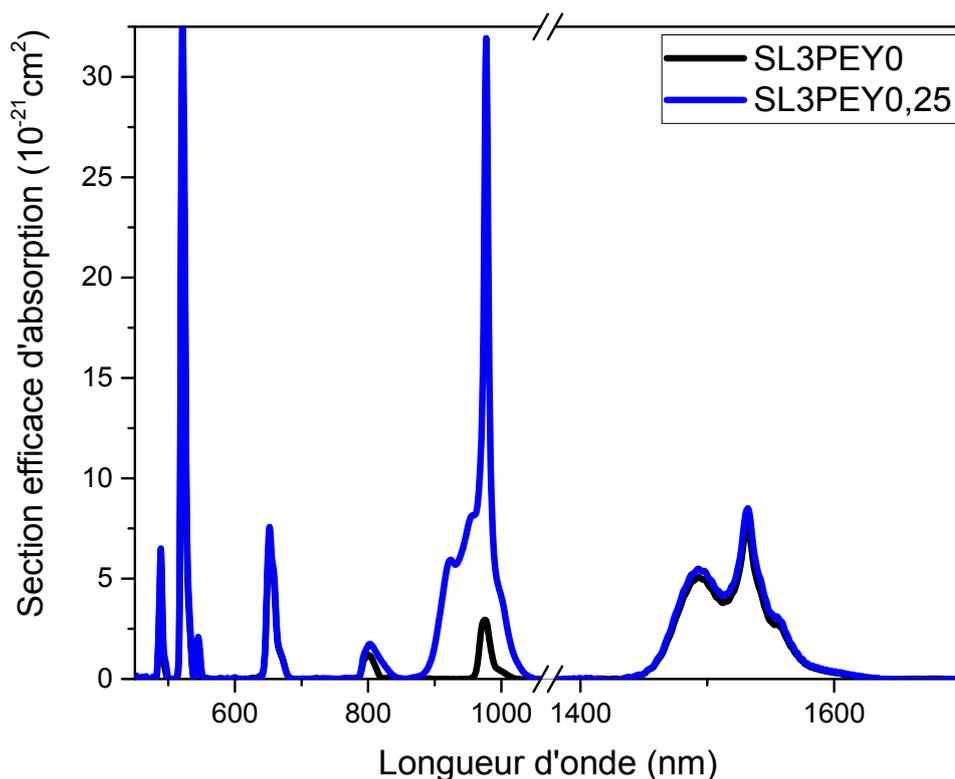


Figure 5.4 : Spectre d'absorption des verres SL3PEY<sub>x</sub> (x=0 et 0.25mol%).

**Tableau 5.2** : Sections efficaces de l'Erbium et de l'Ytterbium à 980 nm des verres étudiés.

Le verre	Section efficace d'absorption (10 <sup>-20</sup> cm <sup>-2</sup> )			
	à 980nm			à 1532nm
	$\sigma_{\text{Abs}}(\text{Er/Yb})$	$\sigma_{\text{Abs}}(\text{Er})$	$\sigma_{\text{Abs}}(\text{Yb})$	$\sigma_{\text{Abs}}(\text{Er})$
<b>SN3PEY0</b>	3.33	3.33	0	8.50
<b>SN3PEY0.25</b>	20.28		16.95	7.73
<b>SL3PEY0</b>	2.94	2.94	0	7.56
<b>SL3PEY0.25</b>	32.02		29.08	8.50

#### 5.4 Analyse de Judd-Ofelt et paramètres radiatives :

Les procédures de calcul des paramètres sont identiques à celles adoptées dans chapitre 1 et 2. Les calculs des forces de transition dipolaire électrique expérimentales  $S_{\text{exp}}(10^{-20} \text{cm}^{-2})$ , des forces de transition dipolaire électrique calculées  $S_{\text{cal}}(10^{-20} \text{cm}^{-2})$ , du facteur de qualité spectroscopique RMS ( $10^{-20} \text{cm}^{-2}$ ), des paramètres Judd-Ofelt et du facteur de qualité spectroscopie  $\chi$  sont regroupées dans le Tableau 5.3 pour des verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25. Les résultats ont montré que les valeurs des paramètres de J-O dans l'échantillon SL3PEY0.25 étaient élevées par rapport à celles de l'échantillon SN3PEY0.25. Cela est dû à la section efficace élevée dans l'échantillon SL3PEY0.25 par rapport à l'échantillon SN3PEY0.25.

Dans les Tableau 5.4 nous donnons les résultats de la probabilité d'émission spontanée, le temps de vie radiative  $\tau_{\text{rad}}$  et le rapport de branchement  $\beta$  des deux matrices SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25. Les valeurs de probabilité d'émission spontanée de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  sont estimées à  $301.68 \text{ s}^{-1}$  et  $322.24 \text{ s}^{-1}$  pour les verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25 respectivement et elles permettent de prévoir une émission infrarouge efficace à  $1.53 \mu\text{m}$ . Nous remarquons aussi que les rapports de branchement des transitions  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  et  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  sont respectivement 90.3% et 93%, indiquant que les luminescences dans le visible

sont dominées par les émissions rouge et verte.

**Tableau 5.3** : Les valeurs de la longueur d'onde maximum de la bande d'absorption  $\lambda$ , les coefficients d'absorption intégrés  $\Gamma$ , les forces de transition dipolaire électrique, paramètres J-O, le facteur de qualité de l'ajustement RMS et le facteur de qualité spectroscopie  $\chi$  pour les verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25.

