

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique
Université Mohamed Khider Biskra
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie
Département de Physique

N° d'ordre :.....
Série :.....



T H È S E

Présentée par

Karima Ouannes

Pour obtenir le diplôme de *Doctorat en Sciences Physique*

Option : *Sciences des Matériaux*

Etude structurale et spectroscopique des verres d'antimoine dopés par les terres rares trivalents Er^{3+}

COMPOSITION DU JURY

Noureddine Sengouga	Pr. Université de Biskra	<i>Président</i>
Mohamed Toufik Soltani	Pr. Université de Biskra	<i>Rapporteur</i>
Georges Boulon	Pr. Université de Lyon (France)	<i>Examineur</i>
Aicha Kermaoui	Pr. Université de USTHB, Alger	<i>Examineur</i>
Mokhtar Férid	Pr. CNRSM Tunis (Tunisie)	<i>Examineur</i>

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein des deux laboratoires. Le laboratoire des Matériaux Photoniques de l'université de Rennes1, et dans ce cas là, je remercie vivement Monsieur Marcel Poulain de m'avoir accueillie dans son laboratoire, de son aide et ses conseils, et pour sa bonne humeur.

Et le laboratoire Institut Lumière Matière (ILM), université Lyon 1, sous la direction de Monsieur Kheirreddine Lebbou. Je voudrais adresser ici ma profonde gratitude à Monsieur K. Lebbou pour son accueil chaleureux au sein de son équipe (ILM), de m'avoir permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions et dans un environnement scientifique de qualité. Ses compétences scientifiques, ses conseils et surtout sa qualité humaine ont permis de réaliser ce travail dans un climat très favorable. Je le remercie profondément, qui n'a jamais cessé de m'encourager.

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 de doctorat, et pour ses corrections, j'en suis reconnaissante.

Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury :

- Monsieur Noureddine Sengouga, Professeur à l'université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.
- Monsieur Georges Boulon, Professeur à l'université de Lyon 1, je suis très heureuse qu'il ait été désigné comme examinateur de mon jury de soutenance, j'en suis profondément honoré.
- Monsieur Mokhtar Férid, Professeur et directeur général de Centre National de Recherches en Sciences des Matériaux (CNRSM), Technopole Borj-Cedria, Tunisie. Je le remercie d'avoir accepté de faire parti du jury de soutenance, et pour ses invitations à CNRSM.
- Madame Aicha Kermaoui, Professeur à l'université d'USTHB, Alger, pour avoir accepté de participer au jury et porté son attention sur ma thèse.

Ce travail de thèse ne serait pas ce qu'il est sans la participation de Monsieur Brian. M. Walsh (NASA) aux Etats-Unis. Je le remercie infiniment de m'avoir expliqué le fonctionnement du programme informatique utilisé pour la modélisation de nos spectres expérimentaux (la

théorie de Judd-Ofelt), et d'avoir répondu par la suite à toutes mes questions. Je suis en admiration devant sa rigueur scientifique et devant la gentillesse dont il fait preuve pour chaque email qu'il m'envoie.

Mes sincères remerciements s'adressent également aux gents pour leur aide qu'ils ont apporté :

- Dans le domaine de spectroscopie des ions terres rares, luminescence et de déclin de fluorescence, et les mesures d'indice de réfraction, Monsieur Yannick Gyot et Alombert-Goget Guillaume, laboratoire ILM université Lyon 1. Je les remercie pour toutes les discussions bénéfiques que j'ai eu avec eux, j'en suis très reconnaissante, et leur sympathie.
- Dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle :
 - Pour la transmission infrarouge, Monsieur Gerard Panczer, laboratoire LPCML, université Lyon 1.
 - Spectroscopie IR à pastiller en KBr, madame Sana Hraiech, CNRSM, Borj-Cedria Tunisie. Je tiens à la remercier pour l'accueil chaleureux et sa gentillesse, ainsi que Monsieur M. Ferid.
 - Spectroscopie Raman, Professeur Boubekeur Boudine, laboratoire de cristallographie, université Constantine 1.

J'adresse un amical remerciement à toutes les personnes du ILM, qui par leur accueil chaleureux, leur bonne humeur m'ont permis de réaliser mon travail dans des conditions très agréables.

Je voudrais associer dans mes remerciements tous mes collègues de travail dans les départements de Génie mécanique et ST, de l'université de Biskra, pour leur soutien dans l'enseignement. Et tous les gents qui m'ont aidé de près ou de loin.

Mon ultime remerciement à ma
mère qui m'a supportée jusqu'à aujourd'hui...

À mes parents

À mes sœurs

À tous ceux qui me sont chers ☺

Table de matière

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I- Monographie des verres et considérations théoriques

1. Introduction	5
2. Etat de l'art : Monographie des verres	6
2.1 Le verre	6
2.2 Définition du verre	7
2.3 Formation du verre : Transition vitreuse	7
2.4 Classification des verres	9
2.5 Les grandes familles des verres	10
2.5.1 Les verres chalcogénures	10
2.5.2 Les verres d'halogénures	11
2.5.3 Les verres d'oxydes	11
2.6 Les verres d'antimoine comme matrice hôte	13
2.7 Données économiques	16
3. Terres rares : Efficacité quantique et matériaux	17
3.1 Spectroscopie des terres rares	17
3.2 Niveaux d'énergie des ions terres rares	17
3.2.1 Interactions électroniques dans l'ion libre	19
3.2.2 Niveaux d'énergie dans la matrice hôte : Champ de ligands	20
3.2.3 Les règles de sélection	22
3.3 L'ion Erbium (Er^{3+})	22
3.4 Transitions optiques entre niveaux des terres rares	24
3.4.1 Absorption	25
3.4.2 Emission	25
3.4.3 Absorption à partir d'un état excité	26
3.4.4 Relaxation multiphonon	27
3.4.5 Transfert d'énergie	27
4. La théorie de Judd-Ofelt	30

4.1 Les forces d'oscillateurs dipolaires expérimentales (DE)	30
4.2 Contributions dipolaires magnétiques (DM)	33
4.3 Qualité de l'ajustement	33
4.4 Probabilité d'émission	34
4.5 Durée de vie radiative	34
4.6 Rapport de branchement	34
4.7 Sections efficaces d'émission	35
4.7.1 Méthode de « Réciprocité » de McCumber	35
4.7.2 Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg	36
4.8 Rendement quantique	36

<i>Bibliographie du chapitre I</i>	37
--	----

Chapitre II-Elaboration des échantillons et techniques expérimentales de caractérisation

1. Introduction	40
2. Elaboration des verres	40
2.1 Choix de la matrice du verre	40
2.2 Méthode de synthèse	40
3. Techniques de caractérisation	43
3.1 Mesures de masses volumique	43
3.2 Mesures de l'indice de réfraction	43
3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	47
3.4 Coefficient de dilatation thermique	49
3.5 Spectroscopie infrarouge vibrationnelle	49
3.6 Spectroscopie Raman	51
3.7 Spectroscopie d'absorption UV-Visible	53
3.8 Mesures de photoluminescence et de déclin de fluorescence	53

<i>Bibliographie du chapitre II</i>	56
---	----

Chapitre III- Etude thermique, structurale et optique des verres d'oxydes d'antimoine (Sb_2O_3)

1. Introduction	57
2. Propriétés thermiques	57
2.1 Cas du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	57
2.2 Cas du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	59
3. Propriétés structurales : Spectroscopie vibrationnelle	61
3.1 Spectroscopie infrarouge	61
3.1.1 Spectroscopie infrarouge de transmission	61
3.1.2 Spectroscopie infrarouge avec séparatrice KBr	65
3.2 Spectroscopie Raman	67
4. Propriétés optiques	73
4.1 Indice de réfraction	73
4.2 Spectroscopie UV-Visible d'absorption	73
4.2.1 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	74
• Détermination du gap optique	74
• Détermination de l'énergie d'Urbach	76
4.2.2 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	77
• Détermination du gap optique et de l'énergie d'Urbach	77
5. Conclusion	77
<i>Bibliographie du chapitre III</i>	78

Chapitre IV- Etude spectroscopique de l'ion Er^{3+} dans les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

1. Introduction	80
2. Etude par spectroscopie d'absorption des verres d'antimoine dopés aux ions d'erbium Er^{3+} : Application de la théorie Judd-Ofelt	81

2.1 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	81
2.1.1 Absorption	81
2.1.2 Analyse de Judd-Ofelt	82
• Calcul des paramètres de Judd-Ofelt	82
• Calcul des paramètres radiatifs	86
2.2 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	89
2.2.1 Mesures d'absorption	89
2.2.2 Analyse de Judd-Ofelt	90
• Calcul des paramètres de Judd-Ofelt	90
3. Spectroscopie d'émission et la dynamique de fluorescence des systèmes vitreux dopés aux ions Er^{3+}	97
3.1 Spectroscopie d'émission des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	97
3.1.1 Mesures de luminescence et calcul des sections efficaces d'émission.....	97
3.1.2 Déclin de fluorescence : Mesure de la durée de vie expérimentale	99
3.2 Spectroscopie d'émission des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	102
3.2.1 Mesures de luminescence et calcul des sections efficaces d'émission....	102
3.2.2 Déclin de fluorescence	105
3.3 Emission de Er^{3+} dans les verres SNB1 et SWNB1	108
4. L'émission dans le visible : Le processus « d'Up-conversion »	109
4.1 Up-conversion dans le cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	109
4.2 Up-conversion dans le cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$	111
5. Conclusion	111
<i>Bibliographie du chapitre IV</i>	112
CONCLUSION GENERALE	114

Introduction générale

Introduction générale

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Le premier verre a été découvert il y a environ 5000 ans avant Jésus-Christ [1]. La technologie verrière utilisée actuellement a permis d'atteindre des performances remarquables et d'atteindre les limites théoriques. C'est précisément ce qui motive la recherche de nouveaux matériaux permettant d'aller encore plus loin dans tous les domaines connexes de l'optoélectronique, télécommunications, lasers médicaux et industriels, systèmes complexes...

Depuis les années 70, en vue d'une amélioration des performances techniques et économiques des systèmes de télécommunications actuels, les travaux en optique active et passive ont connu un essor considérable. Ces travaux concernent essentiellement les verres d'oxydes, matériaux de choix pour des utilisations aux longueurs d'onde des télécommunications (1,3 et 1,53 μm). Toutefois on s'aperçoit que ces verres connaissent certaines limites : ils sont caractérisés par des énergies des phonons élevées et absorbent dans l'infrarouge moyen et lointain. Dans le domaine de l'amplification optique, basée sur la photoluminescence des ions de terres rares, les verres oxydes sont utilisés en tant que matrices hôtes. L'énergie des phonons élevée entraîne une atténuation du rendement de photoluminescence. Leur opacité dans l'infrarouge moyen limite par ailleurs leur utilisation pour certains domaines d'applications.

De par leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge, leurs pertes intrinsèques faibles, leur facilité de mise en forme et leurs faibles énergies de phonons, les verres antimonite sont des matériaux très prometteurs. Les verres d'oxydes d'antimoine ont fait l'objet de plusieurs études. Le Sb_2O_3 prévu pour être un formateur du réseau vitreux en 1932 [2], des tentatives ont été réalisées pour former un verre vitreux trioxyde d'antimoine [3-5]. Les deux formules de verre appartenant aux systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SWNB) et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SNB) qui font l'objectif de ce travail, sont des nouvelles matrices hôtes. Nous avons incorporé l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 dans les verres d'antimoine pour améliorer les propriétés spectrales. Tanabe et al [6], ont montré que les verres à base de Bi_2O_3 montrent un large spectre d'émission comparable ou plus large que celui des verres de tellures. Hayashi et al, et Ohara et al [7,8], ont aussi montré que les fibres dopées à l'erbium en base de Bi_2O_3 (BI-EDFs), présentent des performances élevées pour la technologie WDM.

Ces nouvelles matrices sont des verres passifs, mais avec l'incorporation des terres rares dans ces matrices hôtes, elles deviennent actifs et parfaites recherchés pour les technologies de pointe. Des ions de terres rares (TR^{3+}) comme Er^{3+} ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que centres de luminescence dans les cristaux et verres. Actuellement, une attention particulière est accordée à l'erbium en raison de sa bande d'émission à 1.53 μm [6,9-11]. C'est une sonde active idéale pour des applications dans le domaine de la transmission de données optiques.

Les transitions optiques à l'intérieur des états 4f des ions de terres rares sont faiblement dépendantes du champ cristallin environnant. Cette faible dépendance des propriétés spectrales peut être observée en fonction de la composition du verre. Bien que, les électrons de la couche 4f d'ions terres rares sont protégés de l'environnement par l'enveloppe de sous couches 5s et 5p, les interactions spin-orbite exercent une influence sur la position de leurs niveaux d'énergie électronique. Les propriétés caractéristiques de l'émission de différents ions (TR^{3+}) résultent des transitions électroniques entre ces niveaux d'énergie. Le champ de ligands entourant les ions (TR^{3+}) dans les matrices hôtes, exerce aussi une influence considérable sur les propriétés laser du matériau [12,13]. Par conséquent, le comportement spectroscopique de tous les ions terres rares trivalents sera différent dans différentes matrices hôtes [12]. Avec l'application d'une analyse Judd-Ofelt, la composition de verre peut être systématiquement corrélée avec les propriétés spectrales, les paramètres de Judd-Ofelt, et également les propriétés d'un amplificateur optique. Nous montrons qu'une adaptation des propriétés spectroscopiques par la composition de verre est possible et identifie les éléments clés pour influencer sélectivement la performance de l'amplificateur.

L'utilisation des verres comme matrices hôtes présente plusieurs avantages. La composition des matrices hôtes peut être modifiée pour améliorer les propriétés optiques souhaitées. Les matériaux hôtes peuvent être préparés par différentes techniques, la plus facile et la plus courante utilisée est la fusion conventionnelle classique. Le matériau hôte peut être préparé sous forme massif ou sous formes de fibres. Ces avantages du matériau sous forme de masse ou fibre, ont conduit à des études exhaustives à titre d'identification des transitions appropriées des ions dopant ayant des propriétés d'émission laser dans des matrices de verre ayant des propriétés optiques permettent de réaliser des dispositifs potentiels.

Le travail de cette thèse s'est orienté vers les matériaux vitreux à base d'antimoine (Sb_2O_3) comme des matrices hôtes pour la terre rare Er^{3+} , au détriment des monocristaux de fabrication délicate et coûteuse. De plus, ils présentent l'avantage d'être faciles à élaborer et à mettre en forme. Il est également possible de moduler les propriétés optiques en modérant leur composition chimique. Dans cette perspective, il était possible d'approfondir les aspects évoqués ci-dessus. Notre objectif modeste, était d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation. Nous verrons que cet objectif a été largement atteint. Le premier chapitre s'intitule monographie des verres et considérations théoriques. Le deuxième chapitre traite les techniques expérimentales et les principes de mesures nécessaires, qu'il s'agisse de la synthèse des matériaux ou de la caractérisation des verres obtenus. Un large éventail de mesures physiques est maintenant accessible, il permet de recouper les informations et d'établir d'éventuelles corrélations. Le chapitre 3 est consacré à l'étude thermique et structurale des verres appartenant aux systèmes SWNB et SNB. Le quatrième chapitre il présente les résultats expérimentaux et les interprétations, la caractérisation optique des systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine dopés aux ions Er^{3+} . Dans un premier temps, nous présentons une analyse expérimentale, dans le cadre de la théorie de Judd-Ofelt, des résultats d'absorption. A travers cette théorie, différents paramètre spectroscopiques tels que les probabilités d'émission spontanées, les durées de vie radiatives et les taux de branchement ont été présentés ici. Dans un deuxième temps, nous présentons les résultats de caractérisations par

photoluminescence continue et résolue dans le temps à l'ambiante. Une étude de l'émission par up-conversion des ions Er^{3+} dans les verres d'antimoine a été réalisée.

Dans ce travail, nous avons montré que les verres ont la possibilité d'avoir des rendements quantiques élevés pour une certaine concentration d' Er^{3+} , tel est le cas pour les verres SWNB et SNB.

Enfin, nous terminons ce manuscrit de thèse par une conclusion sur le travail accomplis avec des perspectives de poursuivre les actions que nous avons mené dans le cadre de ce travail de thèse.

Bibliographie de l'introduction générale

- [1] R.W. Douglas & S. Frank, "A History of Glassmaking", Foulis & Co (Londres), (1972).
- [2] W.H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932), 3841-3851.
- [3] O. Borgen and J. Krogh-Moe, Acta Chem. Scand. 10(2) (1956), 265-267.
- [4] P.J. Miller and C.A. Cody, Spectrochim. Acta 38A(5) (1982), 555-559.
- [5] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S-H. Kim and T. Yoko, J. Ceram. Soc. Japan 104(11) (1996), 1008-1014.
- [6] S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito, T. Hanada, J. Lumines. 670, (2000), 87-89.
- [7] H. Hayashi, N. Sugimoto, S. Tanabe, J. Optical Fiber Technology 12, (2006), 282-287.
- [8] S. Ohara, N. Sugimoto, K. Ochiai, H. Hayashi, Y. Fukasawa, T. Hirose, T. Nagashima, M. Reyes, J. Optical Fiber Technology 10, (2004), 283-295.
- [9] V. Nazabal, S. Todoroki, S. Inoue, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, T. Cadinal, J, Non-Cryst. Solids 326, (2003), 359-363.
- [10] Norman P. Barnes, Brian M. Walsh, Farzin Amzajerdian, Donald J. Reichle, George E. Busch, and William A. Carrion, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 49 (2), (2013) 238-246.
- [11] A. Miguel, R. Morea, M.A. Arriandiaga, M. Hernandez, F.J. Ferrer, C. Domingo, J.M. Fernandez-Navarro, J. Gonzalo, J. Fernandez, R. Balda, Journal of the European Ceramic Society 34, (2014), 3959-3968.
- [12] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, J. Am. Ceram. Soc. 76, (1993), 3081-3086.
- [13] K. Pátek, Glass Lasers, J. G. Edwards (Ed.), Butterworth, England, 1970.

Chapitre I

MONOGRAPHIE DES VERRES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES

1. Introduction

Les verres forment aujourd'hui une discipline entière de la science des matériaux. Nous nous intéressons aux verres synthétiques de composition de base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3), et nous nous intéressons en particulier sur les compositions, l'élaboration et de mise en forme ainsi que sur les propriétés dont les qualités respectives se complètent pour former un matériau aux performances globales améliorées.

La propriété clé des verres est la viscosité ou, plutôt, la viscosité de son précurseur qui peut être décrit comme un liquide en surfusion. Nous montrons cependant qu'un verre n'est pas simplement un liquide surfondu refroidi. Lorsque, avec l'abaissement de la température, la viscosité atteint une valeur proche de 10^{12} Pa.s, il se produit le phénomène appelé *transition vitreuse* qui est la transformation du « liquide » en « verre » sans que l'on constate une discontinuité marquée de la viscosité. Aux températures au-dessus de celle de la transition (T_g), les propriétés telles que la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation thermique sont caractérisées par des valeurs typiques d'un liquide. En dessous de la température T_g , elles présentent des valeurs typiques d'un solide. La viscosité à la température T_g a une valeur qui est quasi constante alors que la température T_g varie beaucoup suivant la composition. D'un point de vue pratique, la valeur de la viscosité importante est celle que possède le liquide à la température du liquidus. Typiquement, une valeur de viscosité de l'ordre d'un millier de Pa.s est nécessaire afin de pouvoir entamer le procédé de formage d'objets sans risque de cristallisation [1].

Ce chapitre est consacré à une présentation générale porte sur la spectroscopie des ions terres rares (TR) et le choix des matrices vitreuses comme des matériaux hôtes. Pour l'étude spectroscopique des ions Er^{3+} incorporés dans nos matrices, nous présentons également la théorie de Judd-Ofelt.

2. Etat de l'art : Monographie des verres

2.1. Le verre

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Le premier verre a été découvert il y a environ 5000 ans avant Jésus-Christ [2].

De nombreuses tentatives théoriques ont été faites pour justifier et expliquer la formation ou non des verres. On peut les classer en deux catégories : des tentatives basées sur l'étude cinétique ou thermodynamique, et les autres sont fondées sur l'étude structurale basée sur des considérations cristallographiques. Cette dernière a été l'objet de nombreuses expériences, mais aussi source de divergences d'opinions. En 1926, Goldschmidt (le père de la chimie moderne de cristal) [3], influencé par les études sur les cristaux, tentait de prévoir l'existence des verres d'oxyde monocomposants en calculant la valeur du rapport des rayons cationique et anioniques. Six ans plus tard, les travaux de Zachariasen [4] -le papier le plus cité dans la science de verre (autrement dit "la pierre angulaire")- sont fondés sur l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes «Continuous Random Network». Zachariasen a établi un ensemble de règles qui ont eu un retentissement considérable sur la recherche verrière. A partir de ces règles, Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes.

- ▶ **Les formateurs de réseau** capables de former un verre à eux seuls (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 et As_2O_3).
- ▶ **Les modificateurs de réseau** qui, par leur introduction, modifient le 'réseau formateur' et ses propriétés physiques. Il s'agit, principalement d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux. Les cations à force de champ plus élevée, tels les métaux de transition ou les terres rares, dépolymérisent également le réseau vitreux.
- ▶ **Les intermédiaires** qui, suivant la composition du verre, ont une fonction soit de formateur soit de modificateur.

Vers la fin du 19^{em} siècle jusqu'à nos jours, la recherche verrière est focalisée sur la recherche systématique de nouvelles compositions de verre pour des applications dans le domaine optique notamment (lentilles, guides d'ondes, fibres, et les lasers).

L'étude des propriétés structurales des matériaux vitreux est un problème complexe, c'est pourquoi nous nous intéressons aux relations entre la composition chimique du verre et sa structure. Nous élaborons et étudions des séries de verres au sien desquelles un paramètre de composition systématiquement changé. L'environnement local des cations intermédiaires, terres rares (la terre rare Er^{3+} dans notre cas), est étudié par spectroscopie Raman et infrarouge ainsi que par spectroscopie optique.

2.2. Définition du verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité, dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution. Pour définir un verre on a le choix entre :

1. Une définition opérationnelle :

« Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé ». Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

2. Une définition structurale :

« Le verre est un solide non cristallin »

Suivant cette voie, les termes « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes.

Il nous semble que ni l'une ni l'autre de ces définitions n'est pleinement satisfaisante. Dans ces conditions on peut adopter la définition suivante d'un verre :

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». L'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette définition n'impose aucune restriction quand à la manière dont est obtenu le matériau vitreux. D'un autre côté cependant, elle met l'accent sur un critère à la fois simple et fondamental, qui est le phénomène de la transition vitreuse.

2.3. Formation d'un verre : Transition vitreuse

La manière la plus fréquente de préparer un verre consiste à porter le mélange des constituants de départ jusqu'à la fusion, puis à refroidir le liquide qui en résulte la "fonte" jusqu'à ce qu'il se solidifie. Ce qui distingue le verre des autres matériaux, c'est que la solidification de la fonte s'effectue sans cristallisation. La température à laquelle cette transformation survient est T_g la température de transition vitreuse. Elle se situe bien en dessous de la température de fusion T_f . Une corrélation empirique entre T_f et T_g , exprimée en Kelvin, est connue comme la règle des deux tiers : $T_g/T_f = 2/3$.

On admet généralement que la condition nécessaire et suffisante pour former un verre est de refroidir la fonte assez rapidement pour qu'elle n'ait pas le temps de cristalliser. Bien que cette affirmation semble exprimer une évidence grossière, elle soulève une question fondamentale : n'existe-t-il pas des matériaux qui cristallisent quelle que soit la vitesse de trempe ? En effet, les techniques d'hypertrempe permettent d'atteindre des vitesses supérieures à 10^7 K.s^{-1} pour lesquelles certains composés ne manifestent pas la moindre évolution vers l'état vitreux.

Pour étudier le processus de la transition vitreuse avec plus de précision, il est commode de suivre l'évolution d'une propriété physique telle que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température. La figure I.1 montre schématiquement le phénomène de la transition vitreuse, en suivant l'évolution du volume spécifique d'un liquide avec la

diminution de température. En partant d'un liquide aux températures élevées, l'abaissement de température provoque d'abord une contraction. Lorsqu'on atteint le point de solidification (ou de fusion) T_f , deux phénomènes peuvent se produire :

- ▶ Le liquide cristallise, ce qui a pour effet d'introduire une discontinuité dans la courbe, une variation brutale du volume spécifique V et un changement de pente $\Delta V/\Delta T$.
- ▶ Ou bien la cristallisation peut être évitée, dans ce cas là, le liquide passant à l'état surfondu. La viscosité du liquide augmente continuellement lorsque la température s'abaisse, et le passage par la température T_g correspond à une viscosité voisine de 10^{13} poise, il y a une diminution significative de la pente de la courbe qui devient voisine de celle du solide cristallin. La température T_g , étant appelée *température de transition vitreuse*.