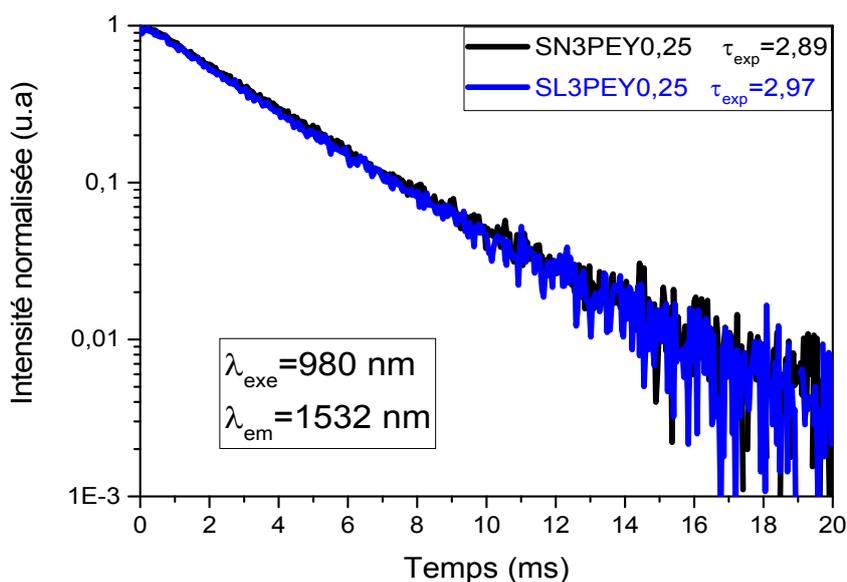
Transition $^4I_{15/2}$	SN3PEY0.25				SL3PEY0.25		
	$\lambda$ nm	$\Gamma$ cm <sup>-1</sup> nm	S <sub>exp</sub> 10 <sup>-20</sup> cm <sup>-2</sup>	S <sub>cal</sub> 10 <sup>-20</sup> cm <sup>-2</sup>	$\Gamma$ cm <sup>-1</sup> nm	S <sub>exp</sub> 10 <sup>-20</sup> cm <sup>-2</sup>	S <sub>cal</sub> 10 <sup>-20</sup> cm <sup>-2</sup>
$^4I_{13/2}$	1532	31.47	1.724	1.574	35.00	1.882	1.754
$^4I_{9/2}$	801	2.17	0.319	0.269	3.52	0.496	0.302
$^4F_{9/2}$	652	7.13	1.289	1.230	7.82	1.355	1.376
$^4S_{3/2}$	545	0.87	0.188	0.203	0.59	0.122	0.226
$^2H_{11/2}$	521	16.28	3.682	3.686	18.93	4.105	4.108
$^4F_{7/2}$	489	1.73	0.417	0.797	2.79	0.644	0.889
<b>Paramètres J-O (10<sup>-20</sup>cm<sup>-2</sup>)</b>							
$\Omega_2=$	4.184				4.656		
$\Omega_4=$	1.504				1.687		
$\Omega_6=$	0.919				1.023		
<b>RMS (10<sup>-20</sup>cm<sup>-2</sup>)</b>	0.21				0.18		
$\chi$	1.64				1.65		

**Table 5.4** : Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) pour les verres SM3PEY0.25 avec (M=N et L).

Transition	Énergie (cm <sup>-1</sup> )	SN3PEY0.25			SL3PEY0.25		
		$A_{rad}(s^{-1})$	$\beta$ (%)	$\tau$ (ms)	$A_{ed}(s^{-1})$	$\beta$ (%)	$\tau$ (ms)
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6527.42	301.68	100	3.314	322.24	100	3.10
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	3600	60.20	10.33	1.716	63.72	9.97	1.56
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12484.39	522.50	89.67	1.716	575.35	90.03	1.56
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	2150	6.14	1.38	2.251	6.26	1.27	2.03
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	5750	85.94	19.34	2.251	94.66	19.25	2.03
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	12500	352.21	79.27	2.251	390.73	79.47	2.03
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2900	11.75	0.36	0.304	12.67	0.35	0.28
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	5050	160.26	4.88	0.304	172.99	4.76	0.28
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	8650	146.52	4.46	0.304	162.19	4.46	0.28
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	15337.42	2967.83	90.31	0.304	3284.60	90.42	0.28
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6100	133.66	4.19	0.314	147.57	4.20	0.28
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	8250	69.70	2.19	0.314	76.81	2.19	0.28
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	11850	885.34	27.77	0.314	974.96	27.77	0.28
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	18348.62	2099.07	65.85	0.314	2311.55	65.84	0.28
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	4000	55.95	0.36	0.064	61.54	0.36	0.058
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6900	225.46	1.44	0.064	248.38	1.45	0.058
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	9050	381.80	2.45	0.064	396.97	2.31	0.058
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	12650	411.67	2.64	0.064	438.28	2.55	0.058
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	19193.86	14529.75	93.11	0.064	16016.95	93.33	0.058
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	5150	54.68	0.71	0.131	55.71	0.66	0.12
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8050	293.07	3.83	0.131	320.03	3.79	0.12
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	10200	489.92	6.40	0.131	542.48	6.43	0.12
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	13800	1114.31	14.57	0.131	1236.48	14.65	0.12
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	20449.90	5696.58	74.48	0.131	6286.50	74.47	0.12

### 5.5 Déclin de Fluorescence :

La Figure 5.5 présente les enregistrements de la courbe du déclin de fluorescence des ions Er/Yb dans les différents échantillons de verres étudiés pour la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Les durées de vie peuvent être judicieusement calculées en utilisant l'expression (3.5). Les valeurs de la durée de vie expérimentale et radiative et rendement quantique sont regroupées dans le Tableau 5.5.



**Figure 5.5 :** Déclin de la fluorescence de la de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  des verres SN3PEY0.25 et SL3PEY0.25.

**Table 5.5 :** Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ), durée de vie expérimentale ( $\tau_{exp}$ ) et rendement quantique ( $\eta$ ) des verres étudiés.

Le verre	La durée de vie (ms)		Rendement quantique (%)
	Radiative	Expérimentale	
<b>SN3PEY0.25</b>	3.31	2.89	87.31
<b>SL3PEY0.25</b>	3.10	3.00	96

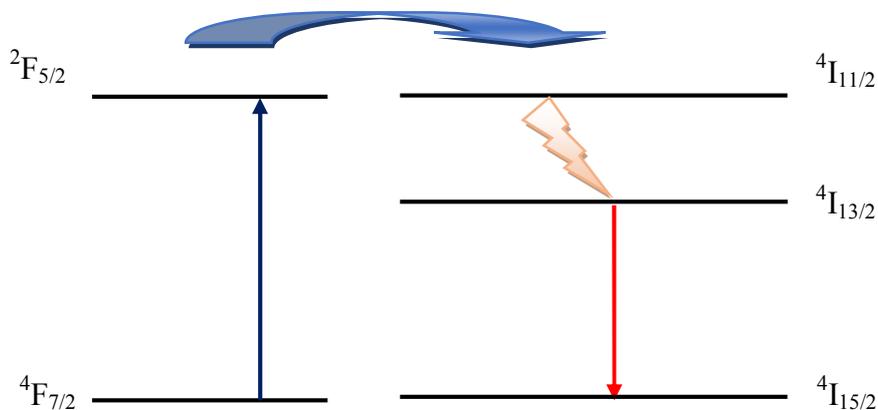
## 5.6 Les sections efficaces d'absorption et émission :

### 5.6.1 La transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ :

Les spectres de photoluminescence de la bande d'émission forte à 1532 nm des verres sont enregistrés, entre 1400 et 1700 nm, par excitation directe d'ions Er<sup>3+</sup> ( $\lambda_{exc} = 980$  nm) à température ambiante et ils sont représentés sur la Figure 5.7. La bande de Photoluminescence est attribuée à la transition interne  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dans la configuration  ${}^4F^{11}$ . L'intensité d'émission à 1,532 nm a été significativement améliorée après l'ajout d'oxyde d'ytterbium. Cette émission est le résultat d'une augmentation du peuplement du niveau  ${}^4I_{11/2}$ . Les mécanismes responsables de l'augmentation peuplement du niveau  ${}^4I_{11/2}$  sont le transfert d'énergie entre ytterbium et erbium et absorption dans l'état fondamental.

- L'absorption dans l'état fondamental : voir (chapiter 3)
- Le transfert d'énergie entre ytterbium et erbium : lorsque le système est excité à 980nm, le photon exciteur est absorbé par l'ion Yb<sup>3+</sup> induisant la transition  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ , comme le montre le Figure 5.6. Si l'un des ions Er<sup>3+</sup> est suffisamment proche d'un ion Yb<sup>3+</sup>, l'énergie peut, alors, lui être transférée sur le niveau  ${}^4I_{11/2}$ . Par relaxation non radiative, l'ion Er<sup>3+</sup> revient sur le niveau  ${}^4I_{13/2}$ . À cause des ions Yb<sup>3+</sup>, la densité de population sur le niveau  ${}^4I_{13/2}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> augmente [2].

La section efficace d'émission stimulée peut être obtenue à partir d'un spectre de Photoluminescence en utilisant la formule de Fuchtbauer–Ladenburg (F–L). La Figure 5.8 montre les spectres de section efficace d'absorption et d'émission des verres étudiés.



**Figure 5.6** : Le transfert d'énergie entre les ions Yb<sup>3+</sup> (donneurs) et Er<sup>3+</sup> (accepteurs).

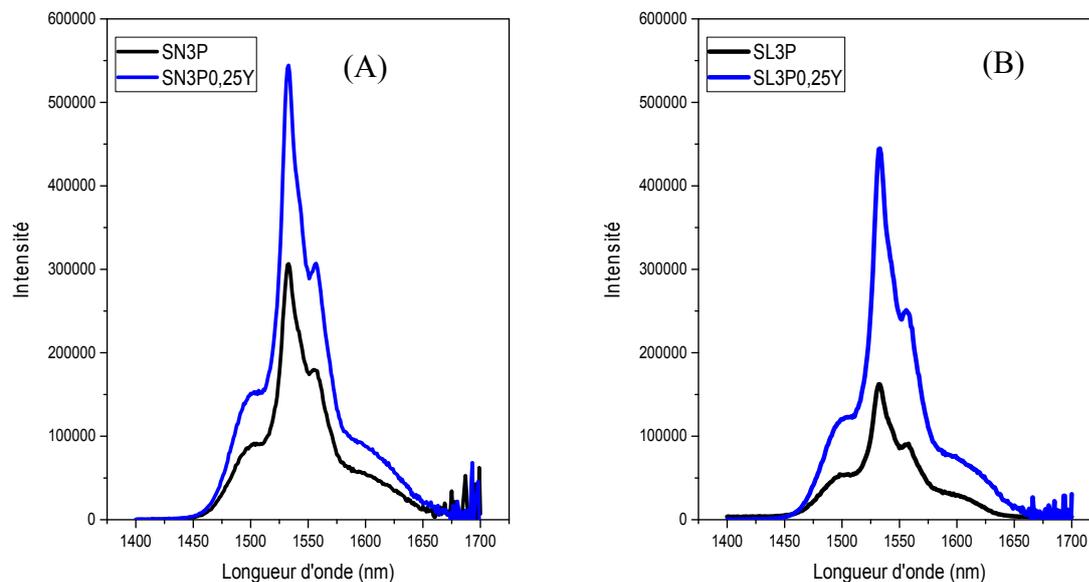


Figure 5.7 : (A) Spectres de fluorescence d'émission pour les verres : (A) SN3PEY0.25 et (B) SL3PEY0.25.