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. Plus l'écart entre les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c est élevé, plus on considère le verre stable face à la cristallisation.

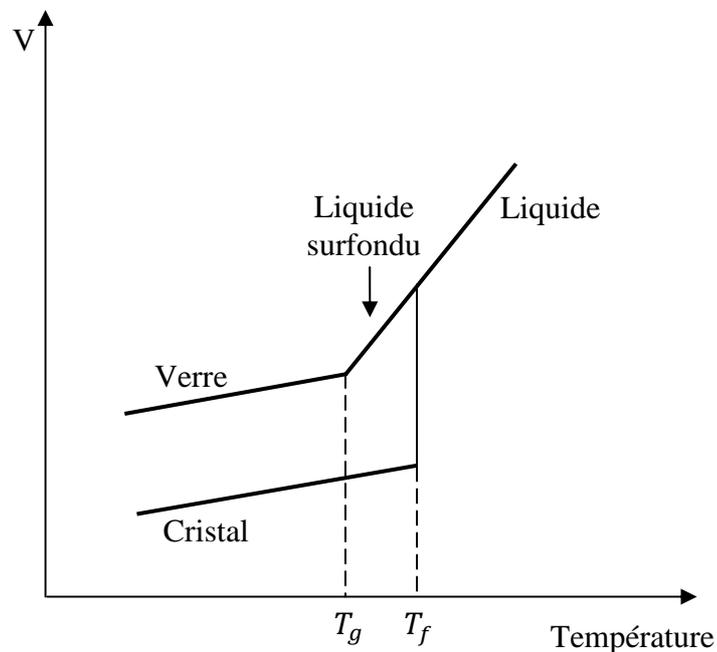


Figure I.1. Variation du volume spécifique du verre et de cristal en fonction de la température.

2.4. Classification des verres

2.4.1 Verres naturels

Depuis 45 siècles, l'homme fabrique des verres en refroidissant rapidement des silicates fondus à haute températures. Son inventivité est en l'occurrence moins remarquable qu'on pourrait le croire. La nature, en effet, est un grand producteur depuis au moins 4500 millions d'années [5].

Les magmas terrestres ont généralement, par suite de leurs compositions, notamment de leur teneur en eau, des viscosités trop basses pour éviter la cristallisation lors de leur refroidissement, si bien que les roches cristallisées sont bien plus répandues que les roches vitreuses. Les roches vitreuses les plus connues sont les obsidiennes qui sont des verres naturels ayant une composition proche de celles des granites. Ce sont des verres silico-alumineux contenant moins de 10 % d'alcalins et moins de 1 % d'eau. Leur coloration très foncée est due à la présence de 2 % environ d'oxyde de fer. Les gisements les plus connus se trouvent en Islande, dans les îles Eoliennes, les Canaries et au Wyoming. Elles proviennent de coulées de laves qui, par suite de leur très grande viscosité et de leur parfaite pureté, se sont refroidies sans cristalliser [6]. Il est probable que les blocs de verre de silice que l'on trouve dans le désert de Libye proviennent des impacts météoritiques [7].

Toute fois presque tous les verres connus sont des matériaux produits artificiellement.

2.4.2 Verres synthétiques

Il existe plusieurs substances pouvant former des verres, mais seuls certains d'entre eux ont acquis de par leurs propriétés et leurs applications, une importance pratique. Nous pouvons citer différents types de verres : Verres métalliques, Verres chalcogènes (sulfures, séléniures, tellures), Verres d'oxyde, Verres halogénés ou Verres fluorés, Polymères vitreux, etc ...

Le domaine des verres est très large; réaliser un état de l'art de tous les verres est un exercice vaste et laborieux. Nous nous sommes limités, dans ce qui suit, à donner un aperçu général sur les grandes familles de verre, avec un accent spécial sur les verres à base d'antimoine (Sb_2O_3).

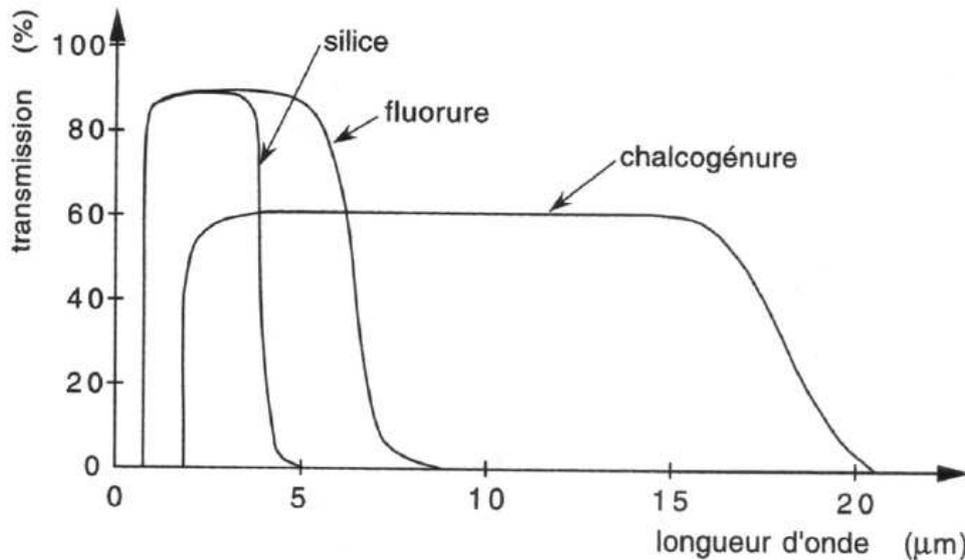


Figure I.2. Domaine de transmission de différentes familles de verres.

2.5. Les grandes familles de verre

Parmi les substances inorganiques vitrifiables, on distingue trois grandes familles de verres pour l'optique : les oxydes, les halogénures et les chalcogénures.

2.5.1 Les verres chalcogénures

Les éléments chalcogènes tels que le soufre (S), le sélénium (Se) ou le tellure (Te), associés à des éléments des groupes IV et V sont à la base des verres de chalcogénures. La découverte de ces verres, date du début des années 1950 [8-10]. Le domaine de vitrification des éléments chalcogènes est très étendu. Les verres chalcogénures sont pour la plus part opaques dans le domaine visible, et transparents dans l'infrarouge (voir la figure I.2). La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10 μm. Elle est repoussée jusqu'à plus de 20 μm lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente. Cette transparence exceptionnelle dans l'infrarouge des verres de chalcogénures explique leur utilisation en optique passive : réalisation de lentilles pour caméras infrarouge pour la vision nocturne [11], de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [12,13] ou de capteurs infrarouges [14]. On les trouve aussi dans le domaine médical dans les applications de la fibroscopie et dans le domaine militaire dans les systèmes de guidage des missiles. Leur indice de réfraction est également très élevé ($n > 2$), et est la cause d'une transmission relativement faible en raison des pertes par réflexion (Figure I.2). Une énergie de phonon caractéristique très faible de ces verres ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ pour les verres de sélénium). Par ailleurs, leurs propriétés mécaniques sont très faibles, leur synthèse nécessite une atmosphère saine et leur transmission réduite bloquant l'accès à certaines transitions de terres rares.

2.5.2 Les verres d'halogénures

Les fluorures et les chlorures forment une autre famille de verres inorganiques. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode, les énergies de vibration moléculaire des réseaux vitreux sont réduites et la transparence dans l'infrarouge est étendue (Figure I.2). Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Bien que l'hyperpolarisabilité augmente dans la série $F^- < Cl^- < Br^-$, ils ne peuvent être considérés comme des candidats potentiels. De plus, ils sont difficiles à vitrifier.

► Les verres de chlorures

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 [15], 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 [16].

► Les verres de fluorures

Les fluorures étant fortement ioniques, la cristallisation lors du refroidissement de la fonte est souvent inévitable. Dans ce cas, le liquide ne peut être transformé en un verre. Cependant, l'effet de désordre structural occasionné par un mélange adéquat de divers fluorures entraîne une compétition entre les espèces cristallines pouvant apparaître lors du refroidissement. Cette compétition peut être mise à profit pour interdire la transformation verre-cristal. Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF_2 [17] (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Leur utilisation a resté limitée en raison de la toxicité du fluorure de béryllium mais aussi de leur hygroscopicité. Il fallait attendre jusqu'à l'arrivée des travaux des frères Poulain en 1974 [18]. Des verres à base de métaux lourds appelés HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses) : la découverte des fluorozirconates par Poulain et ses collaborateurs [19,20] a été le point de départ d'une prolifération de nouvelles compositions vitreuses fluorés. L'exemple type de ces systèmes est le verre ZBLAN ($53ZrF_4-20BaF_2-4LaF_3-3AlF_3-20NaF$) [18], qui est commercialisé par la suite pour des applications surtout dans l'optique active. Cette application tient du fait que ces verres possèdent une énergie de phonons très faible (500 cm^{-1}) favorable à de fortes émissions des terres rares.

2.5.3 Les verres d'oxydes

Les oxydes SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , et As_2O_3 peuvent former des verres seuls ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes. Ils sont appelés couramment les verres traditionnels. Ces verres constituent la plus grande famille de verres industriels. Ils se caractérisent par d'excellentes propriétés thermomécaniques et une bonne durabilité chimique. Dans le domaine de l'optique, on utilise les verres de silice pour leur très grande

pureté et leur bonne tenue aux températures élevées. Ils présentent cependant un domaine de transparence limité dans l'infrarouge ne s'étendant que jusqu'à 3 μm (Figure I.2).

L'oxyde d'antimoine a été prévu pour être un formateur de verre par Zachariasen en 1928 [4]. 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 Sb_2O_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.

L'oxyde d'antimoine peut exister aussi dans d'autres valences. Le tétraoxyde d'antimoine (Sb_2O_4) qui peut être monoclinique (clinocervantite) ou, plus couramment, orthorhombique (cervantite). Par contre, le pentaoxyde d'antimoine (Sb_2O_5) est un composé à valence mixte, contenant à la fois Sb^{3+} et Sb^{5+} , ions dans des proportions égales dans son réseau cristallin et est stable à environ 1000 $^\circ\text{C}$ (Figure I.3).

Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 existe sous deux formes cristallines : la sénarmontite de structure cubique est stable à des températures allant jusqu'à 570 $^\circ\text{C}$, tandis que la valentinite de structure orthorhombique existe à des températures au-delà de 570 $^\circ\text{C}$ jusqu'à le point de fusion 656 $^\circ\text{C}$ [21]. La valentinite se compose de longues doubles chaînes de pyramides trigonales SbO_3 , où chaque atome de Sb est relié à trois atomes d'oxygène, ces unités structurales SbO_3 se connectent entre eux formant une chaîne polymère $[\text{Sb}_2\text{O}_3]_n$ [22] (voir la figure I.4). La sénarmontite se compose d'unités moléculaires de Sb_4O_6 . La sénarmontite se transforme lentement en valentinite lors du chauffage. La structure des verres d'oxyde d'antimoine a été souvent attribuée à la forme valentinite [21,23-28].

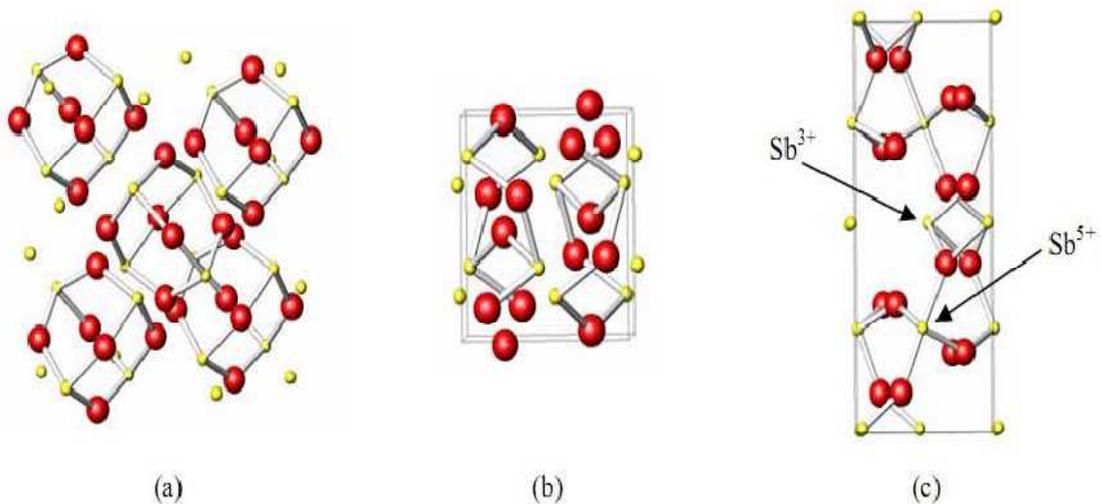


Figure I.3. Les structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, et (c) cervantite.

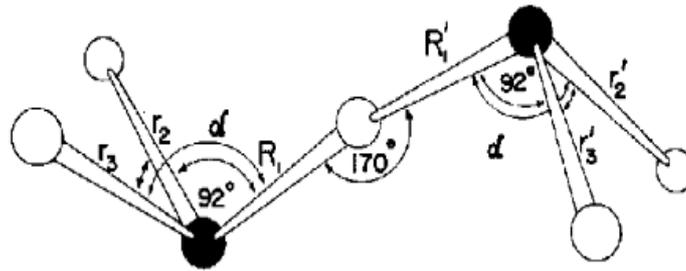


Figure I.4. Couplage entre les unités structurales SbO_3 formant la structure du Sb_2O_3 [21].

Les verres d'oxyde d'antimoine ont été largement étudiés. La plupart d'entre eux, le Sb_2O_3 est utilisé avec un deuxième formateur de verre (SiO_2 , P_2O_5 ou B_2O_3), ou pour former des verres oxyhalogénés (avec l'addition notamment de PbCl_2 , ZnCl_2 ou ZnBr_2) [29-33]. Les verres d'antimoine dopés terres rares ou métaux de transitions ont fait aussi l'objet de nombreuses études notamment celles de T. Som et al. [34,35].

Par ailleurs, les verres d'oxyde d'antimoine exempt d'oxydes formateurs sont très peu étudiés et font l'objet de recherche de notre groupe de travail. On peut citer les travaux de Masuda [23], qui ont fût les seuls à découvrir ces verres et ont prouvés leurs transmissions étendues dans l'infrarouge [36]. L'ajout de PbO , ZnO , WO_3 ou MoO_3 représente l'essentiel des verres étudiés dans notre groupe.

2.6. Les verres d'antimoine comme matrice hôte

Pour l'intégralité, il faut mentionner que les verres sont uniques dans leur habileté d'incorporer une grande gamme de dopants, et parfois en très forte concentration. Ceci est lié à la structure du réseau aléatoire de verre. Les dopants sont beaucoup plus susceptibles de trouver un site de liaison appropriée, ou tout simplement un espace pour résider à l'intérieur d'un verre par rapport à un cristal. Ces espèces étrangères qui sont les dopants, peuvent être les ions de terres rares ou les métaux de transition. Par conséquent, le verre fournit des possibilités importantes pour la fonctionnalité active. Nous pouvons transformer un verre passif en un verre laser par un simple dopage approprié. La spectroscopie des ions terres rares (TR^{3+}) dopés des verres, est l'une des zones la plus intéressante de la recherche à l'état solide, depuis la première manifestation d'un verre laser dopé Nd par Snitzer en 1961 [37].

Bien que, les électrons de la couche 4f des ions terres rares sont protégés de l'environnement par l'enveloppe de sous couches 5s et 5p, les interactions spin-orbite exercent une grande influence sur la position de leurs niveaux d'énergie électronique. Les propriétés caractéristiques de l'émission de différents ions (TR^{3+}) résultent des transitions électroniques entre ces niveaux d'énergie. Le champ de ligands entourant les ions (TR^{3+}) dans les matrices hôtes, exerce aussi une influence considérable sur les propriétés laser du matériau [38,39]. Par

conséquent, le comportement spectroscopique de tous les ions terres rares trivalents sera différent dans différentes matrices hôtes [38].

Dans les années 1980, les verres fluorés considérés comme une découverte capitale pour les matrices hôtes d'ions (TR^{3+}) [40]. Les verres ZBLAN sont trouvés pour fournir des avantages supplémentaires à la différence des verres de silice. Les émissions radiatives sont plus efficaces dans les verres de fluorures en raison de leur faible énergie de phonons, le grand nombre de transitions laser observées dans le verre ZBLAN ont été démontrées et résumées par France [41]. Mais ces verres fluorés ont connu des limitations. La nature faible des liaisons chimiques conduit à la faiblesse mécanique, tendance à la dévitrification et difficulté de préparation [40,41]. Par contre, les verres d'oxydes lourds (HMO) étaient un défi pour la communauté scientifique. Parmi ces verres HMO, les verres d'oxyde de tellure, de bismuth et de germanium, ont été un sujet de plusieurs investigations pour des applications laser [42-45]. Les propriétés caractéristiques des verres HMO qui les rendent attrayants par les chercheurs, sont liées à leur indice de réfraction relativement élevé, dispersion élevée, des températures de fusion basses, la fenêtre de transmission large, et une faible énergie de phonons (vibrations du réseau de la matière), entre les formateurs de verre d'oxyde.

Cependant, les études consacrées aux verres d'antimoine sont très peu. Cela est dû aux plusieurs difficultés, tels que la forte volatilité de la fonte au cours de la synthèse, et le risque de la cristallisation pour des teneurs élevées en éléments terres rares. Les verres d'oxydes d'antimoine possèdent la plus faible énergie de phonon (environ 700 cm^{-1}) comparativement aux verres d'oxydes lourds (HMO). Cette faible énergie de phonon est due aux faibles vibrations d'élongation de la bande Sb-O-Sb [21]. Par un choix judicieux de la température de fusion et la composition de verre, Karmakar et al ont pu élaborer des verres d'oxydes d'antimoine avec l'association de B_2O_3 [46], et ils ont démontré que des verres contenant 70% mole Sb_2O_3 présentaient des propriétés remarquables d'up-conversion des ions Sm^{3+} , Nd^{3+} et Er^{3+} [35,47-48].

Plusieurs transitions fluorescentes des ions terres rares incorporés dans les verres d'antimoine, qui ont une importance pratique sont étudiées. Par exemple : la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ émission rouge de Tm^{3+} [49], $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ émission verte de Eu^{3+} [50], $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ émission verte de Er^{3+} [35], et la fameuse transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de Er^{3+} [51,52]. L'énergie de phonon inférieure est nécessaire pour obtenir ces transitions souhaitées.

A part de l'énergie de phonon, la covalence est un autre paramètre très important qui rend les matrices vitreuses compatibles pour la fluorescence des terres rares. En conséquence, les grandes valeurs de covalence mènent à une amélioration de la probabilité de transition. Généralement, le paramètre Judd-Ofelt (Ω_2) (Un paramètre généralement utilisé par les physiciens) est utilisé comme indicateur de comportement covalent des liaisons terres rares-ligands [53].

Les verres alkali-antimonite étudiés dans notre groupe ont fait l'objet récemment d'une étude de la photoluminescence des ions d'erbium dans la matrice Sb_2O_3 - Na_2O - ZnO [54] surtout dans le domaine proche infrarouge de l'émission à $1.5\ \mu\text{m}$. Cette étude a montré que la durée

de vie radiative est au-delà de 5 ms et une émission assez large dépendant de la composition du verre.

De plus, l'intérêt porté à la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine réside essentiellement dans :

- Température de synthèse est de 700-900°C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou la température atteint 1700°C.
- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes.
- Très bonne stabilité thermique et une durabilité chimique assez élevée comparativement aux verres de tellure.
- Fenêtre optique intéressante, puisque les verres de Sb_2O_3 sont transmissibles jusqu'à 8 μ m dans le spectre d'infrarouge [36,55], et présentent des indices de réfraction relativement supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications.

Motivé par toutes ces considérations, les verres d'oxyde 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.

Dans ce travail de thèse, de nouveaux verres dans les systèmes Sb_2O_3 - Na_2O - Bi_2O_3 (SNB) et Sb_2O_3 - WO_3 - Na_2O - Bi_2O_3 (SWNB) ont été élaborés. On s'intéresse surtout au taux de bismuth incorporé dans le verre, son effet sur les différentes propriétés physiques qui ont pu être mesurées et essentiellement l'influence du taux de bismuth sur les propriétés radiatives et spectroscopiques des ions d'erbium dans les matrices des verres étudiés.

2.7. Données économiques

Le marché des verres industriels - construction, isolation, automobiles, contenants alimentaires - est considérable. On doit y ajouter les hautes technologies à base de fibres optiques, de lasers et de composants optoélectroniques. On peut aussi prendre pour exemple l'activité d'une seule entreprise dans le domaine de la lunetterie. Il s'agit d'Essilor qui fait figure de leader dans ce secteur. Leur marché des verres et matériel optique est dominé par l'Amérique du Nord qui représente un chiffre d'affaires de 1770.4 millions d'euros, un peu moins de quarante pourcent du chiffre d'affaires mondial de 4505.4 millions d'euros. L'Europe représente un chiffre d'affaires de 1572.1 millions d'euros, l'équivalent du trente cinq pourcent du chiffre d'affaires mondial. Les 26 % restant est divisé pour les pays d'Asie, Océanie, Moyen-Orient, l'Afrique et l'Amérique latine, d'après les statistiques de l'an 2013 publiées par l'Essilor.

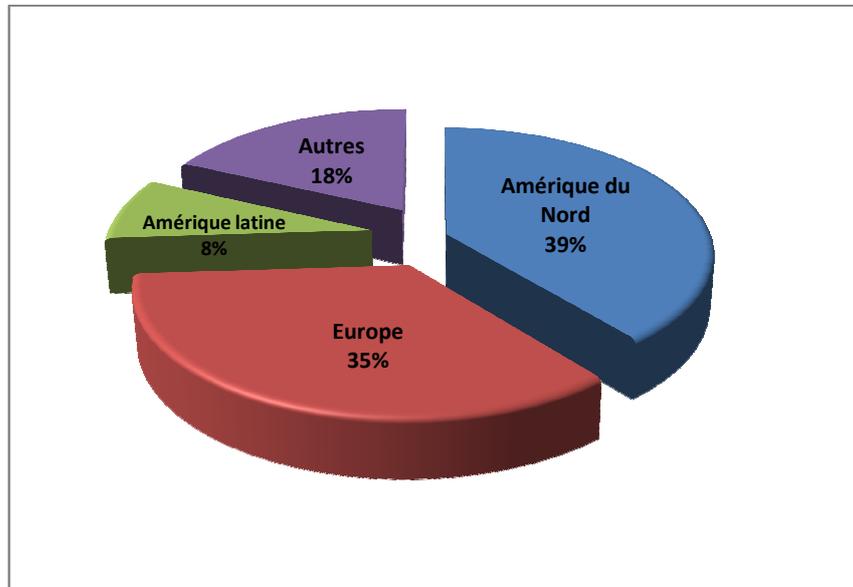


Figure I.5. Chiffre d'affaires des verres et matériel optique : statistiques pour l'an 2013 (d'après Essilor).

3. Terres rares : Efficacité quantique et matériaux

3.1. Spectroscopie des terres rares

Dans la classification périodique des éléments, les atomes dont le numéro atomique est compris entre $Z = 58$ et $Z = 71$:

Cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium (voir la figure I.6), occupent la même case que le lanthane ($Z = 57$), et on les appelle les lanthanides. La configuration électronique des éléments terres rares (TR) (lanthanides) est caractérisée par $[Xe]4f^n 6s^2$, où n varie de 1 à 14. Toutes les TR ont la même enveloppe externe de configuration $5s^2 5p^6 6s^2$, la couche 4f est protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, en manifestant l'effet d'écran exercé par ces dernières. Ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleïev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on procède d'un atome au suivant par charge Z croissante. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions.

Ces atomes de TR possédant tous les mêmes électrons de valence, leurs propriétés chimiques sont très semblables. Les ions de TR se trouvent très souvent sous forme trivalente, par exemple, l'ion Er^{3+} trivalent perdant par rapport à l'atome neutre deux électrons 6s et un électron 4f, a une configuration $4f^{11}$. Les électrons de la couche $4f^n$ sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides. Comme les électrons de cette couche sont écrantés de l'environnement par les couches externes $5s^2$ et $5p^6$, les spectres optiques des ions trivalents sont peu variés d'une matrice à une autre.

Les électrons de la couche 4f, appelés électrons optiques, sont responsables de l'absorption ou de l'émission de lumière lors du passage de l'ion d'un état initial ψ_i à un état final ψ_j pour lequel $|E_i - E_j| = h\nu$. Dans la série des lanthanides, l'erbium de numéro atomique $Z=68$, se situe en douzième position (Figure I.6). L'ion erbium trivalent, dans sa configuration fondamentale, possède 11 électrons, optiquement actifs dans la sous couche électronique 4f. Les transitions des électrons dans cette sous couche donnent lieu à des émissions dans le visible et le proche infrarouge.

3.2. Niveaux d'énergie des ions terres rares

Pour une configuration $4f^n$, la dégénérescence des niveaux d'énergie est:

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (I.1)$$

Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet des différentes interactions.

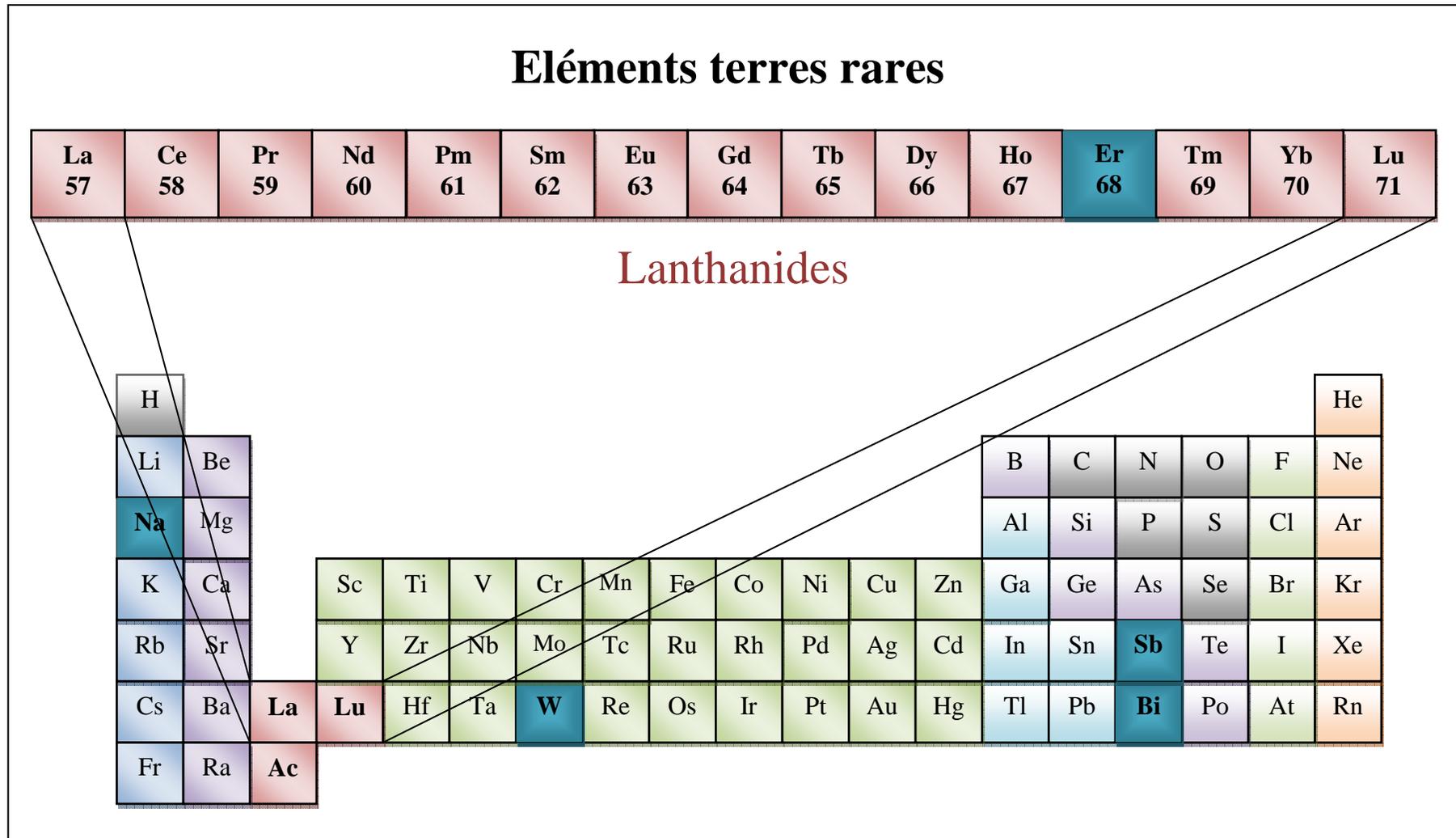


Figure I.6. Tableau périodique des éléments.

3.2.1 Interactions électroniques dans l'ion libre

Les niveaux d'énergie des ions terres rares sont présentés sur la figure I.7. Les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde possibles d'un ion isolé (libre) sont déterminés à partir de la résolution de l'équation fameuse de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (I.2)$$

Où H, l'hamiltonien (l'énergie) contient tous les termes de l'énergie de l'ion, c'est-à-dire les termes cinétiques et d'interactions :

$$H = H_{conf} + H_{cb} + H_{so} \quad (I.3)$$

H_{conf} est l'hamiltonien d'ordre zéro, ou l'hamiltonien de configuration. Dans l'approximation du champ central, c'est-à-dire en symétrie sphérique, ce terme représente la somme des énergies cinétiques et potentielle des N électrons 4f:

$$H_{conf} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i} \quad (I.4)$$

Z^* est la charge effective du noyau «vue » par les électrons de la sous couche 4f ; elle tient compte de l'effet d'écran des sous couches complètes.

Le deuxième terme dans l'équation (I.3) représente la répulsion coulombienne (H_{cb}) entre paires d'électrons 4f. Il décompose la configuration 4f en différents termes spectraux notés ^{2S+1}L qui sont $(2S + 1) (2L + 1)$ fois dégénérés et elle est en fonction de la distance entre les électrons i et j.

$$H_{cb} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (I.5)$$

Et H_{so} est l'hamiltonien d'interaction spin-orbite, s'écrit comme suit :

$$H_{so} = \sum_i^N \xi(r_i) s_i \ell_i \quad (I.6)$$

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

Les niveaux d'énergie peuvent être décrits selon le couplage de Russell-Saunders (ou couplage LS) [56], c'est-à-dire que les moments orbitaux (ℓ) des électrons sont couplés pour donner un moment orbital total (L) et les spins le sont pour donner un moment de spin total (S), desquels résulte par sommation un moment total J :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \quad (I.7)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (I.8)$$

Et
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (I.9)$$

Tel que
$$|L - S| \leq J \leq |L + S| \quad (I.10)$$

Dans cette description les niveaux d'énergie de l'ion libre sont caractérisés par les nombres quantiques correspondants notés de la façon suivante :

$$^{2S+1}L_J$$

Les niveaux de l'ion libre décrits par l'expression (I.6) sont encore $(2J + 1)$ fois dégénérés c'est-à-dire que $(2J + 1)$ niveaux ont exactement la même énergie. Les schémas d'énergie des différents ions terres rares trivalents sont donnés sur la figure I.7. Bien que les valeurs données aient été déterminées pour les ions terres rares dans une matrice particulière (LaF_3) [57], du fait de la faible influence du champ cristallin au site de l'ion, ces valeurs sont utilisables pour toute autre matrice hôte.

3.2.2 Niveaux d'énergie dans la matrice hôte : Champ de ligands et éclatement Stark.

En considérant maintenant l'ion libre introduit dans une matrice hôte, subit la symétrie particulière de ce milieu au lieu de la symétrie sphérique du vide. Prend en compte l'interaction avec le champ cristallin ou de ligands de la matrice hôte, le hamiltonien dans ce cas s'écrit :

$$H = H_{conf} + H_{cb} + H_{so} + H_{cc} \quad (\text{I.11})$$

Le hamiltonien du champ cristallin H_{cc} décrit l'influence du champ électrique créé par les charges qui entourent la terre rare. La forme la plus couramment rencontrée de l'hamiltonien du champ cristallin est la suivante [58] :

$$H_{cc} = - \sum_{ikq} B_q^k \left[C_{-q}^{(k)} \right]_i \quad (\text{I.12})$$

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

Dans le cas des ions terres rares, le hamiltonien du champ cristallin intervient seulement comme une perturbation du hamiltonien de l'ion libre sous la contraction des lanthanides, car les niveaux $4f$ sont protégés de l'influence directe de l'environnement ionique de la terre rare par les couches $5s$ et $5p$.

Dans les matrices vitreuses il est couramment admis que l'ion se trouve dans une symétrie très basse, dans ce cas un niveau J donné pourra donner lieu à, $(2J + 1)$ sous niveaux Stark pour les systèmes comportant un nombre pair d'électron, et $(2J + 1)/2$ sous niveaux pour les systèmes à nombre impair d'électrons, comme l'erbium ($4f^{11}$). Dans ce dernier cas la levée de dégénérescence est partielle et chaque niveau est dégénéré deux fois (doublet de Kramer).

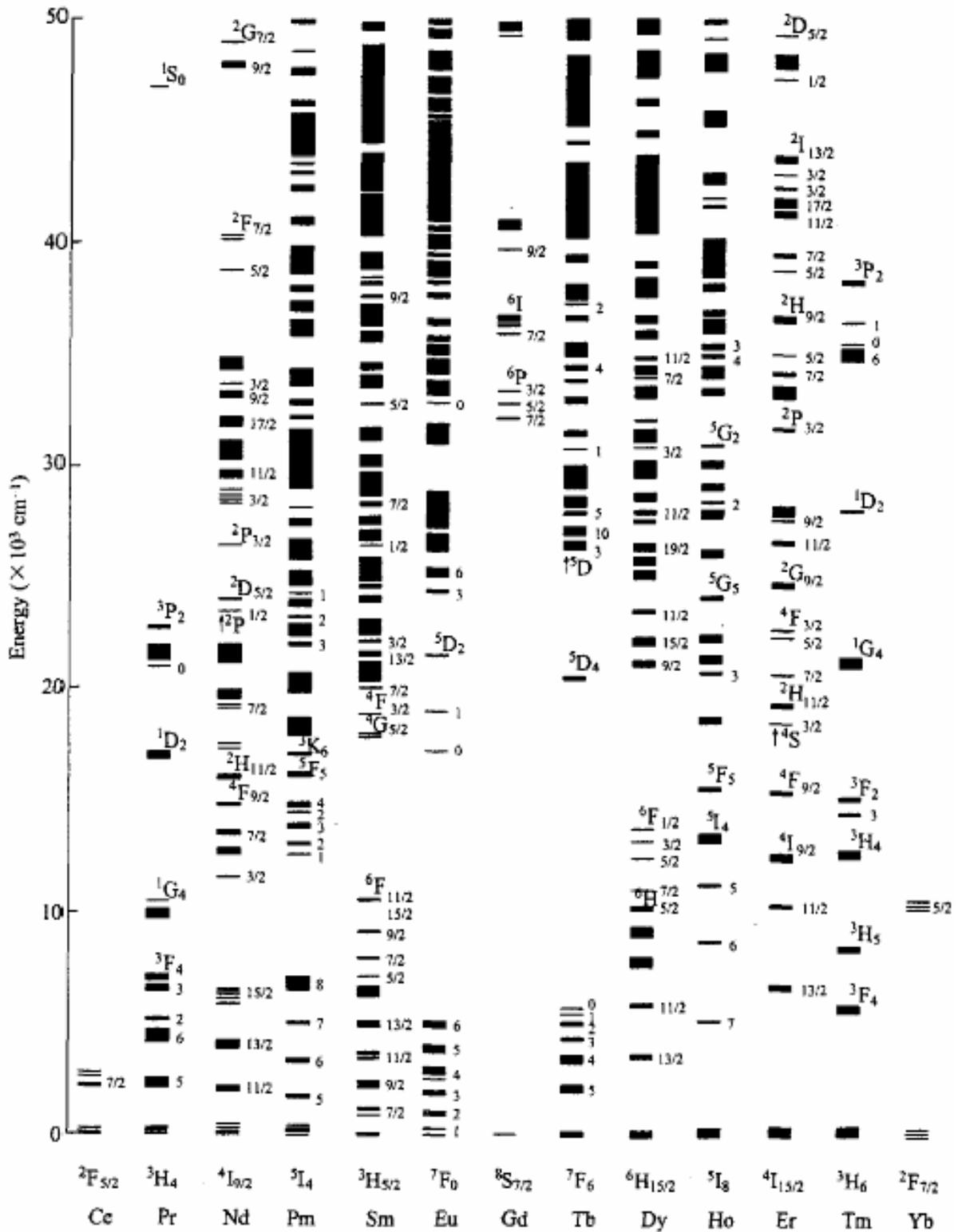


Figure I.7. Niveaux d'énergie des ions terres rares dans le LaF₃ [57].

Cette dégénérescence restante peut être levée par l'application d'un champ magnétique extérieur (l'effet Zeeman).

On résume, comme il a été déjà mentionné en dessus, les positions des niveaux d'énergie proviennent des interactions Coulombiennes, spin-orbite, et de champ cristallin. L'interaction électrostatique décompose la configuration 4f en différents termes spectraux notés ^{2S+1}L de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . L'interaction spin-orbite décompose les niveaux ^{2S+1}L en sous niveaux, les multiplets notés $^{2S+1}L_J$ séparés entre eux par 10^3 cm^{-1} . Finalement, le champ cristallin enlève ou partiellement enlève la dégénérescence de sous niveaux avec une séparation de l'ordre de 10^2 cm^{-1} (voir la figure I.8). La mesure dans laquelle les sous-niveaux de Stark éclatés, dépend de la force du champ cristallin.

3.2.3 Les règles de sélection

L'observation des raies spectrales est régie par différentes règles de sélection, strictes ou approximatives. Pour les transitions intra-configurationnelles ($4f^n \rightarrow 4f^n$), les transitions dipolaires électriques (DE) sont interdites par les règles de sélection de Laporte, tandis que les transitions dipolaires magnétiques (DM) et quadripolaires électriques (QE) sont permises. Par contre, lorsque l'ion est inséré dans une matrice hôte sous l'action du champ cristallin, ces règles sont en général modifiées par l'influence du champ cristallin qui produit un mélange des niveaux 4f avec les niveaux 5d, de parité opposée (théorie de Judd-Ofelt). Dans ce cas, les transitions ne sont plus strictement interdites et on parle de transitions dipolaires électriques « forcées ».

Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions. La symétrie du site occupé par la terre rare est basse. Il est généralement admis que toutes les transitions entre les sous-niveaux Stark sont équiprobables dans le cas d'une matrice vitreuse, même si différents résultats ne confirment pas cette proposition [59].

Les opérateurs des transitions et leurs règles de sélection sont données dans le tableau I.1.

	S	L	J ($0 \leftrightarrow 0$)	Parité
Dipôle électrique	$\Delta S=0$	$\Delta L \leq 6$	$\Delta J \leq 6$ $\Delta J=2,4,6$ (J ou $J'=0$)	Opposée
Dipôle magnétique	$\Delta S=0$	$\Delta L=0$	$\Delta J=0, \pm 1$	même
Quadripôle magnétique	$\Delta S=0$	$\Delta L=0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$	même

Tableau I.1. Les règles de sélection dans la théorie de Judd-Ofelt [60].

3.3. L'ion Erbium (Er^{3+})

Notre choix s'est porté sur l'ion Er^{3+} qui a une configuration électronique $4f^{11}$ avec un état fondamental $^4I_{15/2}$. Il donne lieu à un grand nombre de transitions d'absorption et d'émission dans un large domaine de l'ultraviolet jusqu'à proche infrarouge.

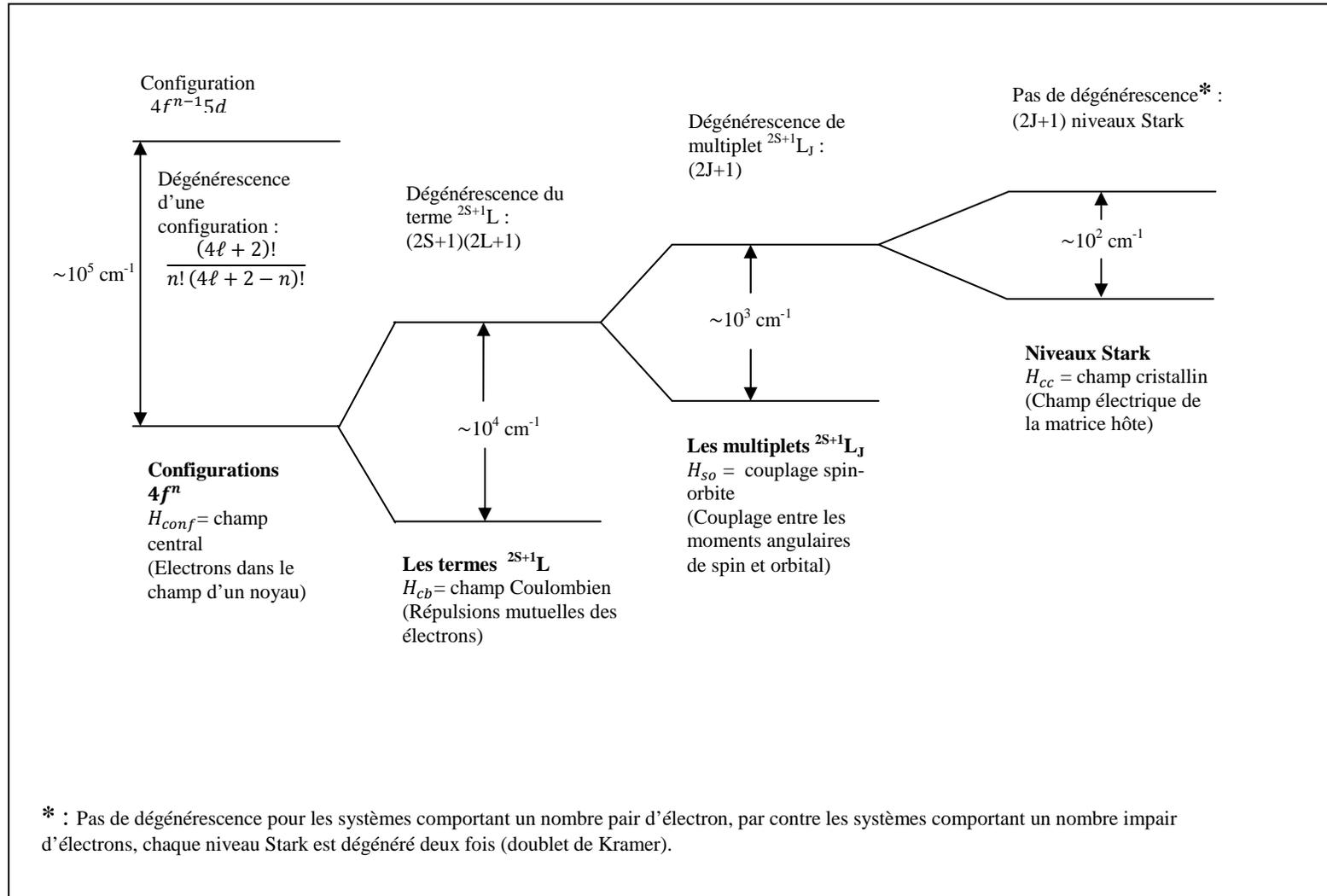


Figure I.8. Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie des ions terres rares sous l'effet des différentes interactions.

Reisfeld et al ont été les premiers à étudier l'absorption et l'émission détaillées des spectres de l'ion Er^{3+} dans les verres borate, phosphate, germanates et tellurites [53,61-62]. Récemment, beaucoup d'attention a été accordée au développement des amplificateurs optiques à 1.55 μm pour les systèmes de télécommunication à longue distance [63,64]. Les amplificateurs à fibres avec des concentrations faibles en ions Er^{3+} (Erbium doped fiber amplifier : EDFA) ont fait l'objet de cette application [65]. Les EDFA représentent une étape clé dans le développement des télécommunications optiques, et bien sûr dans l'explosion du trafic internet. L'émission laser à 1.55 μm est obtenue à partir d'une configuration à 3 niveaux [66]. Cette émission correspond à la transition de l'état métastable $^4\text{I}_{13/2}$ vers l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. Pour obtenir cette émission, on peut exciter soit directement avec une radiation à 1,48 μm (transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) soit à 980 nm (transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$). Le premier type d'excitation présente l'inconvénient d'être proche de la longueur d'onde d'émission et peut donner lieu à des phénomènes de réabsorption. Il est donc préférable d'utiliser l'excitation à 980 nm afin de pouvoir séparer l'émission de l'excitation. Le système de pompage est illustré dans la figure I.9. Le laser de pompe va exciter les ions erbium dans le niveau $^4\text{I}_{11/2}$, d'où ils se désexcitent rapidement vers l'état métastable $^4\text{I}_{13/2}$ en émettant un phonon. A partir de ce niveau, les ions d'erbium peuvent alors se désexciter à l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ en émettant de la lumière dans une bande autour de 1530 nm.

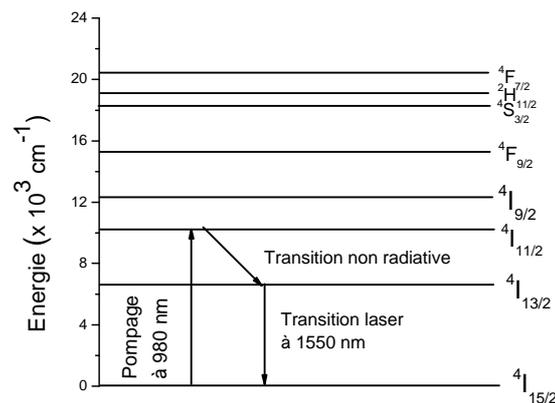


Figure I.9. Diagramme d'énergie de Er^{3+} , présentation des transitions qui conduisent à l'amplification lorsqu'il est pompé à 980 nm.

3.4 Transitions optiques entre niveaux des terres rares

Les échanges d'énergie entre les ions terres rares et les rayonnements électromagnétiques jouent un rôle fondamental dans tous les processus qui ont lieu dans les matériaux. Ces interactions engendrent des transitions optiques qui peuvent être soit radiatives, c'est-à-dire avec émission de photons, soit non radiatives, c'est-à-dire sans émission de photons mais avec émission de phonons ou de vibrations localisées.

Nous allons présenter ici les différents mécanismes d'interaction du rayonnement avec les terres rares qui vont nous permettre d'interpréter ultérieurement nos résultats.

3.4.1 Absorption

L'absorption de la lumière par les électrons des ions terres rares induit une transition entre 2 niveaux d'énergie. Les photons absorbés sont ceux qui ont une énergie correspondant exactement à la différence d'énergie $\Delta E = h\nu$ entre deux niveaux, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit à la figure I.10.

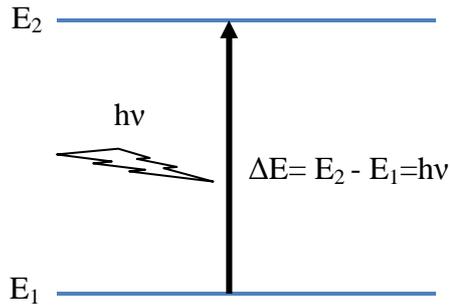


Figure I.10. Absorption d'un photon

Un électron ne peut pas rester indéfiniment dans un état excité. Après un court moment, il revient à son état fondamental (état non excité) et émet lui-même un rayonnement électromagnétique. Le retour à l'état fondamental peut s'effectuer de diverses façons, qui seront décrites ultérieurement.

3.4.2 Emission

- Emission spontanée

L'ion situé dans l'état excité n'est pas stable, et après un certain temps il se désexcite spontanément vers son état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu$. Le phénomène décrit à la figure I.11.

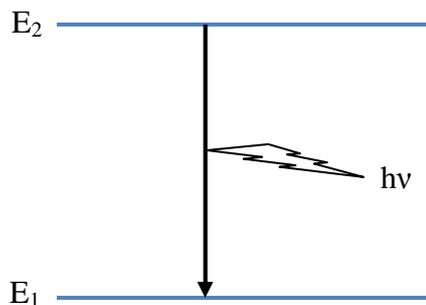


Figure I.11. Emission spontanée d'un photon

- Emission stimulée

L'émission stimulée ou l'émission induite est produite par l'interaction entre un ion dans un état excité et un rayonnement électromagnétique présentant des photons d'énergie correspondant à la transition $2 \rightarrow 1$ (voir la figure I.12). Au passage de ces photons, un ion initialement dans l'état excité, se désexcite en émettant un photon identique au photon excitateur (même longueur d'onde, même direction, même phase et même polarisation).