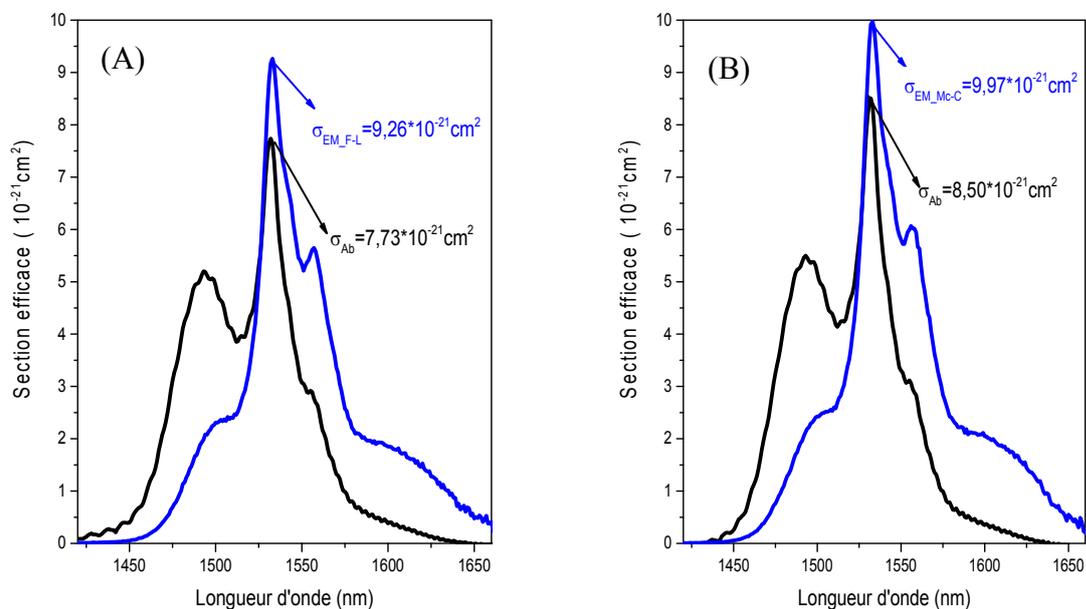


Figure 5.8 : Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour les verres : (A) SN3PEY0.25 et (B) SL3PEY0.25.

La Figure 5.8 montre que l'ajout d'ytterbium dans le verre SN3PEY0 n'affecte pas sur la valeur de la section efficace d'émission. En effet, la probabilité de transition a diminué dans ce verre. Ceci peut être attribué à la présence d'impuretés dans ce verre (comme le groupe hydroxyle qui affecte énormément l'extinction de la luminescence en entraînant la migration du rayonnement (voir chapitre 1)). On peut aussi considérer que le transfert d'énergie entre ytterbium et erbium est l'une des raisons qui entraînent une diminution de la valeur de la section efficace d'émission. Mais on note une amélioration de la valeur de la section efficace d'émission après l'ajout d'Ytterbium dans le verre SL3PEY0. Cela peut être dû au taux inférieur des ions OH<sup>-</sup>.

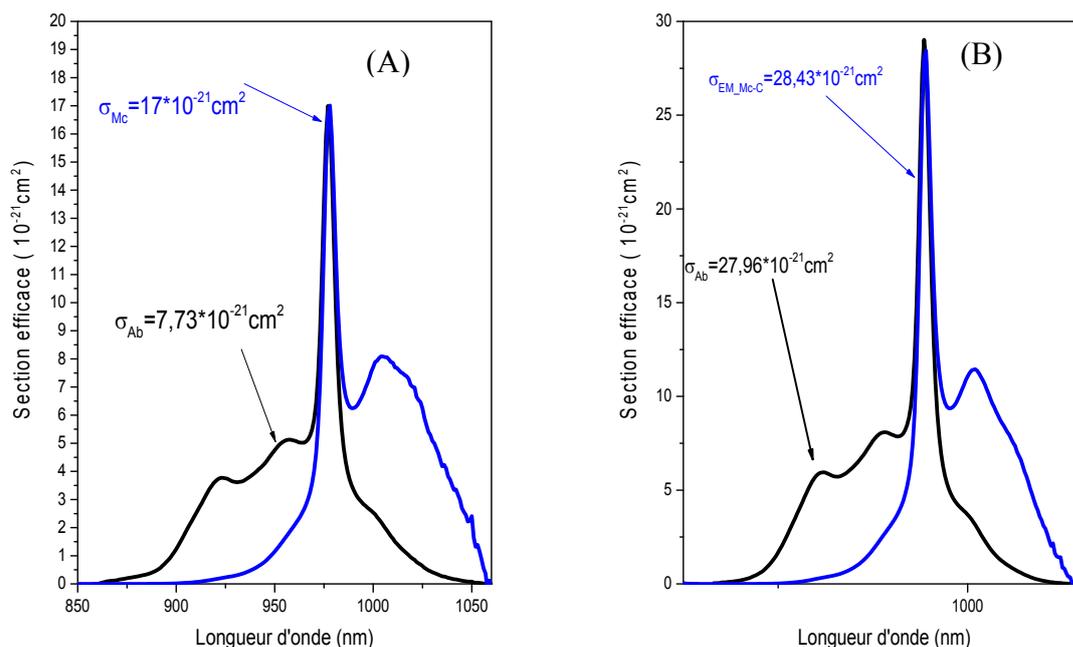
Tous les paramètres laser obtenus dans cette étude pour le verre co-dopé (SL3PEY0.25) et autres verres par rapport à la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  sont illustrés dans le Tableau 5.6. Dans ce dernière Tableau on montre que les valeurs des paramètres laser obtenus pour l'échantillon SL3PEY0.25 sont légèrement supérieures à celui du verre SN3PEY0.25. De plus, ces paramètres sont trouvés plus large en comparaison avec ceux des verres phosphate et silice. Ces résultats indiquent que nos verres co-dopé Er/Yb présentent d'excellentes propriétés laser et peuvent être des matériaux prometteurs pour les amplificateurs optiques.