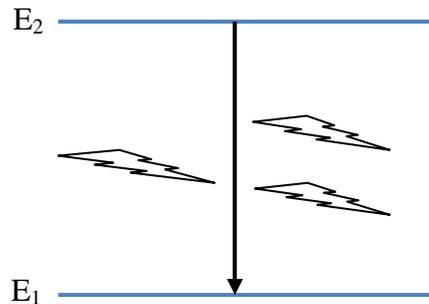


Figure I.12. Emission stimulée d'un photon

3.4.3 Absorption à partir d'un état excité (AEE)

L'absorption dans l'état excité AEE (ESA Excited State Absorption) est un processus d'upconversion. Il est présenté à la figure I.13. Ce processus est d'autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue. Le photon peut être un photon de pompe (excitation) ou de signal (émission). Dans ce dernier cas, l'AEE est une source de dégradation du signal. Les effets positifs de l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative [67] et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe [68]. Ce processus permet de réaliser des lasers à upconversion.

Le processus peut se produire d'une façon plus complexe, comme par exemple, par l'excitation dans un niveau supérieur suivie d'une relaxation multi-phonon. C'est le cas de l'AEE dans les ions Er^{3+} sous un pompage infrarouge ($\lambda = 800 \text{ nm}$) qui conduit à une émission verte intense [69,70].

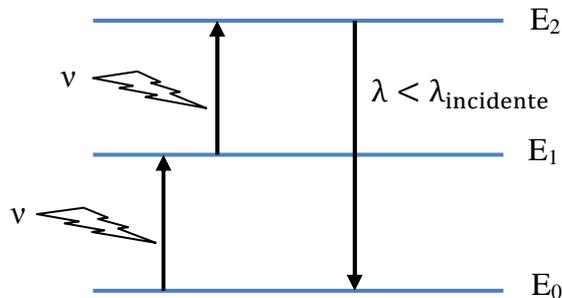


Figure I.13. Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).

3.4.4 Relaxation multiphonon

Pour un faible taux de dopage terre rare, les transferts d'énergie entre ions voisins sont faibles, la probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} se limite donc à la probabilité de relaxation multiphonon W_{MP} . Dans ce cas là, la durée de vie τ_{mes} du niveau émetteur est définie de la façon suivante :

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{MP} = W_{tot} \quad (I.13)$$

Avec W_R = La probabilité d'émission radiative,

W_{MP} = la probabilité d'émission multiphonon (non radiative).

Lorsque les ions terres rares dans des niveaux excités, ils peuvent relaxer vers des niveaux d'énergie inférieures en transférant directement leur surplus d'énergie au réseau hôte par création simultanée de plusieurs phonons. La probabilité de relaxation multiphonon entre deux niveaux d'énergie est une loi exponentielle en fonction du nombre de phonons demandés pour passer l'énergie du gap, appelée couramment « loi du gap » [71,72] :

$$W_{MP}(T, \Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \left[\frac{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}}}{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}} - 1} \right]^p \quad (I.14)$$

Où C (s^{-1}) et α (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 d'énergie $\hbar\omega$ mis en jeu dans la transition. En pratique, ces constantes empiriques sont déterminées expérimentalement pour une matrice donnée par comparaison des durées de vie radiatives aux durées de vie expérimentales en fonction de l'écart entre les niveaux d'énergie. Dans les verres d'oxyde, les phonons ont une énergie comprise entre 1100 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . Par conséquent, les transitions non-radiatives entre les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} (dont la différence d'énergie est de $\Delta E \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$) sont beaucoup plus probables que dans les verres d'antimoine où l'énergie de phonons est de l'ordre de $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$.

De manière générale, pour éviter l'extinction de la fluorescence des transitions couvrant le moyen infrarouge ($\Delta E < 2500 \text{ cm}^{-1}$), il est impératif d'utiliser des matrices hôtes ayant des énergies de phonons faibles (inférieures à 400 cm^{-1}). Ainsi, le processus de relaxation multiphonon ne rentrera plus en compétition avec les processus radiatifs.

3.4.5 Transfert d'énergie

Pour des concentrations élevées en ions terres rares (généralement supérieure à 10000 ppm), les mécanismes de transfert d'énergie entre ions ne sont plus négligeables et interviennent dans la mesure des déclins de fluorescence. La durée de vie d'un niveau donné peut alors évoluer en fonction de cette probabilité de transfert (W_{TE}) selon l'expression :

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{MP} + W_{TE} \quad (I.15)$$

Ces mécanismes d'interaction entre ions voisins sont fonction de la distance inter-ionique qui diminue avec l'augmentation de la concentration. Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un atome accepteur sans émission radiative. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [73] :

- **La migration d'énergie entre les ions terres rares (TR) :** ce processus est d'autant plus efficace que la concentration en ions TR est grande, c'est-à-dire que les distances entre ions TR sont courtes. L'énergie peut, en migrant, rencontrer des pièges dans le matériau. Ces pièges peuvent être des impuretés (OH^- , ...) ou un défaut de réseau. Il y a alors extinction de fluorescence par piégeage non radiatif. Ceci survient lorsque les échantillons sont trop concentrés ou contiennent des impuretés. Les pièges d'énergie constituent des poisons pour l'émission.
- **La relaxation croisée (auto-extinction par concentration) :** Le transfert d'énergie est dit par relaxation croisée, lorsqu'à la fin du transfert, les électrons de l'ion donneur se trouvent non pas sur le niveau fondamental mais sur un niveau d'énergie compris entre l'état excité initial et l'état fondamental. Ce mécanisme est mis en jeu dans le cas des guides d'onde codopés. Quand ce transfert a lieu entre deux ions de même nature, on parlera d'auto-extinction [74].
- **Les processus d'Upconversion :** Dans les composés dopés Er^{3+} ou codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, ces processus d'up-conversion sont nombreux. Ils résultent :
 - Soit d'une addition de photons par transfert d'énergie, appelée APTE. Deux ions se trouvent dans un état excité d'énergie $h\nu$. L'un d'eux se désexcite et donne son énergie au deuxième ion qui passe dans un état excité d'énergie $2h\nu$.
 - Soit d'une absorption dans l'état excité (AEE). Un ion dans l'état excité d'énergie $h\nu$ absorbe un second photon et est porté dans un état excité d'énergie $2h\nu$. Ce second processus ne met pas en jeu de migration d'énergie. Il est en compétition avec l'APTE et n'est pas toujours facile de distinguer de ce dernier.

Pour une amplification à $1.5 \mu\text{m}$ par les ions Er^{3+} , il convient d'éviter ces processus d'up-conversion. La figure I.14 résume toutes les transitions optiques possibles résultant de l'interaction rayonnement matière.

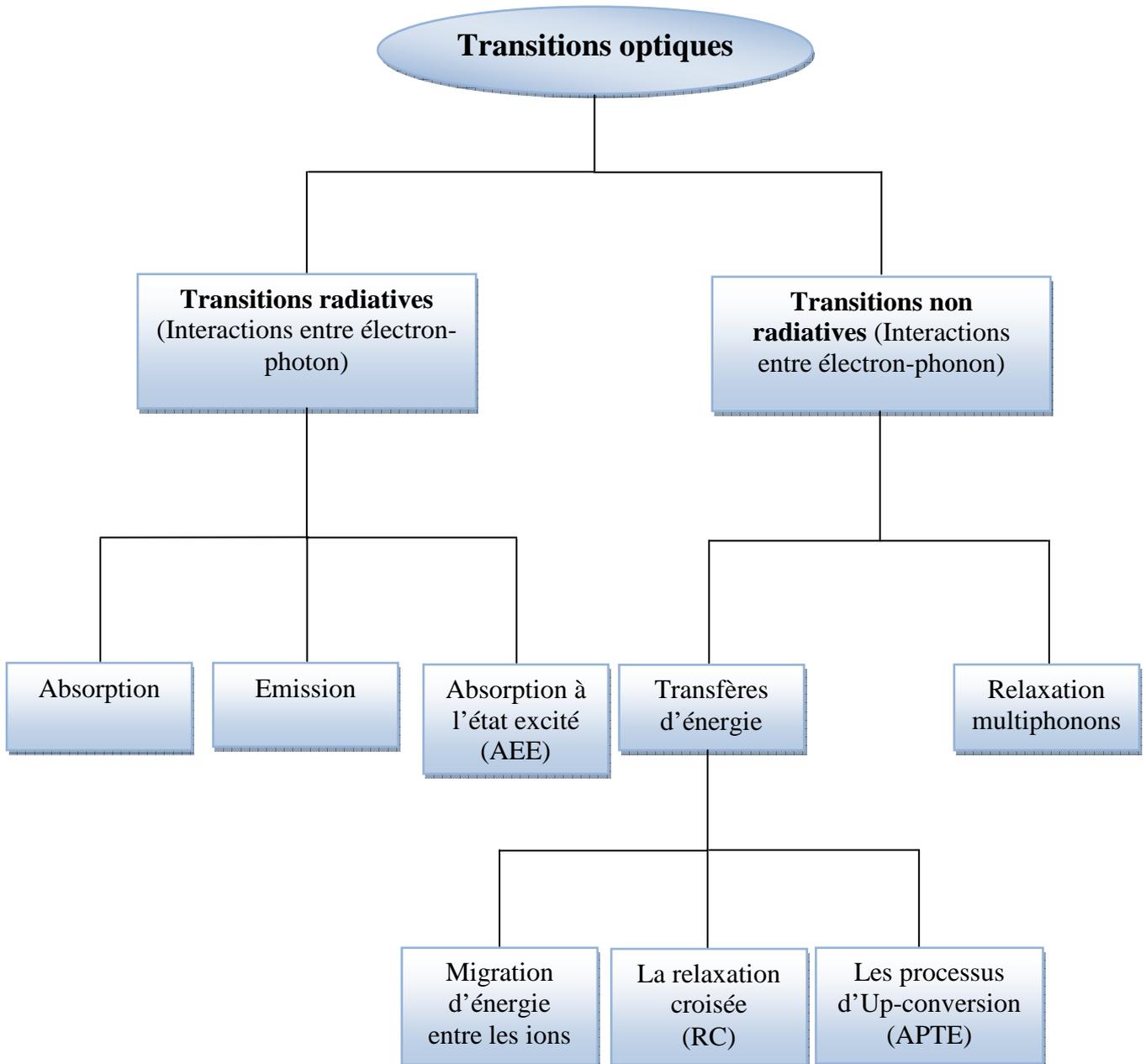


Figure I.14. Classification de transitions optiques entre les niveaux des terres rares.

4. La théorie de Judd-Ofelt

La théorie des intensités de transitions $4f \rightarrow 4f$ introduite par Brian. R. Judd [75] et George. S. Ofelt [76] en 1962 est devenue une pièce maîtresse dans la spectroscopie optique des terres rares au cours des cinq dernières décennies. Plusieurs études ont exploité l'origine physique de la théorie Judd-Ofelt. Plus de 5000 citations pour chaque papier de Judd et Ofelt. Un grand nombre d'études appliquaient la théorie de Judd-Ofelt dans un large domaine des matériaux dopés terres rares, beaucoup d'entre elles sont destinées à des applications importantes comme les lasers solides et amplificateurs optiques.

Toutes ces études qui font appel à la théorie Judd-Ofelt, résident dans la capacité de cette dernière de prédire les forces d'oscillateurs, via la détermination des paramètres phénoménologiques $\Omega_{(\lambda)}$ ($\lambda = 2,4,6$). Ils caractérisent les effets du champ cristallin. Le calcul puissant qui masque des concepts mathématiques complexes et diverses, est aujourd'hui possible et n'est pas cher, grâce à la commercialisation de l'ordinateur en 1971. L'introduction de la théorie Judd-Ofelt il ya 60 ans, était une découverte capitale et durable pour le domaine de la spectroscopie des terres rares.

La théorie Judd-Ofelt est basée sur la théorie de la perturbation de second ordre appliquée par l'hamiltonien qui décrit la structure électronique de l'ion lanthanide dans la matrice hôte. Cette théorie permet de calculer les probabilités des transitions radiatives entre les niveaux d'énergie $4f$ des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau. Pour un ion donné dans une matrice donnée, les trois paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , caractérisant un couple matrice-ion dopant, sont calculés à partir du spectre d'absorption. Ces paramètres traduisent l'interaction de l'ion terre rare avec le champ des ligands. Ils sont relatifs à la structure locale autour de la terre rare et/ou à la covalence de la liaison terre rare-ligand. La terre rare est donc utilisée comme sonde locale.

La théorie de Judd-Ofelt a donc, pour objectif de calculer la probabilité d'émission dipolaire électrique radiative $A_{\text{rad}}(J, J')$ entre deux états $|4f^n SLJ\rangle$ et $|4f^n S'L'J'\rangle$. Elle permet aussi de déterminer la durée radiative τ_r de l'état $|4f^n S'L'J'\rangle$, le rapport de branchement β , et le rendement quantique η .

Les transitions dipolaires électriques et magnétiques, principales transitions au sein de la matrice, sont régies par des règles de sélection. Lorsque la terre rare est placée dans un milieu cristallin ou vitreux, le champ cristallin provoque un mélange de configurations de parités différentes. Les transitions dipolaires électriques observées sont dites 'forcées'. Ces transitions sont gouvernées par les règles de sélection citées dans le tableau I.1.

4.1 Les forces d'oscillateurs dipolaires électriques expérimentales (DE)

La théorie Judd-Ofelt décrit les intensités des transitions des lanthanides dans les matrices hôtes. L'utilité de la théorie Judd-Ofelt est qu'elle fournit une expression théorique pour les forces d'oscillateurs [75,76] :

$$S_{DE} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle f^n [SL]J || U^{(t)} || f^n [S'L']J' \rangle|^2 \quad (\text{I.16})$$

Où Ω_t les paramètres d'intensités de Judd-Ofelt qui sont généralement considérés comme des quantités phénoménologiques, et le terme $\langle ||U^{(t)}|| \rangle$ sont les éléments de matrice de l'opérateur tensoriel $|U|^{(t)}$ de rang t ($t=2, 4, 6$) dans le couplage intermédiaire. Ces éléments de matrice sont répertoriés dans la littérature. Ces éléments sont des constantes considérées indépendantes de la matrice hôte et ont été tabulés par Carnall [77] et Kaminskii [78].

Grâce à cette expression, la théorie Judd-Ofelt permet de calculer les probabilités de transition entre les multiplets, dont les durées de vie radiatives et rapports de branchement d'émission peuvent être aussi déterminées. Les forces d'oscillateurs expérimentales S_{meas} sont déterminées à l'aide du spectre d'absorption à température ambiante pour toutes les transitions provenant du niveau fondamental. De l'intégrale de la section efficace d'absorption, Les forces d'oscillateurs expérimentales sont écrites de la forme suivante :

$$S_{meas} = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}} n \left[\frac{3}{n^2+2} \right]^2 \int \sigma(\lambda) d\lambda \quad (I.17)$$

Toutes les quantités physiques citées ici sont données dans le système (CGS). Où :

J : Le moment angulaire total de l'état fondamental, se trouve à partir de la désignation $^{2S+1}L_J$.

h : Constante de Planck (6.62×10^{-27} erg s)

c : Vitesse de la lumière dans le vide (3×10^{10} cm/s)

e : Charge de l'électron ($e^2 / \sqrt{4\pi\epsilon_0} = 4.8032 \times 10^{-10}$ c.g.s)

n : Indice de réfraction de la matrice

$\sigma(\lambda)$: Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde

$\int \sigma(\lambda) d\lambda$: La surface intégrée de la raie considérée (cm^2)

$\bar{\lambda}$: Longueur d'onde moyenne, calculée à partir de la loi des barycentres à l'aide de l'équation suivante :

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum \lambda \sigma(\lambda)}{\sum \sigma(\lambda)} \quad (I.18)$$

L'analyse Judd-Ofelt minimise le carré de la différence entre S_{meas} et S_{DE} , avec les paramètres Ω_t comme des paramètres ajustables. En pratique, les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 , et Ω_6 sont déterminées par une procédure d'ajustement par la méthode des moindres carrés minimisant l'écart entre les forces d'oscillateurs expérimentales et calculées équations (I.16 et I.17). Cela se fait de la manière suivante :

Premièrement, la force d'oscillateur dans l'équation (I.17) s'écrit sous forme d'une matrice de $1 \times N$ colonnes S_j^m , et également pour l'équation (I.16), peut s'écrire sous forme matricielle comme suit :

$$S_j^t = \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \quad (\text{I.19})$$

Où, M_{ij} sont des éléments d'une matrice de $N \times 3$, les éléments de la matrice carrée $U^{(2)}$, $U^{(4)}$, et $U^{(6)}$. Les Ω_i sont les éléments d'une matrice de 1×3 , les paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 , et Ω_6 . On note que N représente le nombre de transitions d'absorption, dépend de nombre de multiplets mesurés effectivement. Puisqu'il n'y a que trois paramètres de Judd-Ofelt, N doit être supérieur à 3. Par exemple, puisque l'Ytterbium (Yb) a seulement un seul niveau d'absorption, la théorie Judd-Ofelt ne peut pas être appliquée à Yb. Dans les modèles de régression linéaire en utilisant une approche des moindres carrés. L'erreur carrée est formée :

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^N [S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i]^2 \quad (\text{I.20})$$

Et par la suite, pour minimiser l'erreur, nous prenons la dérivée $\frac{\partial(\sigma^2)}{\partial \Omega_i}$ égale à zéro,

$$\frac{\partial(\sigma^2)}{\partial \Omega_i} = -2 \sum_{j=1}^N M_{ji} [S_j^m - \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i] = 0 \quad (\text{I.21})$$

La solution de cette équation est :

$$\sum_{j=1}^N M_{ji} S_j^m = \sum_{j=1}^N M_{ji} \sum_{i=1}^3 M_{ij} \Omega_i \quad (\text{I.22})$$

Sachant que $M_{ji} = M_{ij}^{(T)}$ (transposée de la matrice M), qui nous permet d'écrire,

$$A = \sum_{j=1}^N M_{ij}^{(T)} S_j^m \quad (\text{I.23})$$

$$B = \sum_{j=1}^N M_{ij}^{(T)} M_{ij} \quad (\text{I.24})$$

On peut écrire les expressions suivantes, $A = M^{(T)}S$ et $B = M^{(T)}M$, respectivement. Où $U^{(T)}$ est une matrice de $3 \times N$, U une matrice de $N \times 3$ et S est une matrice de $N \times 1$. Nous pouvons écrire maintenant,

$$A = \sum_{i=1}^3 B \Omega_i$$

D'où l'expression simplifiée, $A = B\Omega$. Ça implique que $B^{-1}A = \Omega$, de sorte que le résultat final est,

$$\Omega = (M^{(T)}M)^{-1} M^{(T)}S \quad (\text{I.25})$$

Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt ajustables pour lesquels la différence carrée entre les forces d'oscillateurs mesurées et calculées est minimum, sont écrits sous la forme d'un produit matriciel, comme l'indique l'équation (I.25). En raison de grand nombre de calculs à faire, les matrices sont utilisées pour des calculs informatisés. Une fois les paramètres d'intensités Ω_i sont déterminés, ils peuvent être utilisés par la suite pour le calcul radiatif.

4.2 Contribution dipolaire magnétique (DM)

Les principales raies observées dans les solides sont dues aux transitions dipolaires électriques (DE), la contribution magnétique étant souvent nulle ou négligeable. Mais, les transitions (DE) des lanthanides incorporées dans les solides se résultent d'une perturbation, certaines transitions dipolaires magnétiques (DM) apporteront des contributions importantes. Les forces d'oscillateurs (DM) sont calculées d'une manière simple à partir des considérations de moment angulaire [79]. Ces valeurs sont ensuite converties en couplage intermédiaire en utilisant des fonctions d'onde d'ions libres. Le calcul des forces d'oscillateurs DM (S_{DM}), en couplage intermédiaire a été discuté précédemment [80]. La force d'oscillateur dipolaire magnétique (DM), donnée par l'équation suivante :

$$S_{DM} = \mu_B^2 |\langle f^n [SL] J || L + 2S || f^n [S'L'] J' \rangle|^2 \quad (I.26)$$

Où $\mu_B = \frac{h}{4\pi mc}$, et le terme $((L + 2S))$: est les éléments de la matrice dipolaire magnétique. Ces valeurs peuvent également être calculées à partir du couplage LS , des valeurs présentées dans le livre de Nielson et Koster [81]. En rappelant que la conversion en couplage intermédiaire doit être utilisée [80,82]. En conséquence, certaines transitions dipolaires magnétiques apportent des contributions importantes aux intensités observées. Les plus fortes transitions DM seront généralement dans l'infrarouge, mais des exceptions peuvent être attendues.

La seule transition dipolaire magnétique pour Er^{3+} est la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle.

4.3 Qualité de l'ajustement

La qualité de l'ajustement, caractérisée par la valeur de RMS "Root Mean Square error", entre les valeurs expérimentales et théoriques des intensités des transitions dipolaires électriques est déterminée par l'équation suivante :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{q-p} \sum_{i=1}^q (S_i^{exp} - S_i^{calc})^2} \quad (I.27)$$

Avec q : nombre de transitions considérées expérimentalement soit $q = 7$

p : nombre d'inconnues, dans le cas présent $p = 3$.

4.4 Probabilité d'émission

La probabilité d'émission radiative dipolaire électrique A_{DE} est définie par :

$$A_{DE}(J';J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\bar{\lambda}^3} n \left[\frac{n^2+2}{3} \right]^2 S_{ED} \quad (I.28)$$

La probabilité d'émission radiative dipolaire magnétique A_{DM} est définie par :

$$A_{DM}(J';J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\bar{\lambda}^3} n^2 S_{DM} \quad (I.29)$$

En combinant les deux équations (I.28) et (I.29), la probabilité totale $A(J';J)$ pour chaque état excité, est donnée par l'équation suivante :

$$A(J';J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\bar{\lambda}^3} \left[n \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 S_{DE} + n^2 S_{DM} \right] \quad (I.30)$$

4.5 Durée de vie radiative

Dans la plupart des cas, un état excité peut se désexciter à plusieurs états finaux d'énergie inférieure, et le taux de décroissance radiative totale de cet état est simplement la somme des taux de désexcitation. La durée de vie radiative résultante de l'état excité est donnée par :

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_J A(J';J)} \quad (I.31)$$

Il est important de noter ici que l'équation (I.31) n'a fait intervenir que la désexcitation radiative entre les niveaux. Or la désexcitation peut se faire par d'autres mécanismes non-radiatifs, tels que la relaxation multiphonon, et les processus de transfert d'énergie comme la relaxation croisée, l'up-conversion, et la migration d'énergie.

4.6 Rapport de branchement

Un autre paramètre radiatif important caractérise l'état excité est le rapport de branchement β , se détermine de la manière suivante :

$$\beta_{J'J} = \frac{A(J';J)}{\sum_J A(J';J)} = \tau_r \times A(J';J) \quad (I.32)$$

Le rapport de branchement est directement accessible par l'expérience, à partir d'un spectre de photoluminescence. La transition avec $\beta > 0.5$ est un candidat potentiel pour l'effet laser [83-85].

Tous les outils ont été développés, et il est maintenant une simple question de trouver la durée de vie radiative τ_r , et le rapport de branchement β . C'est l'objectif du programme de Judd-Ofelt. Le mode opératoire de l'analyse Judd-Ofelt est représenté dans la figure I.15. Cette figure montre les principales étapes du processus.

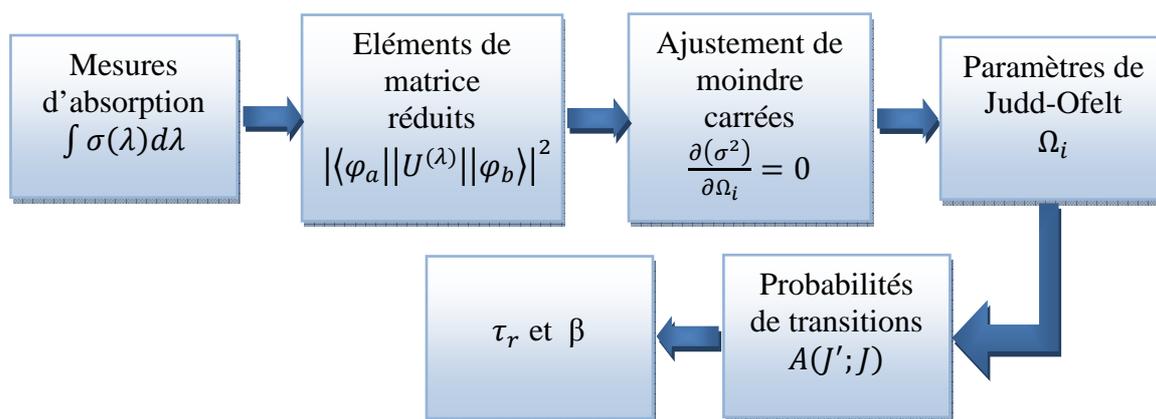


Figure I.15. Procédure de l'analyse Judd-Ofelt [60].

4.7 Section efficace d'émission

La méthode de Judd-Ofelt ne donne pas accès aux sections efficaces d'émission stimulée nécessaires pour toute modélisation de système laser. Pour déterminer ces sections efficaces, nous avons combiné les résultats obtenus par l'analyse de Judd-Ofelt aux méthodes spectroscopiques dites de Füchtbauer-Ladenburg et de "Réciprocité" de McCumber détaillées aux paragraphes 4.7.1 et 4.7.2.