**Tableau 5.6 :** Largeur de bande effective  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (nm), FWHM (nm), ( $10^{-21}\text{cm}^2$ ), section efficace d'émission  $\sigma_e$ ( $10^{-21}\text{cm}^2$ ),  $\text{FWHM} \times \sigma_e$ ( $10^{-28}\text{cm}^3$ ), et gain de la largeur de bande  $\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$  ( $10^{-28}\text{cm}^3$ ) par rapport à la bande PL à 1,532 nm pour les verres SL3PEY0.25, SL3PEY0.25 et comparaison avec d'autres systèmes de verres.

Le verre	FWHM	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$	$\sigma_e$	$\text{FWHM} \times \sigma_e$	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$	références
<b>SL3PEY0.25</b>	<b>37.88</b>	<b>54.66</b>	<b>9.97</b>	<b>377.66</b>	<b>544</b>	<b>Ce travail</b>
<b>SN3PEY0.25</b>	<b>37.77</b>	<b>55</b>	<b>9.26</b>	<b>342.00</b>	<b>509</b>	<b>Ce travail</b>
<b>Phosphate</b>	55.00	81	6.5	358.00	527	[3]
<b>silice</b>	43	65	5.7	245.1	403.00	[4]

### 5.6.2 La transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ :

A partir des spectres d'absorption en section efficace nous avons calculé les sections efficaces d'émission en utilisant la théorie de McCumber. La Figure 5.9 explique les spectres de la section efficace d'absorption et d'émission des deux matrices.



**Figure 5.9** : Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre :

(A) SN3PEY0.25 et (B) verre SL3PEY0.25.

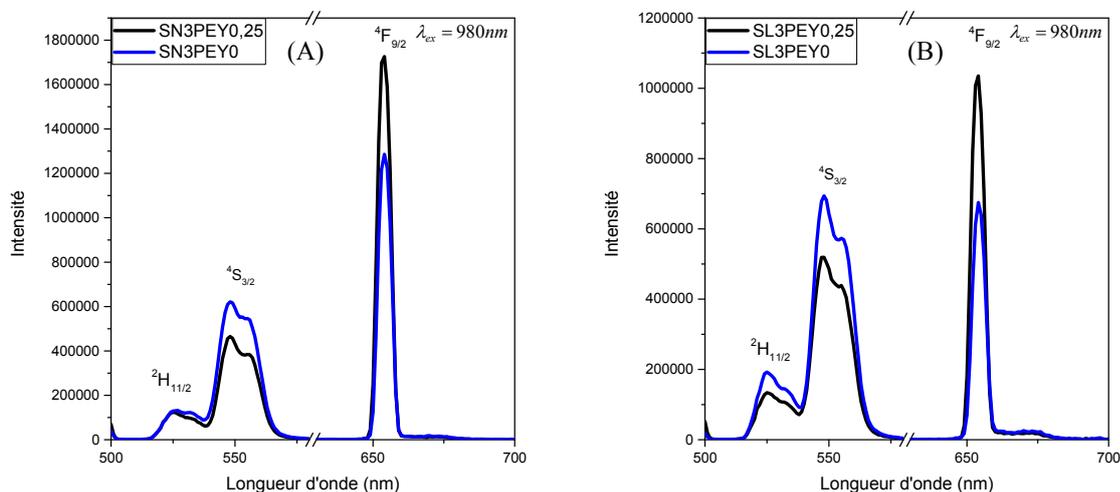
Les résultats de comparaison pour les deux matrices sont schématisées dans la Figure 5.10. On observe que la valeur de la section efficace d'émission pour le verre SL3PEY0.25 est légèrement supérieure pour le verre SN3PEY0.25. La valeur de la section efficace d'émission est de 28.43 cm<sup>2</sup> à 980 nm pour le verre SL3PEY0.25 et cette valeur est meilleure que dans le verre phosphate tellurite 30PT1Yb ( 17 × 10<sup>-21</sup>cm<sup>2</sup>) [5].

### 5.6.3 La transition (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> :

Les spectres de luminescence dans visible des deux matrices étudiées sont mesurés à la température ambiante sous excitation ( $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ ) et ils sont présentés dans la Figure 5.10. Cette Figure aborde que les bandes d'émission dans des deux matrices dopés Er et codopés Er/Yb sont semblables. Ces bandes d'émission sont :

- L'émission verte correspond aux transitions (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>.
- L'émission rouge correspond à la transition <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>.

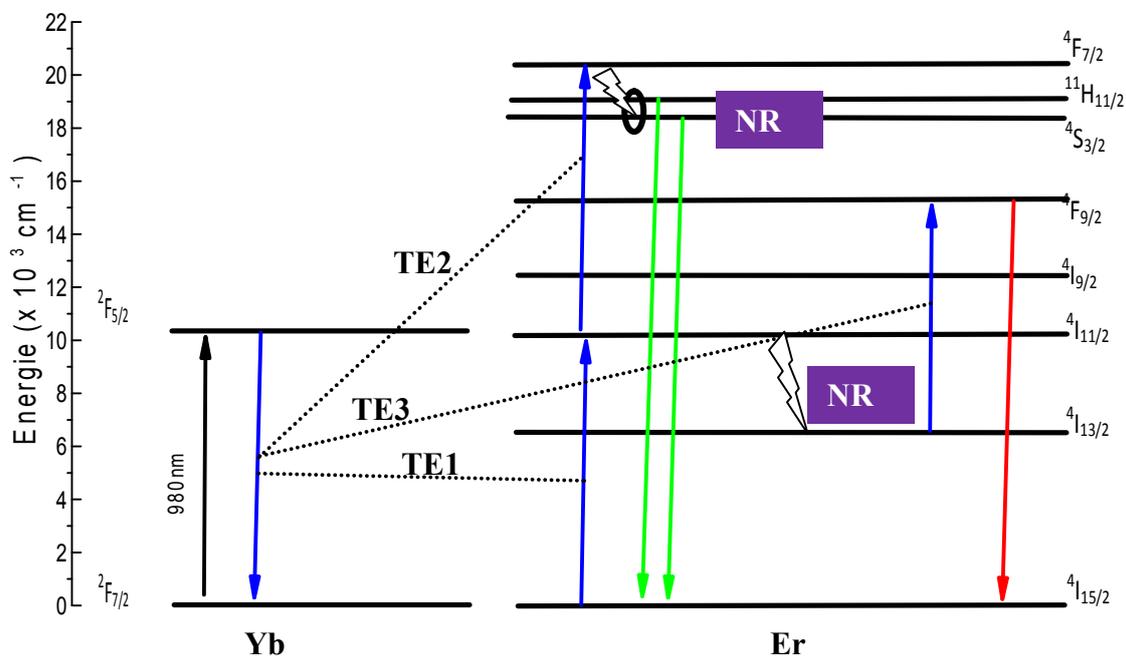
Dans les deux matrices, nous observons une amélioration des émissions rouges par rapport aux émissions vertes après addition oxyde Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Généralement, les processus d'up-conversion dans les verres codopés par Er/Yb sont divisés en deux parties : la première partie concerne les transferts d'énergie entre Er<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> (voir chapitre 3) et la deuxième partie concerne les transferts d'énergie entre Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup>. Ils sont expliqués ci-dessous. La Figure 5.11 montre que les transferts d'énergie entre Er/Yb responsables de l'émission verte et rouge dans le verre codopés sous  $\lambda_{exc}=980 \text{ nm}$ .



**Figure 5.10 :** Les spectres de section efficace d'absorption et d'émission pour le verre :  
(A) SN3PEY0.25 et (B) SL3PEY0.25.

L'émission verte produite par absorption de deux photons (ces photons sont émis par Yb après absorption à l'état fondamental (GSA)) par un seul ion d'Er. L'ion Er<sup>3+</sup> est excité de l'état fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> vers l'état <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> par l'absorption de l'état fondamental (GSA), puis un second photon excitant fait passer l'ion Er<sup>3+</sup> de l'état <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> vers l'état <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> suivie du peuplement, par transitions non radiatives, des niveaux <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> provoquant le émissions verte (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) [2].

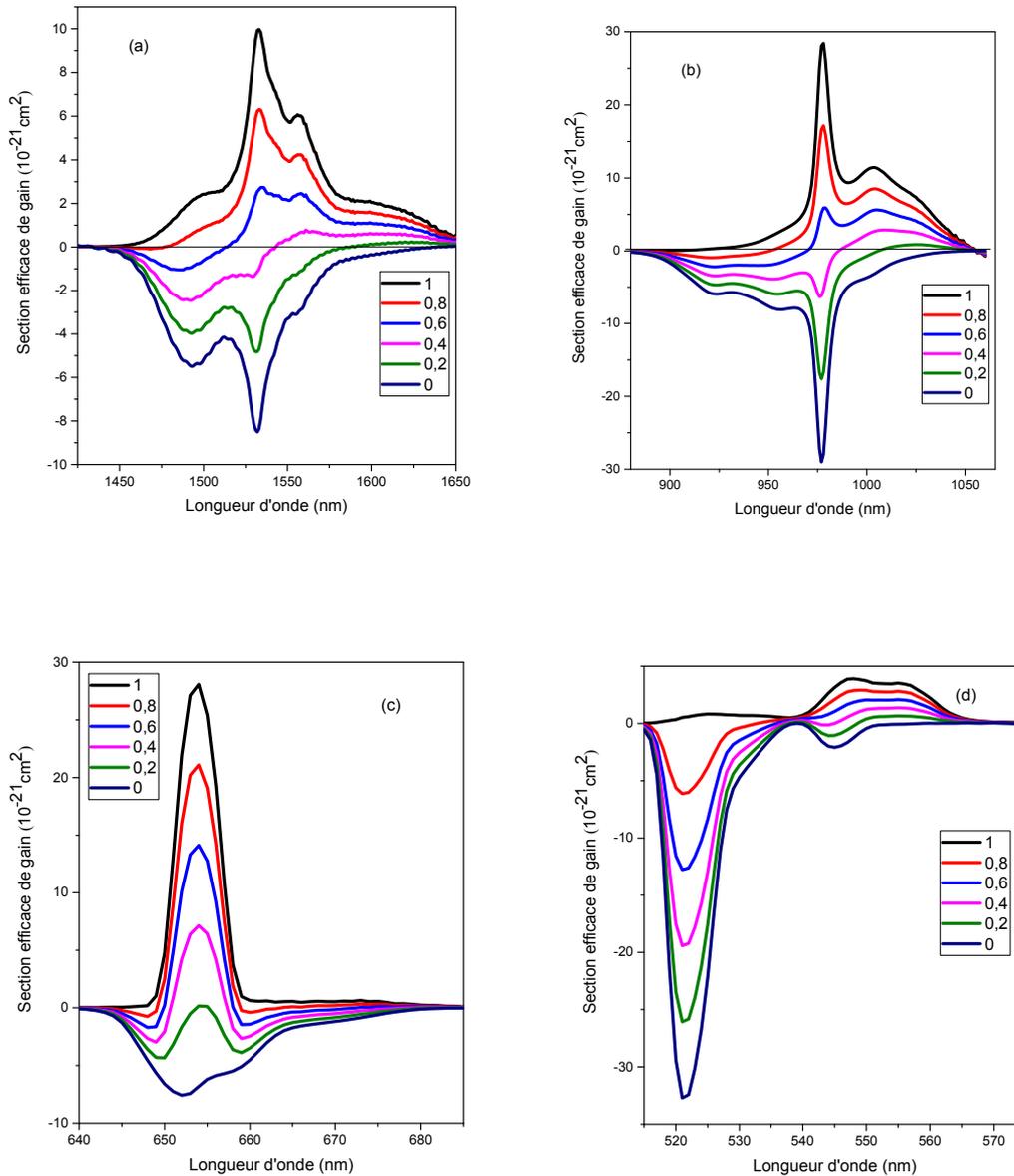
L'émission rouge, après excitation à 980 nm, l'ion Er<sup>3+</sup> se trouvant dans l'état <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> par le processus d'absorption à l'état fondamental (GSA), se désexcite vers l'état <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> par relaxation multi-phonons (MPR). Un ion d'Yb, dans son état excité, transfère son énergie au premier ion et permet de peupler le niveau <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>. La transition <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> donne lieu à l'émission rouge [6]. Le Tableau 5.7 donne les informations relatives à plusieurs propriétés laser importantes. Pour les émissions verte et rouge, il faut noter que les paramètres laser pour le verre SL3PE.25 sont légèrement améliorés après l'ajout d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contrairement au verre SL3PEY0.25, on remarque une légère diminution des paramètres laser.