4.7.1 Méthode de « Réciprocité » de McCumber

Cette méthode proposée par McCumber [86] et reformulée par Payne et al [87], consiste à déduire la section efficace d'émission $\sigma_{em}(\lambda)$ du spectre d'absorption $\sigma_a(\lambda)$.

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{(E_{ZL} - hc/\lambda)}{k_B T}\right] \quad (I.33)$$

Dans laquelle Z_l et Z_u sont des fonctions de partition des niveaux inférieur et supérieur, respectivement. E_{ZL} représente la différence d'énergie effective entre les sous-niveaux Stark les plus bas, entre deux multiplets impliqués dans la transition. Les constantes utilisées ici sont : $hc = 1 \times 10^7 \text{ nm cm}^{-1}$, et $kT = 208 \text{ cm}^{-1}$ à la température ambiante. Cette méthode de réciprocité est souvent utilisée pour comparer les sections efficaces d'émission et d'absorption, ou bien déduire l'une de l'autre. À partir de cette relation, le spectre de section efficace d'émission stimulée $\sigma_{em}(\lambda)$ peut être aisément construit à partir du spectre de section efficace d'absorption $\sigma_a(\lambda)$, en tout cas quand ce dernier n'est pas trop bruité.

4.7.2 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

La méthode de Füchtbauer-Ladenburg permet de calculer la section efficace d'émission stimulée $\sigma_{em}(\lambda)$ d'une transition donnée, en utilisant le spectre de fluorescence $I(\lambda)$. La relation permettant de calculer $\sigma_{em}(\lambda)$ à partir du spectre de fluorescence est [84-86]:

$$\sigma_{em} = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (I.34)$$

Où $I(\lambda)$: est l'intensité du spectre d'émission, τ_{rad} est la durée de vie radiative fournie par le modèle de Judd-Ofelt, β est le rapport de branchement, et n est l'indice de réfraction. Avant d'utiliser cette formule (I.34), l'intensité du spectre d'émission réelle mesurée doit être corrigée en tenant compte la réponse du système.

4.8 Rendement quantique

Le rendement quantique de luminescence, noté η est égal au rapport entre la durée de vie mesurée τ_{mes} (à partir du déclin de la luminescence) et la durée de vie radiative déterminée à l'aide du modèle de Judd-Ofelt τ_r .

$$\eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_r} \quad (I.35)$$

τ_{mes} : La durée de vie totale d'un niveau se désexcitant par des processus radiatifs et non radiatifs, on la détermine expérimentalement en étudiant le déclin de luminescence à partir de ce niveau en fonction de temps.

τ_r : La durée de vie radiative fournie par le modèle de Judd-Ofelt.

Dans ce chapitre, nous avons abordé les différentes transitions induites par l'interaction des ions TR^{3+} avec les rayonnements électromagnétiques incidents. Afin de déterminer les paramètres nécessaires à la modélisation de l'amplification ou de l'effet laser, différentes techniques et méthodes d'analyses des propriétés spectroscopiques existent et sont décrites ici : l'analyse de Judd-Ofelt, la méthode de "Réciprocité" de McCumber et la méthode de Füchtbauer-Ladenburg. Comme nous avons présenté aussi les différentes familles de verres, en particulier les verres d'antimoine comme des matrices hôtes.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] J. M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, "Traité des matériaux 16, Céramiques et verres ", (2005), première édition.
- [2] R.W. Douglas & S. Frank, "A History of Glassmaking", Foulis & Co (Londres), (1972).
- [3] H. Rawson, Inorganic glass-forming systems, Vol. 2, 1st ed. London: Academic Press, (1967).
- [4] W.H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932), 3841-3851.
- [5] P. Richet, Verre, Vol. 15 N° 6, Décembre (2009).
- [6] J. Barton, C. Guillemet, « Le verre, Science et technologie », (2005), EDP Sciences.
- [7] T. Djouama, Thèse de l'université de Biskra, (2007).
- [8] A. R. Hilton, J. Applied Optics, 5 (12) (1966), 1877-1882.
- [9] R. Frerichs, J. Opt. Soc. Am, 43 (12), (1953), 1153- 1157.
- [10] A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau, Infrared Physics, 4 (4), (1964), 213-221.
- [11] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. Ma, C. Boussard-Plèdel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M. R. Riley, J. H. Simmons, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol (345-346), (2004), 276-283.
- [12] R. K. Watts, M. D. Wit, W. C. Holton, Applied Optics, 13 (10), (1974), 2329-2332
- [13] V. Nazabal, M. Cathelinaud, F. Charpentier, H. Lhermite, M-L. Anne, A. Moreac, Appl Opt, 47 (13), (2008), C114-C123.
- [14] F. Smektala, B. Bureau, J. L. Adam, J. Lucas, J. Phys. IV, 12 (PR5), (2002), p. 41.
- [15] J. A. E. Desa, A. C. Wright, J. Wong & R. N. Sinclair, J. Non. Cryst. Solids., 51 (1), (1982), 57-86.
- [16] E. A. Davis, N.F.M., Electronic processus in non crystalline materials (1979), Oxford: Clarendon Press.
- [17] V.M. Goldschmidt, Geochemical distribution laws of the elements, Skrifter. Norske. Videnskaps. Akad., (Oslo), I. Matemat. Naturv .klass, 7, (1927), 7-156.
- [18] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, J. Mat. Res. Bull, Vol 10, (1975), 243-246.
- [19] M. Poulain, J. Lucas, J. Verres. Réfractaires, 32 (4), (1978), 505-513.
- [20] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Revue de Chimie Minérale, 16 (4) (1979), 267-276.
- [21] P. J. Miller, C. A. Cody, J. Spectrochimica Acta, 38A (5), (1982), 555-559.
- [22] J. W. Menary, J. Acta. 865 Cryst, 11, (1958), 742 – 743.
- [23] H. Masuda, Y. Ohta and K. Morinaga, J. Japan Inst. Metals 59(1) (1995), 31-36.
- [24] H. Hasegawa, M. Sone and M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses 19(2) (1978), 28-33.
- [25] J.F. Bednarik and J.A. Neely, Glastechn. Ber. 55, (1982), 126-129.
- [26] O. Borgen and J. Krogh-Moe, Acta Chem. Scand. 10(2), (1956), 265-267.
- [27] Y.P. Kutsenko, I.D. Turyanitsa and D.V. Chepur, Fiz.-Khim. Stekla 5(4), (1978), 395-398.
- [28] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S-H. Kim and T. Yoko, J. Ceram. Soc. Japan 104(11) (1996), 1008-1014.
- [29] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, J. Non-Cryst. Solids 88, (1986), 355-365.
- [30] M. M. Ahmed, D. Holland, Glass Techn, Vol 28, (1987), 141.

- [31] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [32] G. Poirier, M. Poulain and M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 284, (2001), 117-122.
- [33] M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba, (2004).
- [34] T. Som, B. Karmakar, *J. Spectrochimica Acta Part A* 75, (2010), 640–646.
- [35] T. Som, B. Karmakar, *J. Optical Materials* 31, (2009), 609–618.
- [36] M. T. Soltani, Thèse de l'université de Biskra, (2005).
- [37] E. Sintzer, *Phys.Rev. Lett.* 7, (1961), 444-447.
- [38] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, (1993), 3081-3086.
- [39] K. Pátek, *Glass Lasers*, J. G. Edwards (Ed.), Butterworth, England, (1970).
- [40] J. Lucas, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2, (1997), 405-411.
- [41] P. W. France, in: P. W. France, M. G. Drexhage, J. M. Parker, M. W. Moore, S. F. Carter, J. V. Wright (Eds.), *Fluoride Glass Optical Fibers*, Blackie, Glasgow, (1990).
- [42] S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito, T. Hanada, *J. Lumines.* 670, (2000), 87–89.
- [43] Ifa. Jlassi, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de Tunis et CNRSM, (2012).
- [44] Brian M. Walsh, Norman P. Barnes, Donald J. Reichle, Shibin Jiang, *Journal of Non-Cryst. Solids*, 352, (2006), 5344–5352.
- [45] A. Jha, B. Richards, G. Jose, T. Teddy-Fernandez, P. Joshi, X. Jiang, J. Lousteau, *Journal of Progress in Materials Science*, 57, (2012), 1426-1491.
- [46] T. Som, B. Karmakar, *J. Non-Cryst. Solids*, 356, (2010), 987–999.
- [47] T. Som, B. Karmakar, *J. Lumin.* 128, (2008), 1989-1996.
- [48] T. Som, B. Karmakar, *J. Alloy Comp.* 476, (2009), 383-389.
- [49] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M. G. Brik, I. V. Kityk, *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, (2008), 335106-335109.
- [50] H. Lin, S. Tanabe, L. Lin, D. L. Yang, K. Liu, W. H. Wong, J. Y. Yu, E. Y. B. Pun, *Phys. Lett. A* 358, (2006), 474-477.
- [51] S. Tanabe, *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 (2006) 675-679.
- [52] Q. Qian, Y. Wang, Q.Y. Zhang, G.F. Yang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* 354, (2008), 1981–1985.
- [53] R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, *Hand Book on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (Eds.) K.A. Gschneidner and L. Eyring, 9 (North-Holland, New York, 1987) chap. 58.
- [54] J. Zavadil, Z.G. Ivanova, P. Kostka, M. Hamzaoui, M.T. Soltani, *Journal of Alloys and Compounds*, 611, (2014), 111–116.
- [55] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, (2003), 2307–2312.
- [56] E. Biémont, “Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques”, 1^{ère} édition, (2006).
- [57] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak and R.S. Rana, *J. Chem. Phys.*, 90, (1989), 3443-3457.
- [58] M. J. F. Digonnet, *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*. Marcel Dekke, New York (1993).
- [59] L. Bigot, PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, (2002), <http://pcml.unv-lyon1.fr/>

- [60] B.M. Walsh, "Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices" in *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, ed. B. Di Bartolo and O. Forte (Springer, Netherlands, 2006), 403-433.
- [61] R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths* (Springer-Verlag, New York, 1977).
- [62] R. Reisfeld, *Structure and Bonding* 22 (Springer-Verlag, New York, 1975) 123 and refs therein.
- [63] W.J. Miniscalco, *J. Lightwave Technol.*, 9, (1991), 234-250.
- [64] Y. Yan, A J Faber and H. de Waal, *J. Non-Cryst. Solids*, 181, (1995), 283-290.
- [65] N. Kagi, A Oyobe and K. Nakamura, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 2 (1990), 559-561.
- [66] A Polman. *J. Appl. Phys.*, 82(1), (1997), 1–39.
- [67] J.Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, *Elect. Lett.*, 25, (1989), 28-29.
- [68] J.Y. Allain, M. Monerie, H. Poignant, *Elect. Lett.*, 28, (1992), 111-112.
- [69] R. Reiche, L. Nunes, C. Carvalho, Y. Messadeq, and M. Aegerter, *Solis State Communications*, vol 85 (09), (1993), 773-777.
- [70] F. Kaczmarek, and A. Jendrzczak, *Optica Aplicata*, vol. 29 (3), (1999), 371-381.
- [71] L. A. Riseberg, H. W. Moos, *Physical Review*, 174 (2), (1968), 429-438.
- [72] M. J. Weber, *Physical Review B*, 8 (1), (1973), p. 54.
- [73] B. Henderson, G. F. Imbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, (1989).
- [74] A Polman, *J. Appl. Phys.*, vol. 82(1), (1997), 1–39.
- [75] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127, (1962), 750-761.
- [76] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, (1962), 511-520.
- [77] W. Carnall, H. Crosswhite, H.M Crosswhite, dans *Spectral energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanide LaF₃*, argonne national laboratory, Argonne (1977).
- [78] A.A. Kaminskii, *Crystalline lasers: Physical processes and operating schemes*, CRC Press (1996).
- [79] G. H. Shortley, *Phys. Rev.* 57, (1940), 225-237.
- [80] B. M. Walsh, N. P. Barnes, and B. Di Bartolo, *J. Appl. Phys.* 83, (1998), 2772-2787.
- [81] C. W. Nielson, and G. F. Koster, *Spectroscopic coefficients of the pⁿ, dⁿ, and fⁿ configurations*, (The M.I.T. Press, Cambridge, MA, 1963).
- [82] B. M. Walsh, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, ed. B. Di Bartolo and O. Forte (Springer, Netherlands, 2006), 403.
- [83] J.L. Adam, W.A. Sibley, *J. Non-Cryst. Solids*, 76, (1985), 267-279.
- [84] V.R. Kumar, N. Veeraiyah, B.A. Rao, S. Buddhudu, *J. Mater. Sci.* 33, (1998), 2659-2662.
- [85] M. P. Hehlen, M. G. Brik, K. W. Kramer, *Journal of Luminescence* 136 (2013) 221–239.
- [86] D. E. McCumber, *Phys. Rev.* 136, (1964), A954-A957.
- [87] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, and W. F. Krupke, *IEEE J. Quant. Elec.* 28, (1992), 2619-2629.
- [88] A. Yariv. *Quantum Electronics*. John Wiley, New York, 2 edition, (1975).
- [89] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* 3, (1986), 125-133.
- [90] E. Desurvire. *Erbium-doped fiber amplifiers. Principles and applications*. John Wiley, New York, (1994).

Chapitre II

Elaboration des échantillons et techniques expérimentales de caractérisation

1. Introduction

Nous allons présenter, dans ce chapitre, la méthode de synthèse des nouveaux verres de composition $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SWNB) et $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SNB) non dopés et dopés par des ions Er^{3+} . Les techniques utilisées pour l'étude des propriétés thermiques, structurales et spectroscopiques de ces matériaux seront également présentées telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la mesure de la densité, la mesure de l'indice de refraction, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-VIS, la photoluminescence (PL) et la mesure du déclin de fluorescence.

2. Elaboration des verres

2.1 Choix de la matrice du verre

Parmi les verres alkali-antimonite déjà élaborés par notre groupe [1], le choix a été porté sur deux séries de verres : les verres binaires $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ et le verre ternaire $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20Na}_2\text{O-20WO}_3$. Le but est d'élaborer des verres avec un maximum de Sb_2O_3 . Le choix a été fait sur le verre binaire $90\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10Na}_2\text{O}$ en ajoutant à chaque fois le Bi_2O_3 à la place de Sb_2O_3 . Le taux maximal de l'oxyde de bismuth dissout ne dépassant pas 8 (% mol.). Pour des taux supérieurs de l'oxyde de bismuth, le verre ne se fond pas ou cristallise au refroidissement. Pour le verre ternaire $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20Na}_2\text{O-20WO}_3$, le taux de dopage de Bi_2O_3 varie de 0.05 à 2 (% mol.). En effet, l'oxyde de bismuth ajouté, pourra servir à améliorer les propriétés radiatives d'erbium dans ce verre.

Les ions de terres rares (TR) ont été choisis comme des centres activateurs dans les matrices hôtes grâce à leurs multiples émissions importantes, et sont des composantes essentielles de l'optique d'aujourd'hui et l'optoélectronique. Parmi ces ions TR, l'ion Er^{3+} est particulièrement intéressant par ses émissions pour diverses applications comme les amplificateurs optiques pour les télécommunications notamment dans le domaine infrarouge [1530-1570 nm], et les lasers à solides à émission par up-conversion [2,3].

2.2 Méthode de synthèse

Les produits de départ utilisés pour la synthèse des verres sont: Sb_2O_3 (99+% ACROS ORGANICS), Na_2CO_3 (99.8 min Prolabo brand), WO_3 (99+% ACROS ORGANICS), et Bi_2O_3 (99+%). Les réactifs sont pesés selon les compositions choisies et mélangés en proportion stoechiométrique et finalement placés dans des creusets en silice. Le mélange de 5g environ est porté à fusion sur une flamme de bec bunsen, pendant 10 jusqu'à 15 minutes en air. Temps nécessaire à la fusion totale de la poudre, l'homogénéisation et l'affinage du bain fondu.

Le mode d'opérations au cours desquelles le mélange est fondu, puis mis en forme comprend trois étapes :

- a) **Fusion** : La synthèse se fait sur un bec bunsen qui peut monter à environ de 950 °C au maximum selon la hauteur à laquelle le creuset se trouve par rapport à la flamme du bec. Au cours de la montée en température, la préparation subit diverses transformations complexes: déshydratation, décomposition des carbonates et dégagement de CO₂, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures de leurs points de fusion propres.
- b) **Affinage et homogénéisation**: Le verre fondu n'est pas homogène et de plus il contient de nombreuses bulles de gaz piégées (causées certainement par le dégagement du CO₂). Pour les éliminer, on procède à l'affinage qui consiste à maintenir le mélange fondu le temps nécessaire avec une agitation mécanique qui favorise l'homogénéisation et le dégazage.
- c) **La coulée**: Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. L'obtention des verres dépend de la vitesse de trempe du bain fondu, dans notre cas nous avons utilisé le mode suivant : Le fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffée pour éviter un choc thermique trop brutal. Les verres ainsi obtenus ont une épaisseur de 3 à 4 mm.

Les verres obtenus sont recuits à une température proche de la température T_g pendant 3 heures de maintien, suivis d'un refroidissement très lent jusqu'à l'ambiante pendant des heures, pour éliminer les contraintes internes d'origine thermique ou mécanique créées lors de la trempe. L'écart de ± 10 °C entre la température de transition vitreuse et la température de recuit évite une dévitrification éventuelle. Cette étape de recuit est une opération extrêmement importante, car elle permet de supprimer les contraintes résiduelles, un milieu privilégié à la corrosion. Le verre d'une épaisseur de quelques millimètres est obtenu. Le polissage des verres massifs après le recuit est nécessaire pour donner la forme et l'épaisseur convenables pour les mesures optiques. Les mélanges sont traités thermiquement suivant le profil décrit à la figure II.1.

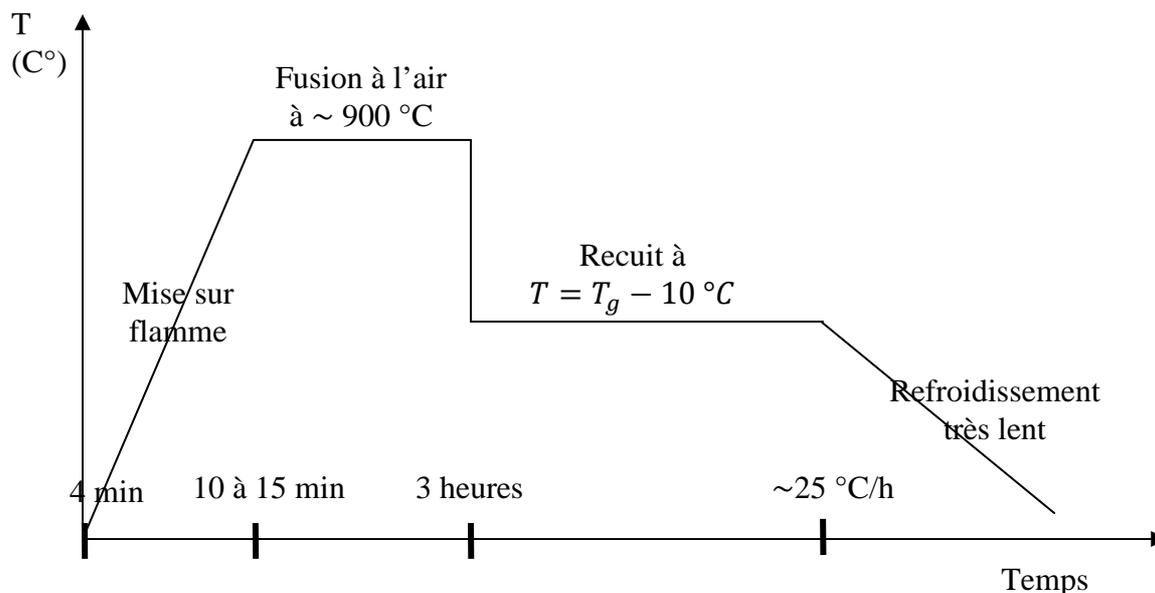


Figure II.1. Profil thermique adopté pour l'élaboration des verres.

Les compositions des verres synthétisés sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau II.1 : Nomenclature des verres élaborés

Echantillon	Produits de départ (mol%)					
	Sb ₂ O ₃	WO ₃	Na ₂ CO ₃	Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₄	Er ₂ O ₃
SNB0	90	---	10	---	---	---
SNB1	89	---	10	1.5	---	---
SNB1.5	88.5	---	10	2	---	---
SNB2	88	---	10	5	---	---
SNB5	85	---	10	8	---	---
SNB8	82	---	10	1	---	---
SNEB1	89	---	10	2	---	0.25
SNEB2	88	---	10	5	---	0.25
SNEB5	85	---	10	2	---	0.25
SNB2E0.5	88	---	10	---	---	0.5
SWNB0.2	60	20	19.8	---	0.2	---
SWNB0.6	60	20	19.4	---	0.6	---
SWNB1	60	20	19	---	1	---
SWNB1.5	60	20	18.5	---	1.5	---
SWNB2	60	20	18	---	2	---
SWNB0.2E0.25	60	20	19.55	---	0.2	0.25
SWNB0.6E0.25	60	20	19.15	---	0.6	0.25
SWNB1E0.25	60	20	18.75	---	1	0.25
SWNB1.5E0.25	60	20	18.25	---	1.5	0.25
SWNB2E0.25	60	20	17.75	---	2	0.25
SWNB0.2E0.5	60	20	19.3	---	0.2	0.5
SWNB0.6E0.5	60	20	18.9	---	0.6	0.5
SWNB1E0.5	60	20	18.5	---	1	0.5

3. Techniques de caractérisation

Divers dispositifs expérimentaux ont été nécessaires pour caractériser nos verres, et pour l'étude spectroscopique de l'ion Er^{3+} dans les différentes matrices que nous avons choisi pour notre étude. En effet, afin de déterminer les niveaux d'énergie de l'erbium dans chacune de ces matrices et pour connaître les principaux paramètres laser de nos matériaux, comme nous le verrons par la suite, diverses sources d'excitation lumineuse et d'appareillages de détection de la réponse des échantillons ont été utilisées. Ils sont brièvement décrits ici.

3.1 Mesure de masse volumique

La méthode de mesure de la masse volumique utilisée, 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 ρ_0 à la température T. Les verres massiques utilisés doivent être exempts de bulle. La relation suivante permet le calcul de la masse volumique :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \times \rho_0 \quad (\text{II.1})$$

Avec ρ_0 : masse volumique à T °C (connue entre 15 °C et 32 °C) (g/cm^3).

m_{air} : Masse de l'échantillon dans l'air (g)

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

La masse volumique est donnée avec une incertitude estimée à $\pm 0,002 \text{ g}/\text{cm}^3$. Les masses volumiques des échantillons sont regroupées dans le tableau II.2.

3.2 Mesure de l'indice de réfraction

De nombreuses techniques sont utilisées pour mesurer les indices de réfraction. Nous avons utilisé deux techniques, celle qui repose sur la mesure de l'angle de Brewster par un goniomètre, et l'autre en utilisant le microscope optique.

3.2.1 Mesure de l'indice de réfraction par la mesure de l'angle de Brewster

- **Principe de la mesure de l'angle de Brewster**

En simulant l'intensité réfléchi par les relations de Fresnel, il est alors possible de remonter à l'indice de réfraction à partir de la relation suivante :

$$n = \tan \theta_B \quad (\text{II.2})$$

Tableau II.2 : Masses volumiques et indices de réfraction des verres SWNB et SNB.

Echantillon	Masse volumique $\pm 0.002 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Indice de réfraction
SNB2	5.019	---
SNEB1	4.945	1.93
SNEB2	4.997	1.92
SNEB5	5.022	2.06
SNB1E0.5	5.023	---
SNB2E0.5	5.026	---
SWNB0.2	4,956	---
SWNB0.6	4.991	---
SWNB1	5.013	---
SWNB1.5	5.063	---
SWNB2	5.115	---
SWNB0.2E0.25	5.015	---
SWNB0.6E0.25	5.043	1.88
SWNB1E0.25	5.062	---
SWNB1.5E0.25	5.133	---
SWNB2E0.25	5.116	---
SWNB0.2E0.5	5.036	---
SWNB0.6E0.5	4.225	---
SWNB1E0.5	4.909	1.88

- **Description de l'appareil**

C'est un goniomètre de Babinet dont les cercles gradués permettent de repérer les orientations relatives des différents éléments de montage. Deux goniomètres légèrement différents sont utilisés. Il comprend une plate-forme centrale sur laquelle sera fixé le miroir et deux bras, l'un portant le faisceau incident, l'autre pour analyser le faisceau réfléchi.