**Figure 3.11** : Les transferts d'énergie entre Er/Yb responsables de l'émission verte et rouge dans le verre co-dopés par ions Er/Yb sous  $\lambda_{exc}=980$  nm.

### 5.7 Le spectre de section efficace de gain :

Le spectre de section efficace de gain en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du verre SL3PEY0.25 dans les domaines de 515 – 575 nm, 640-685nm, 875-1065nm et 1425-1650 nm sont illustrées par la Figure 5.12. Cette Figure montre que le gain est positif pour un taux d'inversion de 40% pour tous les domaines.



**Figure 5.12** : Section efficace de gain dans le verre SL3PEY0.25 dans les domaines :  
(a) 1425-1650 nm, (b) 875-1065 nm, (c) 640-685 nm et (d) 515 – 575 nm.

**Tableau 5.7 :** Durée de vie radiative ( $\tau_r$ ) (ms), FWHM (nm), section efficace d'émission  $\sigma_e(10^{-21} \text{cm}^2)$ ,  $\text{FWHM} \times \sigma_e(10^{-28} \text{cm}^3)$  et gain optique  $\sigma_e \times \tau_r(10^{-28} \text{cm}^3)$  des émissions à 548 nm et 652 nm pour les verres SM3PEYx avec (x=0 et 0.25) et (M=N et L) .

Transition	Le verre	FWHM	$\tau_{\text{rad}}$	$\sigma_e$	$\text{FWHM} \times \sigma_e$	$\sigma_e \times \tau_{\text{rad}}$
$(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  548 nm	SL3PEY0	17.25	0.27	3.40	58.65	0.93
	SL3PEY0.25	17.39	0.24	3.90	67.82	0.94
	SN3PEY0	17.67	0.24	3.99	70.93	0.95
	SN3PEY0.25	17.26	0.26	3.56	61.44	0.92
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  652 nm	SL3PEY0	5.44	0.33	23.43	127.45	7.73
	SL3PEY0.25	5.50	0.28	28.07	154.38	7.85
	SN3PEY0	5.51	0.31	25.64	141.25	7.94
	SN3PEY0.25	5.51	0.304	26.23	144.52	7.97

### 5.8 Conclusion :

Les propriétés spectroscopiques des deux verres co-dopés Er/Yb SL3PEY0.25 et SL3PEY0.25 ont été étudiés en utilisant les mesures d'absorption et d'émission dans le proche infrarouge et dans le visible. Les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée ont été évaluées en utilisant la formule de Fuchtbauer–Ladenburg (F–L) et la théorie de McCumber. Le transfert d'énergie entre les ions Er<sup>3+</sup> et les ions Yb<sup>3+</sup> est mis en évidence dans le proche infrarouge et dans le visible par l'augmentation de l'émission de 1532 nm et 652nm dans les échantillons co-dopés. Le gain s'est avéré positif pour une inversion de population supérieure à 40% pour le verre SL3PEY0.25, montrant une largeur de bande de gain plate dans la plage de 1,5 à 1,65  $\mu\text{m}$  et couvre à la fois les bandes C et L dans la fenêtre de télécommunication optique. Ces résultats confirment que les verres SL3PEY0.25 et SN3PEY0.25 pourraient être des candidats potentiels pour les amplificateurs à fibre optique ainsi que pour les applications à émission verte et rouge.

## 5.9 Bibliographies

- [1] Ch. Basavapoornima, T. Maheswari, Shobha Rani Depuru, C.K. Jayasankar, J. Optical. Materials. 86 (2018) 256–269.
- [2] Mi-Yeon Yoo, Jin-Ho Lee, Hong-Myeong Jeong, Ki-Soo Lim, P. Babu, J. Optical. Materials. 35 (2013) 1922–1926.
- [3] C. Basavapoornima, T. Maheswari, S.R Depuru, C.K. Jayasankar, J. Optical. Materials. 86 (2018) 256–269.
- [4] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid, J. Luminescence. 148 (2014) 249–255.
- [5] P. Nandi, G. Jose, J. Quantum Electron. 42 (2006) 1115–1120.
- [6] J.J. Velázquez, R. Balda, J. Fernández, G. Gorni, G.C. Mather, L. Pascual, A. Durán, M.J. Pascual, J. Non-Crystalline Solids. 501( 2018) 136–144.

## Conclusion générale

Cette thèse intitulée étude de la luminescence des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (ou  $\text{Li}_2\text{O}$ )- $\text{PbO}$  dopés et co-dopés Er et Yb dont l'objectif principal est de déterminer les propriétés optiques et spectroscopiques de ces verres pour les applications laser et l'amplification optique. Les compositions vitreuses choisies sont :

- $\text{SN}_x\text{PE0.25}$  ( $89.75-x$ ) $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{N}_2\text{O-}x\text{PbO-}0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $X=10, 20$  et  $30$ ).
- $\text{SL}_x\text{PE0.25}$  ( $89.75-x$ ) $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{N}_2\text{O-}x\text{PbO-}0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $X=10, 20$  et  $30$ ).
- $\text{SN3PEY0.25}$  ( $59.50$ ) $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{N}_2\text{O-}30\text{PbO-}0.25\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.25\text{Yb}_2\text{O}_3$  avec ( $M=\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

Les mesures expérimentales sont effectués en utilisant des techniques de :

- Spectroscopie de transmission dans l'infrarouge et dans l'UV-Visible.
- Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge et dans l'UV-Visible.
- Spectroscopie de déclin de fluorescence.
- Spectromètre d'excitation et d'émission dans proche infrarouge et visible.

A partir de ces spectres, nous avons calculé des paramètres des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  :

- Les paramètres de J-O.
- Les paramètres radiatives pour tous les transitions des ions  $\text{Er}^{3+}$ .
- La durée de vie expérimentale et l'efficacité quantique pour la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .
- La section efficace d'absorption et d'émission stimulée.
- Les paramètres laser (le gain de la largeur de bande et le gain optique).

Les résultats de la première série de verres montrent que le verre  $\text{SN3PE0.25}$  présente des valeurs les plus élevées pour la probabilité de transition radiative  $A_{\text{rad}}$  (314.64, 3175.45 et 4184.10  $\text{s}^{-1}$ ), la section efficace d'émission  $\sigma_e$  (9.22, 25.64 et  $3.99 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ), le gain de la largeur de bande  $\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$  (537.62, 148.45 et  $85.00 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$ ) et le gain optique  $\sigma_{\text{em}} \times \tau$  (29.32, 7.94 et  $0.95 \times 10^{-24} \text{ cm}^2\text{s}$ ) correspondant aux transitions  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (émission à 1532 nm),  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (émission rouge à 652 nm) et  ${}^2\text{H}_{11/2}({}^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (émission vert à 548 nm)

respectivement.

Pour la deuxième série de verre, nous avons trouvé la même observation : le verre SL3PE0.25 fourni les meilleurs résultats par rapport aux autres échantillons. Ces valeurs sont légèrement inférieures aux valeurs de verre SN3PE0.25.

Nous notons que nous avons obtenu une augmentation significative de l'intensité des émissions de 1532nm et 652nm après l'ajout d' $\text{Yb}_2\text{O}_3$  dans les deux verres SN3PE0.25 et SL3PE0.25, tandis que nous notons le contraire en ce qui concerne les émissions de 548. C'est à cause des transferts d'énergie entre  $\text{Yb}^{+3}$  et  $\text{Er}^{+3}$ . Les valeurs des paramètres laser pour le verre SL3PEY0.25 sont légèrement supérieures aux valeurs des paramètres laser pour le verre SN3PEY0.2. Les résultats du verre SL3PE0.25 sont obtenus comme suit : le gain de la largeur de bande ( $\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}} = 544 \times 10^{-28} \text{cm}^3$ ), la section efficace d'émission  $\sigma_e$  ( $9.97 \times 10^{-21} \text{cm}^2$ ) et le gain optique ( $\sigma_{\text{em}} \times \tau = 30.91 \times 10^{-24} \text{cm}^2\text{s}$ ) pour la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . En ce qui concerne les émissions rouge et vert la valeur du  $\text{FWHM} \times \sigma_e$  est  $154 \times 10^{-28} \text{cm}^3$  et  $70.93 \times 10^{-28} \text{cm}^3$  respectivement. La valeur du gain en section efficace s'est avéré positive pour une inversion de population supérieure à 40% pour le verre SL3PEY0.25, montrant une largeur de bande de gain plate dans la plage de 1,5 à 1,6  $\mu\text{m}$  et couvre à la fois les bandes C et L dans la fenêtre de télécommunication optique.

Les résultats confirment que les verres dopes Er et co-dopes Er/Yb pourraient être des candidats potentiels pour les amplificateurs à fibre optique ainsi que pour les applications à émission verte et rouge.

Après ce travail que nous avons fait, nous nous concentrerons à l'avenir sur l'amélioration de ces résultats en:

- Amélioration de la méthode de préparation des verres.
- Étudier l'effet de la période de recuit des verres.
- Étudier l'effet de la vitesse de refroidissement.
- Étudier l'influence de la concentration d'Er et la concentration d'Yb.
- Étudier le mécanisme de down -conversion

Annexe 1 :La section efficace d'émission verte

Dans ce cas, cette émission correspond à deux transitions  ${}^2\text{H}_{1/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . La section efficace d'émission stimulée peut être obtenue à partir d'un spectre de Photoluminescence en utilisant la formule de Fuchtbauer–Ladenburg (F–L) :

$$\sigma_{em} = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}$$

Où

$\beta$  est le rapport de branchement des deux transitions considérées.

$\tau_{rad}$  est la durée de vie radiative totale des états excités  ${}^2\text{H}_{1/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2}$  qui sont en équilibre thermique, a été calculée en utilisant la formule

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{\sum_i \sum_j g_i e^{\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right)} A_{ij}}{\sum_i g_i e^{\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right)}}$$

Où

$i$  sont les niveaux d'émission  ${}^2\text{H}_{1/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2}$ .

$j$  sont tous les niveaux terminaux.

$g_i$  est la dégénérescence du niveau  $i$ .

$E$  est la différence d'énergie entre deux niveaux d'émission,

$k_B$  est la constante de Boltzmann.

$T$  est la température.

$A_{ij}$  est probabilité total de transition.

Le rapport de branchement effectif pour les niveaux thermalisés est donné par la relation

$$B_{ij} = \frac{\sum_i g_i e^{\left(\frac{-\Delta E_i}{k_B T}\right) A_{ij}}}{\sum_i \sum_j g_i e^{\left(\frac{-\Delta E_i}{k_B T}\right) A_{ij}}}$$

**Bibliographies :**

- [1] R. Reisfeld, J. Hormadaly, J. Chemical Physics 64 (1976)