Une fente source placée au foyer objet d'un objectif est éclairée par une source lumineuse (on a utilisé une lampe de sodium Na de longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$). Ce collimateur fournit un faisceau incident de lumière parallèle (ne pas modifier le réglage de ce collimateur). La largeur de la fente source est réglée à 0.5 mm environ. La lumière du faisceau incident est polarisée rectilignement en passant à travers un polariseur noté P qui peut tourner autour du rayon lumineux. Le repère sur le cercle gradué vertical P indique l'angle α_i entre la direction de la polarisation transmise et la verticale (normale au plan d'incidence).

Le deuxième bras du goniomètre qui permet d'analyser le faisceau de lumière réfléchi porte une lunette de visée réglée sur l'infini (ne pas toucher au réglage de la lunette) et un deuxième polariseur tournant appelé analyseur et noté A. Ce bras d'analyse peut pivoter autour de l'axe de la plate-forme centrale du goniomètre. La direction du rayon réfléchi sera repérée sur la graduation circulaire D à la base de l'appareil. On lira directement l'angle $2i$ entre les rayons incident et réfléchi. L'orientation de l'analyseur A est repérable sur le cercle gradué vertical

A. Le repère sur ce cercle indique l'angle entre la direction de polarisation bloquée par A et la verticale (normale au plan d'incidence). Ainsi, lorsqu'on étient le faisceau réfléchi avec l'analyseur, l'indication de celui-ci donne directement l'angle α_r de la polarisation rectiligne qui a été arrêtée.

3.2.2 Mesure de l'indice de réfraction par microscope optique

Nous avons procédé à une mesure plus au moins précise sur des échantillons à faces parallèles bien polies. La méthode est suggérée par J. M. Turlet [4], qui consiste en la mesure de l'épaisseur optique de l'échantillon grâce à un microscope optique muni d'un agrandissement étalonné. La description de la méthode illustrée à la figure II.3 est la suivante : à l'aide du microscope, et par des mises au point successives.

A) L'épaisseur e mesurée

Avec le microscope optique en procédant comme suit : on place l'échantillon à mesurer sur un porte-objet. On bloque successivement et prudemment l'objectif sur la face supérieure de l'échantillon, puis, celle-ci enlevée sur son support. Dans ce cas, le nombre de tours de la crémaillère donnera la valeur cherchée de e . Comme on peut mesurer cette valeur de l'épaisseur géométrique e par le pied à coulisse.

B) L'épaisseur optique e' se mesure comme suit :

On vise sur le microscope la face supérieure de l'échantillon sur laquelle on a tracé un faible trait à l'encre, puis on vise à travers cet échantillon (le verre) un trait pareil que l'on a fait sur le porte-objet. Le nombre de tours de la crémaillère du microscope indiquera la valeur de e' .

L'indice de réfraction sera : $e/e' = n$. La précision possible peut se contenter de la seconde décimale.

Cette méthode est utilisable pour des échantillons de qualité optique suffisamment meilleur. La présence de défauts, de cristallites ou de bulles d'air risquent de ne pas détecter avec précision la face inférieure du verre.

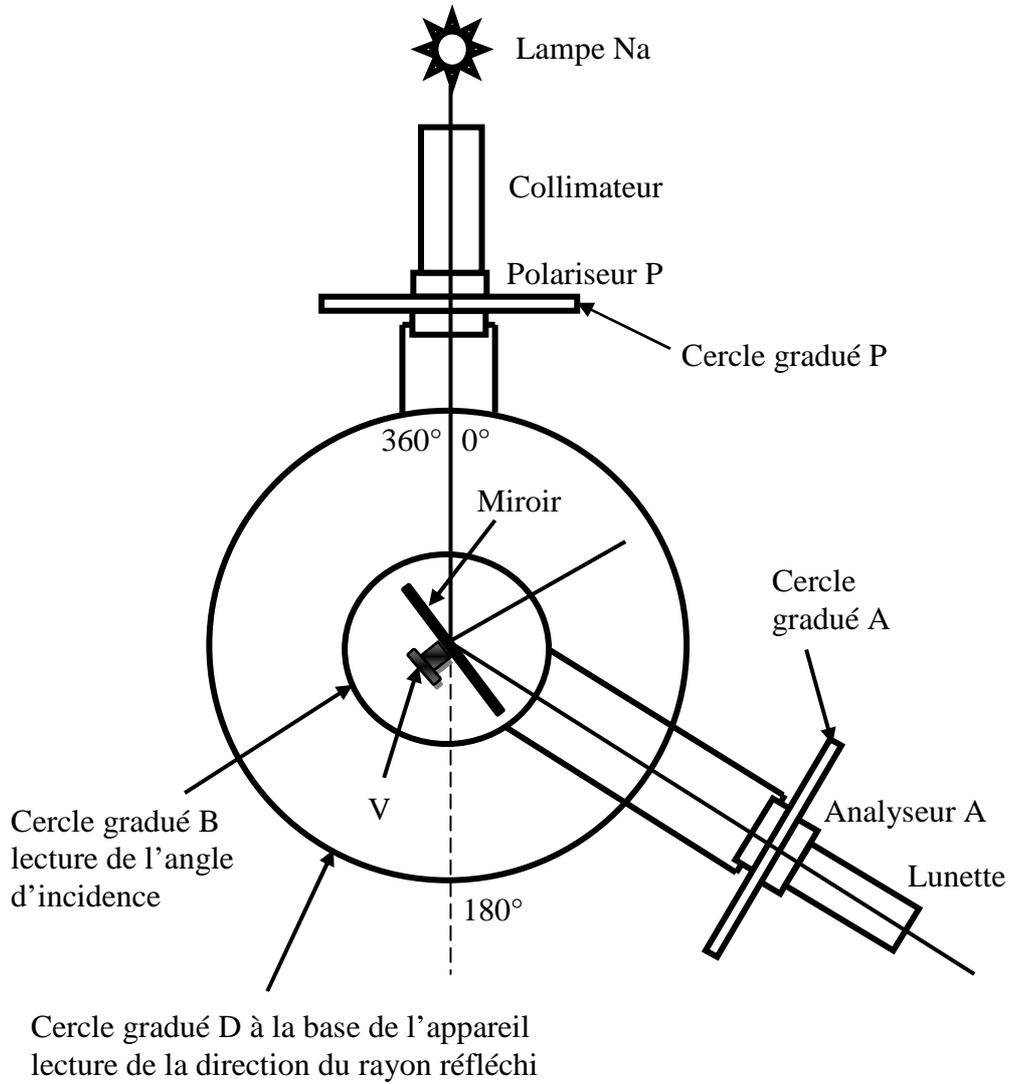


Figure II.2. Schéma de l'appareil

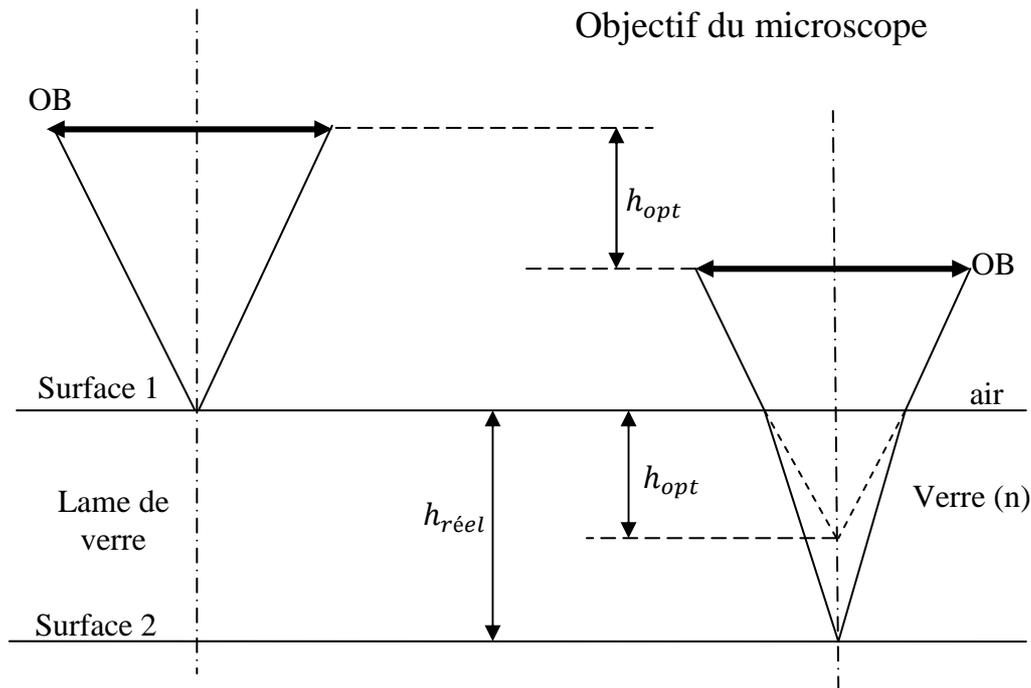


Figure II.3. Schéma descriptif de la méthode de mesure de l'indice de réfraction dans les verres d'antimoine.

3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry) (DSC) est une technique d'analyse thermique qui mesure la différence entre les changements des enthalpies que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés ou refroidis en même temps. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses.

Les échantillons de 5 à 10 mg sont mis dans des nacelles en aluminium avec des couvercles scellés afin d'éviter tout risque de contamination de la cellule du four par des décompositions ou des dégagements gazeux. La détermination des différentes températures caractéristiques du verre ne nécessite pas de mettre d'échantillon référence dans la deuxième nacelle. L'analyse s'effectue par l'enregistrement du changement de chaleur exothermique ou endothermique en élevant la température avec une loi de chauffe bien déterminée de 10°C/min. La température maximale utilisée est 600°C limitée par utilisation de nacelles en aluminium.

L'appareil utilisé dans notre travail est de marque TA/DSCQ20, l'erreur commise pour la détermination des différentes températures caractéristiques sont : $\pm 2 \text{ } ^\circ K$ pour $T_g, T_x, \text{ et } T_f$, et $\pm 1 \text{ } ^\circ K$ pour T_p .

3.3.1 Principe expérimental de mesure de T_g, T_x, T_p, T_f .

L'échantillon vitreux est placé dans la capsule scellée, les deux introduits dans la cellule DSC puis chauffés avec une vitesse de montée en température régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon.

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (fonction de son C_p). Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base.

A une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base qui se fait sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du C_p du solide au C_p du liquide) correspond à la "transition vitreuse". L'échantillon vitreux au passage de cette température T_g dite "température de transition vitreuse", se comporte comme un matériau mou et sa viscosité devient plus faible. La mobilité ionique est alors notable. A mesure que la température croît, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables ; un réarrangement de la structure est alors possible. La recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. Deux températures marquent cette étape, la température de début de cristallisation T_x (onset) et la température de cristallisation totale T_p au sommet du pic. Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau à l'état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé. A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note alors T_f la température de fusion au début de ce pic de fusion [5].

Il faut préciser par ailleurs que les températures T_g , T_x , et T_f sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe. Le thermogramme obtenu pour verre d'oxyde d'antimoine est représenté sur la figure II.4.

3.3.2 Stabilité thermique du verre

Souvent, on attribue la stabilité du verre en calculant le paramètre $(T_x - T_g)$ qui représente la largeur de la zone de transition vitreuse. Le verre est d'autant plus stable thermiquement autant que sa température de début de cristallisation T_x est éloignée. Ce paramètre, n'est pas le seul critère de stabilité. La stabilité du verre concerne bien sûr, sa résistance à la recristallisation. Il faut y ajouter d'autres facteurs qui prennent en compte la fin de cristallisation représentée par la température T_p et la fusion par T_f . En effet, un verre possédant un pic de cristallisation large, résiste mieux à la dévitrification. Pour tous ces critères on définit les facteurs de stabilités utilisés dans la littérature :

- ❖ Facteur de Saad et Poulain [6] définit par: $S = (T_x - T_g)(T_p - T_x) / T_g$.
- ❖ Facteur de Hruby [7] H_r : $H_r = (T_x - T_g) / (T_f - T_x)$.
- ❖ On peut encore estimer le facteur $H' = (T_x - T_g) / T_g$.

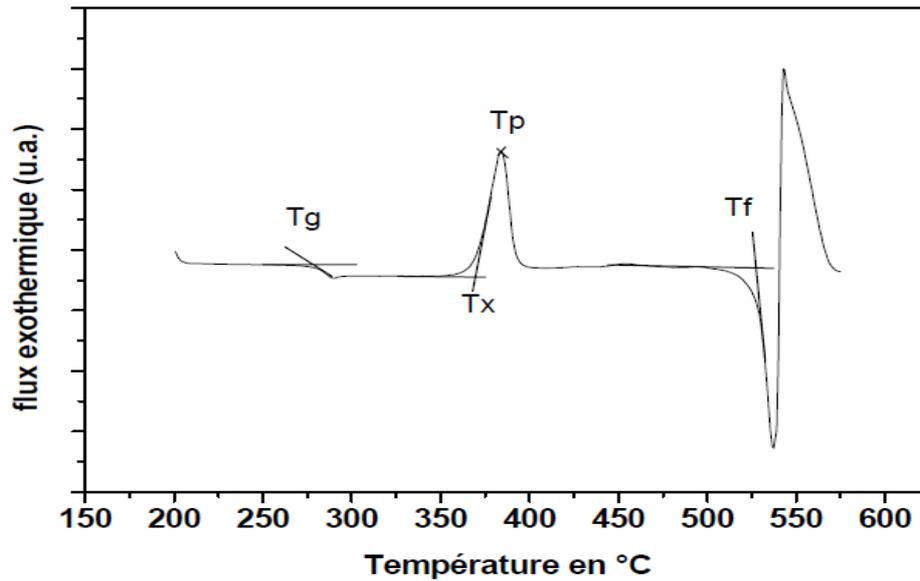


Figure II.4. Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un échantillon de composition $40\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}60\text{MoO}_3$ [1].

La stabilité du verre est élevée autant que les facteurs $(T_x - T_g)$, S , H_r et H' prennent des grandes valeurs.

3.4 Coefficient de dilation thermique

Le coefficient de dilatation est mesuré avec un dilatomètre TMA2940 (TA Instruments) qui mesure la dilatation en fonction de la température. Les verres d'antimoine possèdent des valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire se situant globalement dans l'intervalle $16\text{-}18.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs conformes aux études antérieures effectuées sur les verres d'antimoine dans notre groupe, (pour plus de détails voir la thèse de Hamzaoui [8]).

3.5 Spectroscopie infrarouge vibrationnelle

La spectroscopie IR renseigne donc 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. Par ailleurs, les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. La limite de transmission est limitée par la coupure multiphonon exprimée par la relation :

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (\text{II.3})$$

Avec c : Vitesse de la lumière.

μ : Masse réduite des vibrateurs.

k : Constante de force de la liaison vibrationnelle.

Les vibrations de liaison de faible énergie de phonon repoussent la limite de transmission vers les grandes longueurs d'ondes. La présence d'éléments lourds dans une matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes.

- **Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR**

Dans un spectromètre infrarouge, le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi de la lame séparatrice vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (l'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier (figure II.5).

En fait, il existe plusieurs techniques utilisées par la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Il s'agit des modes non destructifs :

- Technique de Transmission qui est une technique quantitative
- Technique de Réflexion (Sphère) qui est une technique qualitative
- Et la troisième technique dite technique ATR.

Cependant, le mode destructif est la technique des pastilles de KBr.

Pour caractériser nos échantillons on a utilisé deux techniques, celles de transmission et des pastilles de KBr. L'appareil utilisé pour la technique des pastilles KBr est un spectromètre Perkin-Elmer FTIR, fonctionnant dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont pastillés à l'aide d'une mini presse dans du bromure de potassium KBr de pureté spectroscopique à raison de 4 mg de produit pour 160 mg de KBr.

Pour la technique de transmission, le spectromètre infrarouge utilisé est un Bruker Tensor 37 FTIR à transformée de Fourier équipé d'une source émettant dans le domaine de 4000 à 400 cm^{-1} . Le compartiment de l'échantillon est maintenu sous air sec pour éviter les absorptions dues à la vapeur d'eau. Pour les échantillons SNB on a utilisé un autre spectromètre infrarouge, microspectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer R Spectrum GX. Cette étude a pour but d'analyser le comportement des ions OH^- dans le verre en fonction de la composition des matrices vitreuses.

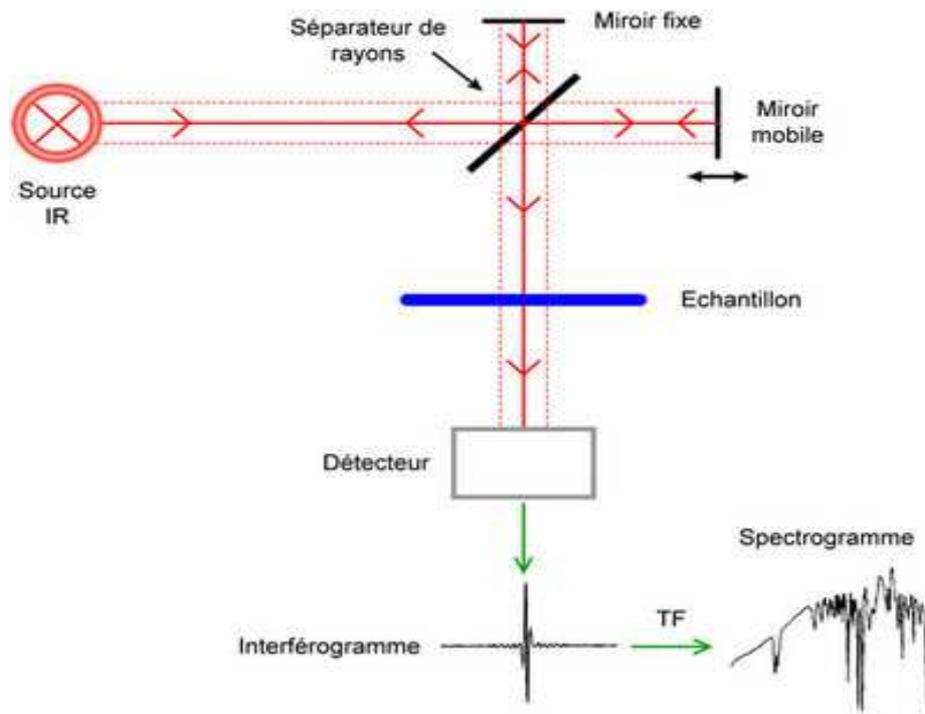


Figure II.5. Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR

3.6 Spectroscopie Raman

3.6.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation de la structure d'un matériau qui s'appuie sur la diffusion inélastique d'un photon par la matière. Le principe est simple : on envoie une lumière monochromatique (excitation LASER) sur l'échantillon et on analyse la lumière diffusée.

Une partie de cette lumière a la même longueur d'onde que l'onde incidente, c'est la diffusion Rayleigh. Mais il peut y avoir échange d'énergie entre les photons incidents et les molécules via la création ou l'annihilation d'un phonon. Alors l'onde diffusée a une longueur d'onde différente de celle de l'excitation. Un spectre Raman présentera donc l'évolution de l'intensité de la lumière diffusée en fonction d'un décalage en fréquence par rapport à la fréquence de l'excitation laser. Le décalage en nombre d'onde étant caractéristique des modes vibrationnels des molécules, la position des pics sur le spectre Raman nous apporte des informations sur la structure du matériau et nous permet donc de déceler une transition de phase.

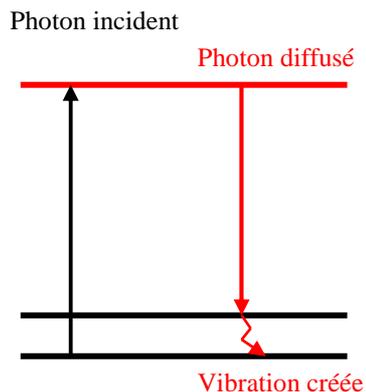


Figure II.6. Schéma de principe de la spectroscopie Raman

3.6.2 Dispositif expérimental

Les spectres Raman ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre Raman de type BRUKER 'Senterra', en utilisant un laser dans le domaine proche infrarouge (IR) à la longueur d'onde 785 nm (diode laser) de puissance de 50 mW, et de temps d'exposition de 30 s. Le schéma de cet appareil est présenté sur la Figure II.7.

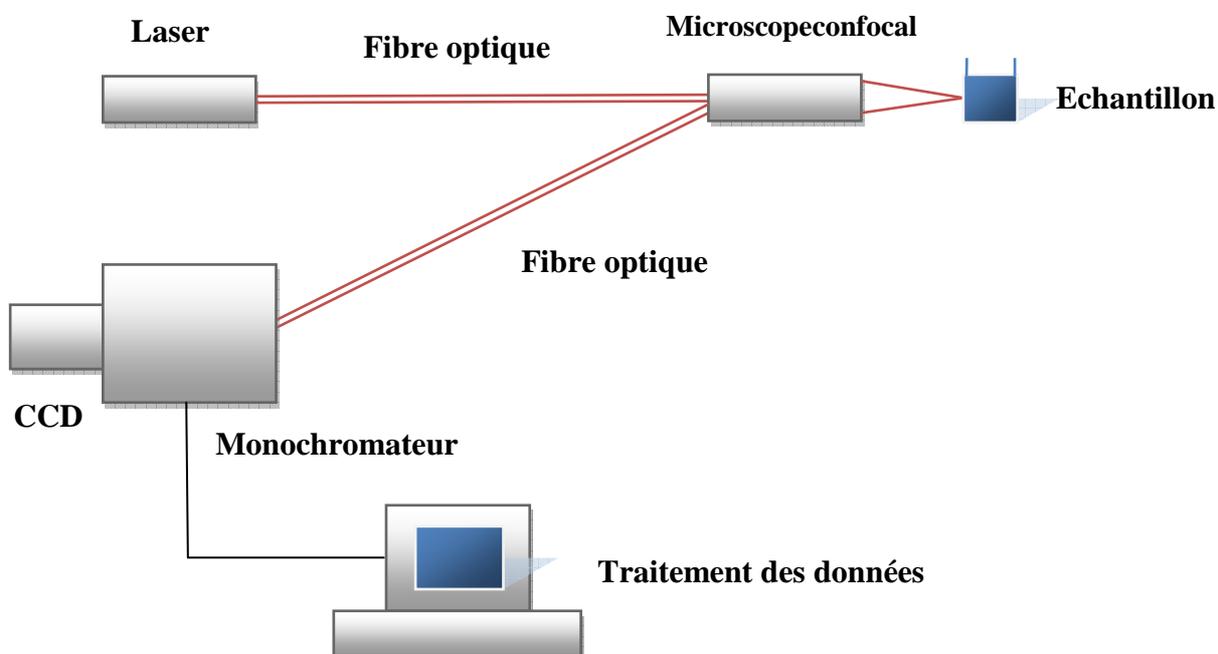


Figure II.7. Schéma de principe d'un spectromètre Raman.

3.7 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres sont enregistrés en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer UV-VIS-NIR. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab (Perkin-Elmer), permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 200 nm (ultraviolet) jusqu'à 3200 nm (proche infrarouge). L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres. On mesure donc la densité optique définie par :

$$DO = A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.4})$$

Avec A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

I : Intensité transmise

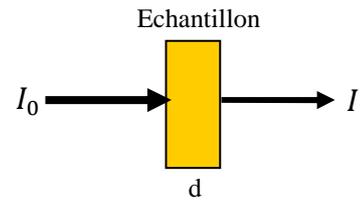
I_0 : Intensité du faisceau incident

D'un autre coté, la loi de Beer-Lambert décrit la variation de l'intensité d'un rayonnement électromagnétique traversant un milieu transparent (un verre), donnée par la relation suivante :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (\text{II.5})$$

Tel que $\alpha(\lambda)$: le coefficient d'absorption en cm^{-1}

Et d : l'épaisseur de l'échantillon.



Loi de Beer-Lambert

En combinant les deux équations (II.4) et (II.5), on obtient :

$$\alpha(\lambda) = \frac{DO \cdot \text{Ln}10}{d} = \frac{2.303 \cdot DO}{d} \quad (\text{II.6})$$

3.8 Mesure de photoluminescence et de déclin de fluorescence

La photoluminescence (PL) est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux. Son principe est simple: on excite le matériau à analyser à l'aide d'un rayonnement électromagnétique (généralement à une longueur d'onde monochromatique) et on détecte la lumière émise par ce dernier. Dans le cas des terres rares par exemple l'énergie du rayonnement doit être égale à un niveau d'absorption de la terre rare et dans le cas d'un semi-conducteur l'énergie du rayonnement doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite (le gap). Les électrons situés dans les niveaux excités vont se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués.

La Figure II.8 montre le dispositif expérimental utilisé pour les manipulations de photoluminescence avec la longueur d'onde d'excitation 980 nm. Les spectres de photoluminescence (PL) ont été enregistrés dans le domaine du proche infrarouge (NIR) entre 1400 et 1700 nm, sous une excitation 980 nm d'un laser Ti-saphir. La lumière diffusée par l'échantillon est guidée à travers une fibre optique vers le spectromètre où elle sera dispersée et envoyée sur une caméra CCD IDUS proche infrarouge InGaAs de ANDOR équipé d'un réseau 300 lignes/mm à échelle à 1000 nm.

Le montage d'enregistrement des déclin est identique à celui utilisé pour l'enregistrement de la fluorescence. L'échantillon est excité par une impulsion lumineuse de longueur d'onde environ égale à la longueur d'onde de la transition. L'évolution temporelle de la fluorescence en dynamique est visible sur un oscilloscope. Des courbes de déclin pour les mêmes spectres d'émission ont été enregistrés en utilisant une excitation laser à 980 nm pulsée avec une durée de pulse de 8 ns. Cette excitation a été effectuée avec un NT342 oscillateur paramétrique optique pompé avec une fréquence triplée pulsé Nd: YAG laser de Ekspla. L'échantillon luminescent a été refroidi et axé sur le détecteur InGaAs. Un filtre passe-long de 1300 nm a été monté sur le détecteur pour sélectionner la luminescence de la $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de transition des ions d'erbium. Les courbes de déclin ont été enregistrées par un oscilloscope numérique LeCroy.

L'intensité du spectre d'émission réelle mesurée doit être corrigée en tenant compte la réponse du système. De cette manière, il est possible de tenir compte de la réponse de signal de l'appareil expérimental, en fonction de la longueur d'onde. Avec la fonction de correction $h(\lambda)$, nous pouvons écrire :

$$L_{meas} = h(\lambda)L_{real} \quad (II.7)$$

Où L_{meas} est le spectre de luminescence mesurée, et L_{real} est la luminescence réelle (corrigée).

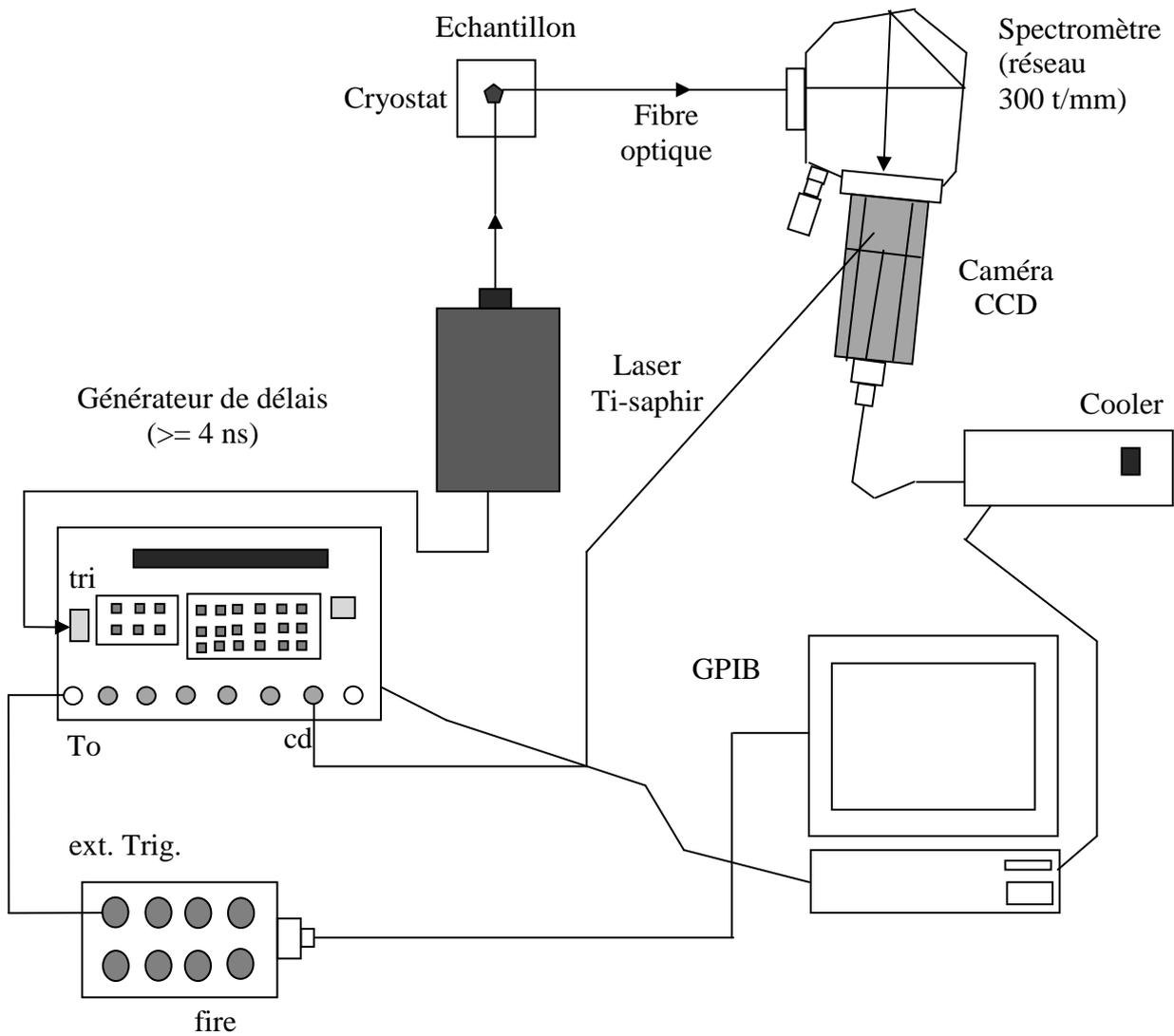


Figure II.8. Montage de la manip de Micro-photoluminescence.

Bibliographie du chapitre II

- [1] M. T. Soltani, Thèse de l'université de Biskra, (2005).
- [2] E. Snitzer, R. Woodcock, Appl. Phys. Lett. 6, (1965), 45-46.
- [3] S. Tanabe, C. R. Chim. 5 (12), (2002), 815-824.
- [4] B. Dubois, Thèse, Université de Bordeaux I, (1984).
- [5] T. Djouama, Thèse de l'université de Biskra, (2007).
- [6] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum, 11, (1987), 19-20.
- [7] A. Hruby, Czech. J. Phys, 22 (11), (1972), 1187-1193.
- [8] M. Hamzaoui, Thèse de l'université de Biskra, (2013).

Chapitre III
Etude thermique, structurale et
optique des verres d'oxyde
d'antimoine (Sb_2O_3)

1. Introduction

Ce chapitre présente les propriétés physico-chimiques des verres élaborés qui ont pu être mesurées. Les propriétés thermiques sont étudiées pour les deux séries de verres en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Il apparaît ainsi que ces verres sont très stables thermiquement. Plusieurs techniques sont utilisées pour préciser l'environnement local de différents éléments dans les verres à base d'oxyde d'antimoine. Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman pour des informations sur la structure locale. Le gap optique des verres étudiés a été déterminé par l'absorption dans le domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet-visible au proche infrarouge.

2. Propriétés thermiques

Les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mettre en évidence les transformations endothermiques et exothermiques que subit un verre lorsque la température varie. Les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux sont ainsi mesurés en fonction de la température. La transition vitreuse et la cristallisation sont deux types de transformations thermiques importantes pour un verre.

2.1 Cas du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

Les courbes de DSC pour les verres de composition $(90-X)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-XBi}_2\text{O}_3$ ($X = 1$ à 8 % mol) notés SNB, sont présentées dans la figure III.1. Les mesures sont faites jusqu'à la température 500 °C, donc le pic de cristallisation du verre n'apparaît pas dans certains verres alors que la température de fusion du verre située au-delà de 550 °C n'est pas atteinte pour tous les verres. Les valeurs de la température de transition vitreuse T_g , qui marque le passage de l'état solide à l'état liquide surfondu du verre, sont mesurées au point d'inflexion de la courbe; la température de début de cristallisation T_x et la température de maximum de pic de cristallisation T_p sont récapitulées dans le tableau III.1. Les pics exothermiques sur les thermogrammes caractérisent la cristallisation du verre. La température de début de cristallisation T_x correspond au moment où les germes de cristallisation commencent à croître rapidement. Le matériau à ce moment-là voit sa viscosité augmentée et perd ses propriétés de transparence. Pour le verre SNB avec le pourcentage de 8 % mol en Bi_2O_3 , la courbe de DSC montre l'existence d'un second pic exothermique qui indique la cristallisation de deux phases cristallines.

D'après les données du tableau III.1, on observe une augmentation monotone de la température de transition vitreuse T_g en fonction du pourcentage molaire de Bi_2O_3 , ce qui laisse présager une évolution structurale. Ces températures caractéristiques donnent accès à un critère de stabilité thermique d'un verre. Pour cela on mesure l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de début de cristallisation : $\Delta T = T_x - T_g$. Plus l'écart entre T_g et T_x est grand, plus le verre est thermiquement stable. On dispose alors d'une marge de sécurité pour la mise en forme des verres (moulage, fibrage).

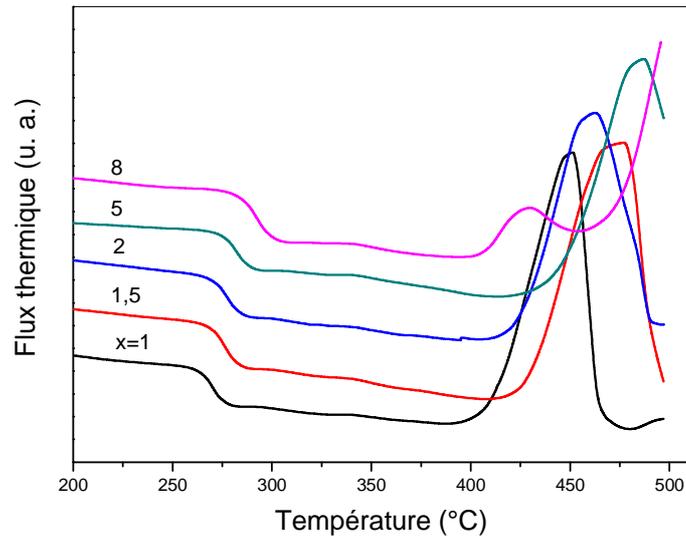


Figure III.1. Thermogrammes de DSC des verres de composition $(90-X) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}- X\text{Bi}_2\text{O}_3$ chauffés à $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tableau III.1. Températures caractéristiques du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$.

Composition (%mol)			Température ($^\circ\text{C}$)			
Sb_2O_3	Na_2O	$X\text{Bi}_2\text{O}_3$	T_g	T_x	T_p	$\Delta T = T_x - T_g$
(90 - X)	10	0	254	360	375	106 [1]
		1	263	411	451	147
		1.5	270	430	474	159
		2	271	426	462	154
		5	275	449	476	173
		8	284	406	425	122

Les changements de la température de transition T_g et le critère de stabilité thermique ΔT sont illustrés dans la figure III.2. D'après le tableau III.1, tous les verres possèdent un $\Delta T > 100$ °C, ce qui veut dire que ces verres sont très stables thermiquement. Les verres binaires à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ont déjà été étudiés par Soltani [2]. L'incorporation d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 dans ces verres augmente sensiblement la stabilité thermique lorsque le taux de Bi_2O_3 varie de 0 à 5 (% mol), et au-delà de ce taux, un net abaissement de ΔT est observé. Par contre, La température de la transition vitreuse augmente avec l'augmentation de Bi_2O_3 . L'augmentation de la T_g a été toujours attribuée à la rigidité du verre.

La différence ΔT a été utilisée comme une estimation approximative de la stabilité du verre vis à vis de la dévitrification. Ce point est important pour l'élaboration de fibres optiques car elle implique un processus de réchauffement et toute cristallisation au cours de ce processus altère la transparence et vient dégrader les propriétés optiques [3]. Par conséquent, on peut conclure que la substitution de Sb_2O_3 par Bi_2O_3 améliore sensiblement la stabilité thermique ΔT . Les verres SNB sont donc des candidats potentiels pour la fabrication de fibres optiques.

2.2 Cas du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

La figure III.3 présente les thermogrammes des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-(}20\text{-X)Na}_2\text{O-XBi}_2\text{O}_3$ ($X=0.2, 2$ % .mol) notés SWNB. La forme des pics de cristallisation nous renseigne également sur la stabilité des verres. Ainsi un pic de cristallisation large et de faible intensité signifie une faible cinétique de cristallisation et par conséquent une bonne stabilité thermique. Pour un pourcentage molaire optimal de 1.5 % mol Bi_2O_3 , on constate que le pic de cristallisation n'apparaît pas avec une vitesse de montée en température de 10 °C /min. Cette absence traduit une très grande stabilité vis à vis de la cristallisation.

Les températures de transition vitreuse T_g sont rassemblées dans le tableau III.2. Elles varient de 307 °C à 321 °C, qui sont des valeurs un peu élevées par rapport à celles des verres SNB. Cela résulte de la présence de WO_3 dans le réseau vitreux. Ces valeurs de T_g sont comparables avec les valeurs rapportées dans la référence [4].

Tableau III.2. Température de transition vitreuse T_g du système quaternaire SWNB.

Composition (%mol)				Température (°C)
Sb_2O_3	WO_3	Na_2O	XBi_2O_3	T_g
60	20	20-X	0.2	307
			0.6	310
			1.0	312
			1.5	316
			2.0	321

Les verres SNB et SWNB1 ont été choisis comme des verres de base pour l'étude spectroscopique (chapitre IV), du fait de leur grande stabilité thermique face à la cristallisation.

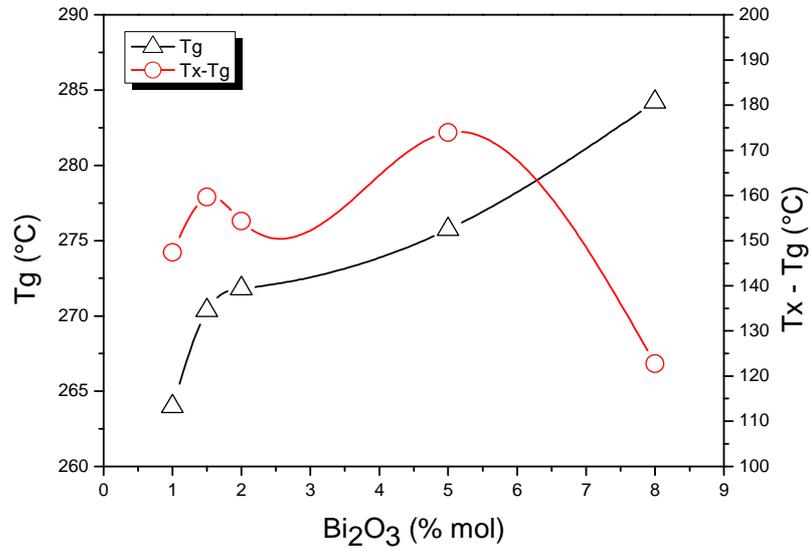


Figure III.2. Variations de T_g et ΔT en fonction de la teneur en Bi_2O_3 dans les verres SNB.

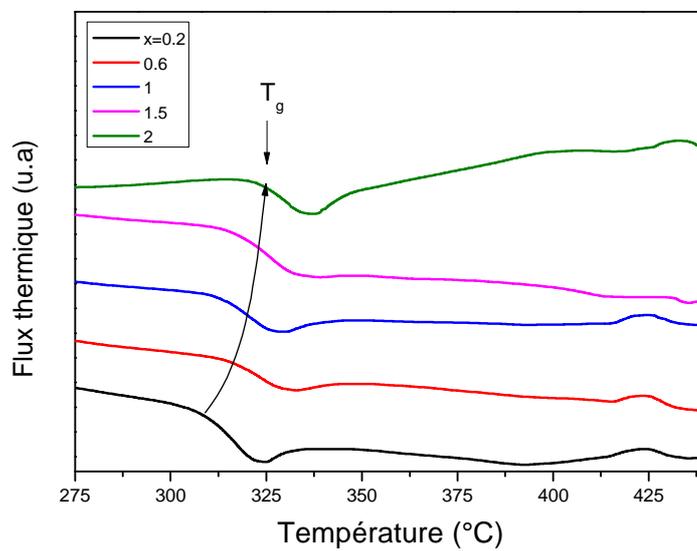


Figure III.3. Courbes de DSC du système $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-(}20\text{-X) Na}_2\text{O- XBi}_2\text{O}_3$ chauffés à 10 °C/min .

3. Propriétés structurales : spectroscopie vibrationnelle

L'étude structurale des matériaux amorphes comme des matériaux non cristallins est rendue complexe par l'absence de données cristallographiques. On peut cependant collecter des informations structurales en étude, en utilisant l'analogie entre les matériaux amorphes et les matériaux cristallins qui ont la même composition chimique.

La spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman sont des outils sensibles et parfaitement adaptées pour obtenir des informations structurales complémentaires sur les matériaux vitreux. Dans ce cas, les spectres des verres sont généralement similaires à ceux des phases cristallisées mais avec un élargissement des bandes.

3.1 Spectroscopie infrarouge

3.1.1 Spectroscopie infrarouge de transmission

- Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

Les spectres de transmission infrarouge pour les verres de système SWNB sont illustrés dans la figure III.4. La première remarque est que tous les spectres sont pratiquement semblables et on peut constater que l'addition du bismuth n'altère pas la limite de transparence infrarouge du fait que son taux est faible. La limite de transparence infrarouge de ces verres se situe vers $5.5 \mu\text{m}$. Elle devrait être limitée seulement par la frontière d'absorption multiphonon induite par les liaisons Sb-O et qui la placerait vers $8 \mu\text{m}$ [2].

Dans les verres, la vibration d'élongation fondamentale des groupements hydroxyles OH se situe aux alentours de 3000 cm^{-1} ($2.7\text{-}4 \mu\text{m}$). Les OH constituent des centres d'extinction (quenching centers) dominants dans les verres dopés Er^{3+} [5-7]. L'étude de nos spectres révèle la présence d'une très intense bande d'absorption centrée sur 3260 cm^{-1} ($3 \mu\text{m}$) et couvrant le domaine $3000\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ ($3.33\text{-}2.77 \mu\text{m}$), et une bande plus faible située à $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ ($4.34 \mu\text{m}$). La première correspond aux vibrations des groupements hydroxyles OH présents dans les verres SWNB. Leur présence se résulte pour une part de l'humidité contenue dans les produits de départ, mais aussi d'une contamination par l'atmosphère au cours de la synthèse. Cette bande parasite peut être fortement réduite par la mise en œuvre de procédures de synthèse adaptées [8]. La deuxième bande est liée au CO_2 piégé dans le verre, en tenant aussi compte des fluctuations de la teneur en gaz carbonique dans l'enceinte de mesure spectrométrique. On peut ainsi observer une bande « en creux » pour le verre SWNB1. Du fait de l'utilisation de creusets en silice, le verre contient une faible quantité de silicium qui donne une bande d'absorption vers 1750 cm^{-1} ($5.7 \mu\text{m}$), et qui correspond à la première harmonique de la vibration Si-O.

La figure III.5 présente trois spectres de transmission infrarouge : le premier pour la composition de base $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-}19\text{Na}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3$ et les deux autres pour une composition dopée de 0.25 et 0.5 %mol d'ions Er^{3+} . Les spectres correspondent à des compositions dopées ayant fait l'objet d'une étude spectroscopique centrée sur la

photoluminescence des verres d'antimoinite dopés erbium et qui sera détaillée dans la partie suivante de la thèse (chapitre IV).

La présence du groupe hydroxyle OH qui a été déjà observée dans nos matrices, conduit à des sites Er³⁺ non équivalents et à des relaxations non radiatives dues à l'interaction des ions Er³⁺ et des groupes OH. À cause du couplage du groupe hydroxyle avec les ions Er³⁺, la possibilité de relaxation non-radiative devient importante ce qui est un inconvénient important pour l'application laser. C'est pour cette raison qu'on doit quantifier la présence des groupes OH dans ces verres.

Le coefficient d'absorption de la bande vibrationnelle de groupe OH (α_{OH}) au alentour de $\sim 3000-3500 \text{ cm}^{-1}$, reflète la teneur des groupes OH dans les matériaux [9] :

$$\alpha_{OH} = \lg(T_0/T_D) / d, \quad (\text{III.1})$$

Où T_0 est la valeur de la transmission la plus élevée à $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, T_D est la transmission de verre à $\sim 3260 \text{ cm}^{-1}$, et d est l'épaisseur de l'échantillon.

Dans la littérature, on trouve les équations qui nous permettent de calculer la teneur des groupes OH dans les matériaux. Dans notre cas, nous utilisons l'équation suivante [9,10]:

$$\text{La teneur OH (en ppm)} = 30 \times \alpha_{OH} (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{III.2})$$

La variation du coefficient d'absorption et également le contenu N_{OH} dans le verre SWNB1 dopé Er³⁺ répertoriée dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Variation de α_{OH} et de N_{OH} en fonction de la concentration de l'erbium dans le verre SWNB1.

	<i>Coefficient d'absorption α_{OH} à $\sim 3260 \text{ cm}^{-1}$ $\mu\text{ic} (\text{cm}^{-1}) \pm 0.02$</i>	<i>La teneur OH (en ppm) ± 0.02</i>
Non dopé	4.85	145.5
Dopé 0.25	3.62	108.6
Dopé 0.5	4.97	149.1

Les groupements hydroxyles contribuent à l'extinction de la photoluminescence de l'ion Er³⁺ par effet «quenching» sur sa durée de vie de certains niveaux. En particulier, l'augmentation de la concentration en ion OH dans l'échantillon diminue le rendement quantique, et accentue les pertes non radiatives entre les niveaux $^4I_{13/2}$ et le niveau fondamental $^4I_{15/2}$.

Ce résultat permet d'expliquer le phénomène d'auto-extinction qui sera bien détaillée pour la caractérisation par photoluminescence dans le chapitre suivant (chapitre IV).

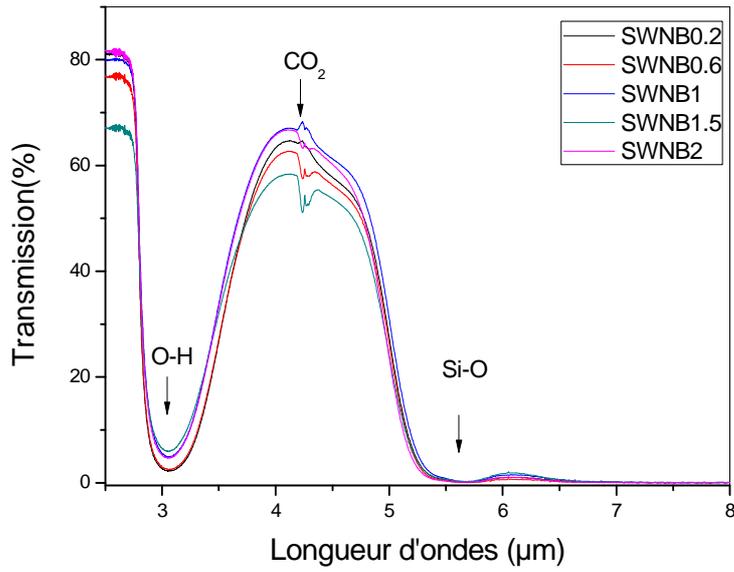


Figure III.4. Transmission infrarouge des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-(}20\text{-X)Na}_2\text{O-XBi}_2\text{O}_3$, d'épaisseur moyenne de 2.5 mm.

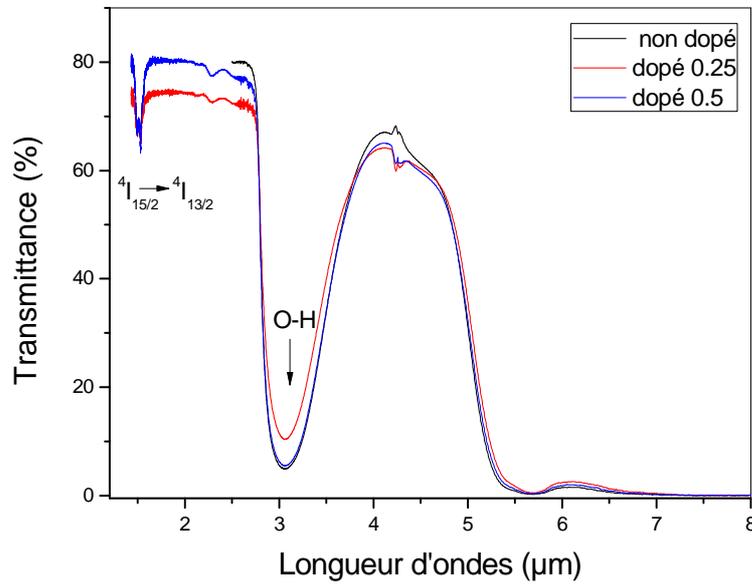


Figure III.5. Transmission infrarouge des verres SWNB1 dopés Er^{3+} , d'épaisseur moyenne de 2 mm.

• Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

La spectroscopie infrarouge de transmission peut fournir beaucoup d'informations sur les groupes hydroxyles (OH) dans les verres. La figure III.6 présente trois spectres de transmission infrarouge pour les verres de composition $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-xBi}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 2, \text{ et } 5 \text{ \% mol}$), notés SNB1, SNB2, et SNB5, respectivement. Dans les verres à base d'antimoine (Sb_2O_3), des groupes hydroxyles OH ont une large bande d'absorption intense à $\sim 3260 \text{ cm}^{-1}$ ($3 \mu\text{m}$). Le spectre IR présente ainsi deux bandes d'absorptions extrinsèques, une bande atmosphérique CO_2 à 2360 cm^{-1} ($4.2 \mu\text{m}$), et la bande harmonique Si-O à 1820 cm^{-1} ($5.5 \mu\text{m}$). Ces bandes se resulent des conditions de synthèse. La coupure infrarouge de ces verres SNB est 1875 cm^{-1} ($\sim 5.33 \mu\text{m}$) (à 50% de transmission).

La variation du coefficient d'absorption et également les concentrations des OH (N_{OH}) dans le verre SNB dopé Er^{3+} répertoriée dans le tableau III.4. Il est nécessaire de préparer des échantillons des verres d'antimoine avec des faibles concentrations OH, et ça pour des applications laser et de fluorescence.

Tableau III.4 : Variation de α_{OH} et de N_{OH} en fonction de la concentration d'oxyde de bismuth dans les verres SNB dopés 0.25 %mol Er^{3+} .

	<i>Coefficient d'absorption α_{OH} à $\sim 3260 \text{ cm}^{-1}$ pic (cm^{-1}) ± 0.02</i>	<i>La teneur OH (en ppm) ± 0.02</i>
SNB1	4.56	136.8
SNB2	4.82	144.6
SNB5	4.64	139.2

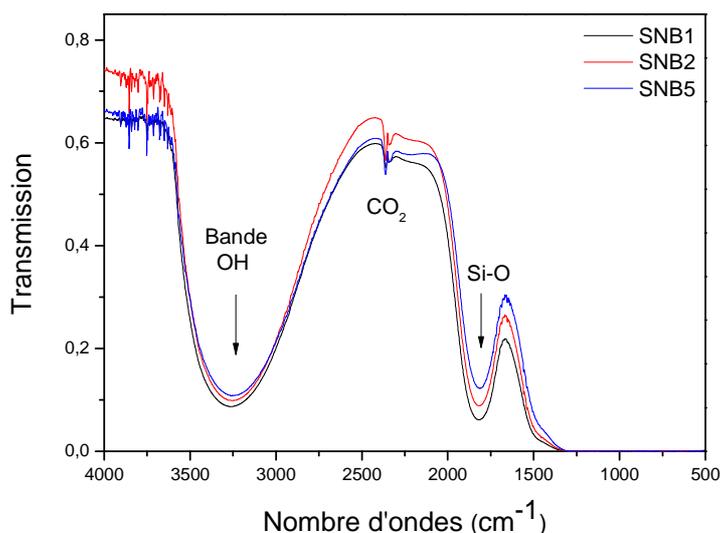


Figure III.6. Transmission infrarouge des verres SNB dopés 0.25 %mol Er^{3+} .

3.1.2 Spectroscopie infrarouge avec séparatrice KBr

- Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

Les spectres IR des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SWNB) sont présentés sur la Figure III.8. Dans cette analyse, nous avons comparé les bandes d'absorption des spectres des échantillons vitreux avec celles rapportées dans la littérature.

L'oxyde d'antimoine existe sous différentes variétés allotropiques. Les spectres IR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont représentés dans la figure III.7. Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de Sb_2O_3 sénarmontite (qui est la poudre de Sb_2O_3 de départ) présente les modes de vibration ν_1 (952 cm^{-1}), ν_2 (600 cm^{-1}), ν_3 (710 cm^{-1}) et ν_4 (485 cm^{-1}). Alors que le spectre de la variété valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion et refroidissement rapide) présente un changement vers les grandes longueurs d'ondes ν_1 (690 cm^{-1}), ν_2 (590 cm^{-1}), ν_3 (539 cm^{-1}) et ν_4 (463 cm^{-1}), correspondant ainsi au spectre de Sb_2O_3 cités dans les références [11,12].

Le groupe pyramidal SbO_3 possède quatre vibrations fondamentales dans la région infrarouge [13]. Les bandes d'absorption telles que reportées dans la littérature sont les suivantes :

- ν_1 (952 cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques d'élongations (stretching).
- ν_2 (600 cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques de flexion (bending).
- ν_3 (710 cm^{-1}) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérées.
- ν_4 (485 cm^{-1}) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérées de l'unité structurale SbO_3 .

D'après les spectres IR des verres SWNB présentés sur la figure III.8. On observe 5 bandes d'absorption caractéristiques aux éléments constituant le réseau vitreux de nos matrices. 4 bandes centrales autour de 490 cm^{-1} , 604 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 936 cm^{-1} , et une cinquième bande située sur l'épaule (shoulder) du spectre infrarouge est centrée à 714 cm^{-1} . La bande la plus intense est celle observée à 604 cm^{-1} , elle est attribuée au mode de vibration fondamental ν_2 de l'unité trigonale pyramide (pt) SbO_3 . Les faibles fréquences à 490 cm^{-1} et 714 cm^{-1} peuvent attribuer aux modes de vibrations ν_4 et ν_3 , de l'unité structurale SbO_3 . Comme la bande 490 cm^{-1} peut aussi être attribuée à la vibration de la liaison Bi-O dans les groupes octaédriques BiO_6 [14-17]. Ce point sera examiné plus en détail dans les verres du système $(90\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-XBi}_2\text{O}_3$ ($X = 1, 8\%.\text{mol}$).

La bande due aux vibrations ν_1 est observée à 936 cm^{-1} dans les verres SWNB, bande que l'on peut attribuer aux modes de vibrations d'élongation symétrique des groupes SbO_3 [11,18]. Cependant, cette bande n'était pas observée dans des verres riches en antimoine Sb_2O_3 , élaborés dans des creusets en platine (Pt) [11]. Ceci laisse à penser que cette bande serait due aux vibrations d'élongations de la liaison Si-O dans les tétraèdres SiO_4 , qui sont présents dans les verres à cause de la contamination des creusets en silice au cours de la synthèse.

Le pic situé à 824 cm^{-1} est attribué à des vibrations d'élongation des liaisons simples W-O ou bien des liaisons doubles W=O dans les unités structurales WO_4 et WO_6 , respectivement.

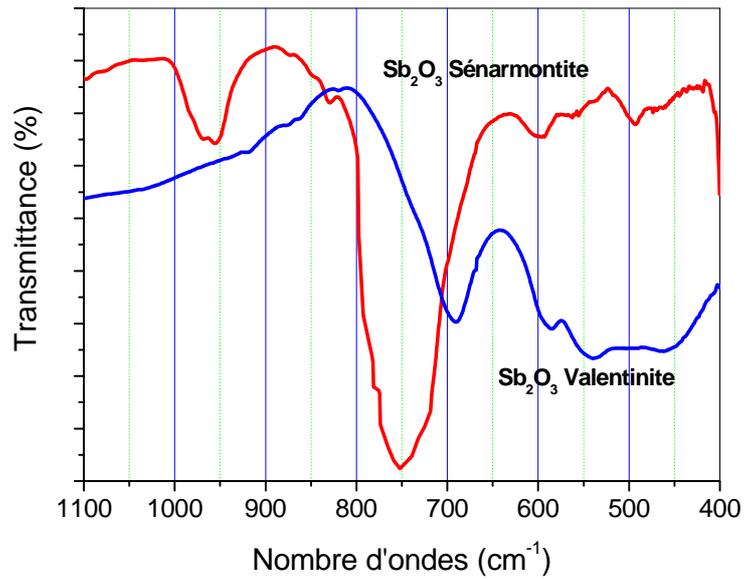


Figure III.7. Spectres infrarouges de Sb_2O_3 sous deux formes cristallines : sénarmontite et valentinite.

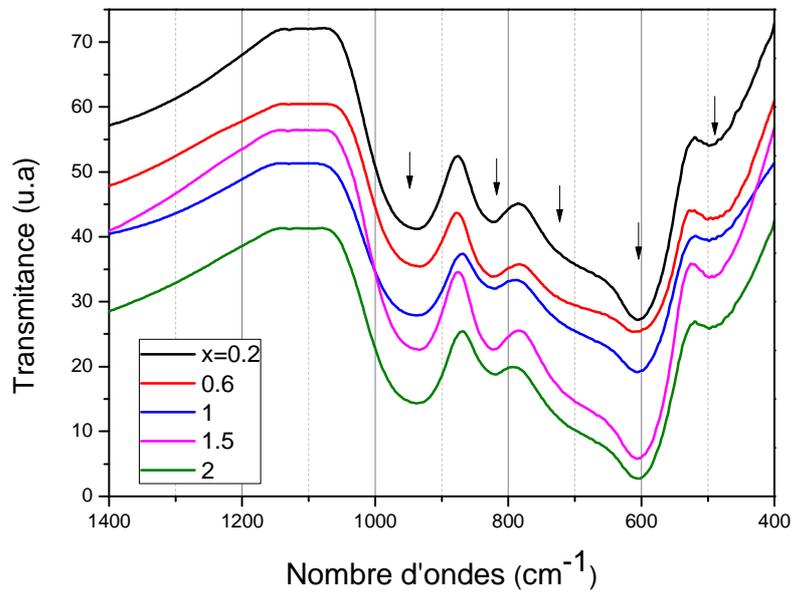


Figure III. 8. Spectres infrarouges des verres de composition chimique $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3-(20-X)\text{Na}_2\text{O}-X\text{Bi}_2\text{O}_3$.

- **Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$**

De même, les spectres IR des verres de $(90\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-XBi}_2\text{O}_3$ ($X= 1, 8 \text{ \% mol}$) (SNB) sont présentés sur la Figure III.9. On observe 3 bandes centrées autour de 486 cm^{-1} , 604 cm^{-1} , 938 cm^{-1} , et une quatrième bande située sur l'épaule du spectre infrarouge et centrée à 744 cm^{-1} . On peut conclure que ces bandes observées peuvent être attribuées aux bandes de vibrations fondamentales (ν_4 , ν_2 , et ν_3 , respectivement) de l'unité pyramidale SbO_3 ; sauf la bande 938 cm^{-1} qui peut être due aux vibrations d'élongations de la liaison Si-O dans les tétraèdres SiO_4 [11].

Lorsqu'on substitue l'oxyde d'antimoine par l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , des modifications structurales interviennent, qui se traduisent par l'évolution des spectres infrarouges avec la composition. La modification principale est l'augmentation de l'intensité des bandes et le déplacement léger de l'épaule, ce qui pourrait aussi être un signe de la présence d'autres modes de vibrations.

La bande observée à 486 cm^{-1} augmente en intensité avec l'addition de Bi_2O_3 . La bande située sur l'épaule du spectre infrarouge à 744 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations d'élongation doublement dégénérées de l'unité structurale SbO_3 , devient plus large avec la teneur en Bi_2O_3 . Cette bande se décale vers les basses fréquences lorsque la concentration en Bi_2O_3 augmente. Cette bande peut être attribuée à la vibration des liaisons Sb-O-Sb dans les chaînes constituées par l'association des pyramides SbO_3 . On doit aussi envisager des liaisons Sb-O liées aux ions Bi^{3+} incorporés dans le réseau vitreux par les liaisons Sb-O-Bi qui résultent de l'introduction de polyèdres BiO_6 dans le réseau vitreux. Le décalage de la bande d'absorption 744 cm^{-1} à 720 cm^{-1} prouve aussi l'influence de Bi_2O_3 sur la structure du réseau formé par Sb_2O_3 dans ces compositions. On peut noter aussi l'augmentation de la bande OH (à 3250 cm^{-1}) avec l'augmentation du taux de Bi_2O_3 dans le verre.

L'ajout de Bi_2O_3 dans les verres d'antimoine (Sb_2O_3) rompt le réseau constitué par un arrangement en double chaîne d'unités SbO_3 , mise en évidence par l'apparition d'entités $[\text{BiO}_6]$ ainsi que la formation de liaison Sb-O-Bi. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de la température de transition vitreuse (table III.1).

3.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation structurale complémentaire à la spectroscopie vibrationnelle infrarouge. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge font que certaines vibrations seront seulement actives en IR et d'autres seulement actives en Raman, d'autres le seront pour les deux. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

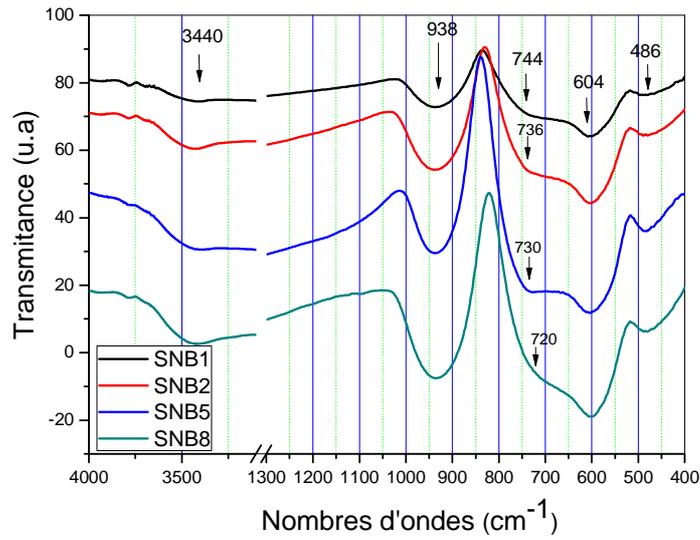


Figure III.9. Spectres infrarouges des verres de composition $(90-X)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-X\text{Bi}_2\text{O}_3$.

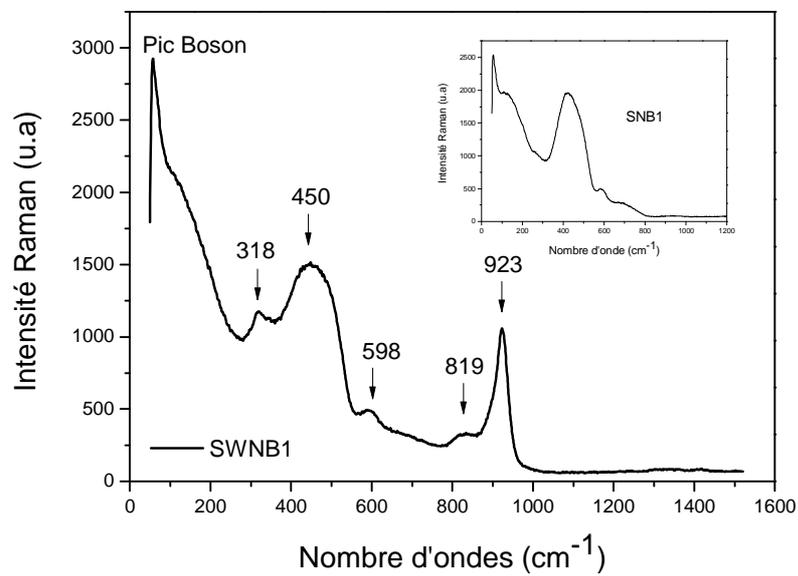


Figure III.10. Spectre Raman de verre SWNB1.

3.2.1 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

L'analyse des échantillons vitreux par spectroscopie Raman a été effectuée dans le domaine $1520\text{-}50\text{ cm}^{-1}$, par une irradiation laser (diode laser) avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm. Afin d'étudier l'évolution de la structure du verre avec l'ajout de Bi_2O_3 et Er_2O_3 , les mesures Raman ont été effectuées sur des échantillons de verre de SWNB non dopés et dopés Er^{3+} .

La Figure III.10 présente le spectre Raman pour le verre SWNB1 non dopé. Les autres verres SWNB présentent la même allure du spectre Raman présenté dans la figure III.10. On observe plusieurs bandes d'absorption. Dans les verres d'antimoine, il existe trois modes de vibrations bien distincts des trigonales pyramides SbO_3 donnant naissance en Raman à trois bandes larges qui sont diffuses, et qui sont situées à 450 , 598 et 700 cm^{-1} (voir l'inset de la figure III.10). Les bandes à 450 et 598 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibrations ν_4 déformation antisymétrique et ν_3 d'élongation antisymétrique de l'unité structurale SbO_3 , respectivement [11,19]. On observe également deux bandes dans les hautes fréquences centrées à 819 cm^{-1} et 923 cm^{-1} , et une autre bande aux basses fréquences à 318 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons W-O. La bande à 318 cm^{-1} est attribuée généralement aux vibrations d'élongation des liaisons W-O-W des unités WO_6 , par contre les deux bandes à 819 et 923 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de flexion de W-O et W=O associées aux unités WO_4 et WO_6 , respectivement [20-22]. Une bande d'intensité intense centrée à $\sim 58\text{ cm}^{-1}$, qui est une bande universelle et caractéristique des matériaux amorphes notamment les verres, qui s'appelle le pic Boson.

Le principal pic Raman se situe vers 920 cm^{-1} et définit l'énergie de phonon de la matrice SWNB1, qui est une donnée intéressante. En présence de tungstène dans les verres d'antimoine, le pic Raman est décalé vers les hautes fréquences, cela indique que ce sont les liaisons W-O qui sont prédominantes et donc qui "marquent" la structure.

Sur les figures III.11 et III.12, nous comparons entre les spectres Raman des verres de base SWNB1 et SNB2, et des verres dopés Er, la comparaison fait ressortir de grosses différences. Les nouvelles raies qui apparaissent ne sont pas dues à l'effet Raman, mais à l'émission des ions erbium Er^{3+} par "up-conversion", sous l'effet de l'excitation induite par le laser 785 nm du spectromètre Raman. Le phénomène de l'up-conversion dans ces verres sera détaillé dans le chapitre suivant (chapitre IV). Le résultat montre que l'ion Er^{3+} agit comme un modificateur de réseau dans les verres quaternaires de l'antimoine SWNB, et les verres ternaires SNB.

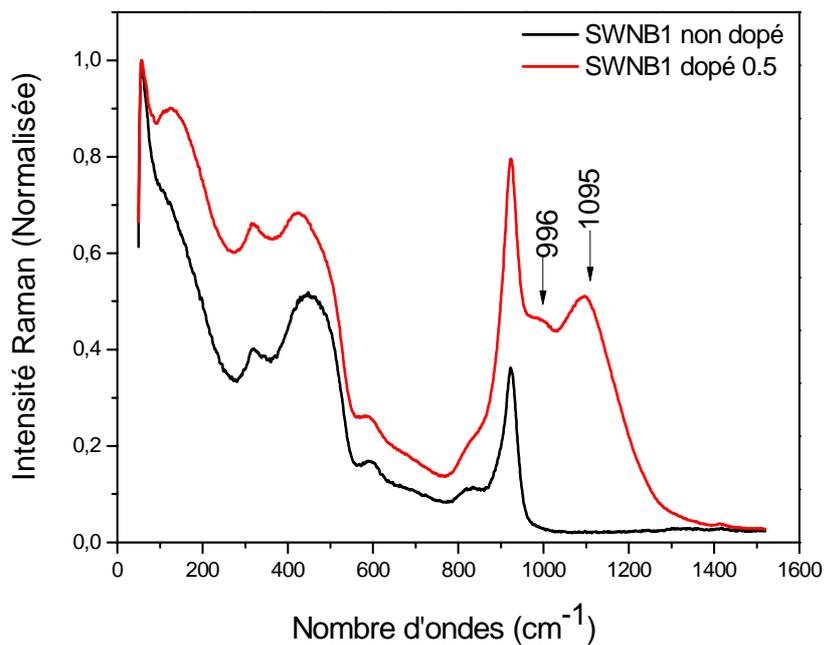


Figure III.11. Spectres Raman des verres SWNB1, non dopé et dopé Er^{3+} .

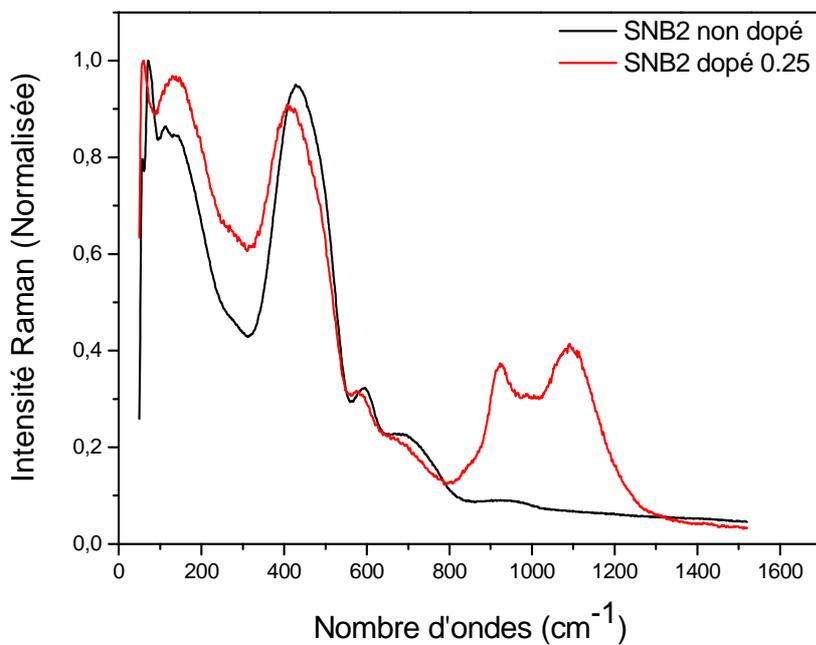


Figure III.12. Spectres Raman des verres SNB2, non dopé et dopé Er^{3+} .

3.2.2 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

La Figure III.13 présente les spectres Raman pour les verres SNB non dopés. On observe trois bandes d'absorption caractéristiques aux trois modes de vibrations bien distincts des trigonales pyramides SbO_3 . Il est visible sur la figure III.13 que les spectres Raman montrent un léger décalage en position vers les basses fréquences en fonction de la concentration de Bi_2O_3 (voir l'inset de la figure III.13). Les spectres Raman montrent aussi que l'intensité des bandes décroît avec l'augmentation de la concentration de Bi_2O_3 .

Le pic de haute fréquence de ces verres SNB est situé à $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$, et qui représente l'énergie de phonon caractéristique du matrice hôte. Le maximum de l'énergie de phonon se décale vers les basses énergies de 700 cm^{-1} à 682 cm^{-1} , en augmentation de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (voir l'inset de la figure III.13). la réduction de l'énergie de phonon est significative, et elle peut expliquer les rendement quantiques dans les verres SNB.

Dans les basses fréquences, nous avons porté notre attention sur le pic Boson, qui se trouve entre 20 et 150 cm^{-1} . L'étude du pic Boson a un grand intérêt, car ce pic représente la signature de l'inhomogénéité du verre considéré et qui est universel dans les spectres Raman des solides non-cristallins, tels que les verres. Cette bande est propre aux matériaux désordonnés et n'a pas d'équivalent dans les cristaux. Le pic de Boson est une conséquence de l'excès de densité d'états de vibrations et constitue une caractéristique universelle des verres [23-27].

Les spectres Raman montrent un pic important à environ 58 cm^{-1} , c'est le pic de Boson. L'énergie (la fréquence) du pic Boson dépend de la composition de la matrice vitreuse (figure III.14). Cette énergie est déterminée par la distance entre les ions non pontants présents dans le réseau vitreux. Cette distance est le libre parcours moyen des phonons acoustiques donnant naissance à la bande de Boson [28]. Il a été suggéré que la présence d'anions non-pontants (dans notre cas, sont les O) influe sur l'énergie et l'ampleur de la bande Boson, ainsi que la solubilité des ions de terre rare dans les verres [28].

Les verres SWNB et SNB offrent une plus grande flexibilité structurale en raison de la présence d'ions modificateurs Bi^{3+} et Na^+ , qui donnent lieu à une large distribution des sites structuraux dus aux liaisons rompues. L'introduction de Er_2O_3 augmente encore les possibilités d'arrangement avec le réseau de SbO_3 , ce qui accroît la stabilité de la structure vitreuse. L'incorporation des ions erbium dans les verres se fait dans des sites dont le champ électrique local et même la coordinance varient d'un site à l'autre. Cette situation peut donner lieu à un élargissement des raies d'émission. On sait en effet que les variations dans l'environnement local de la terre rare, la symétrie et la force du champ de ligand peuvent induire un élargissement spectral de l'émission Er^{3+} .

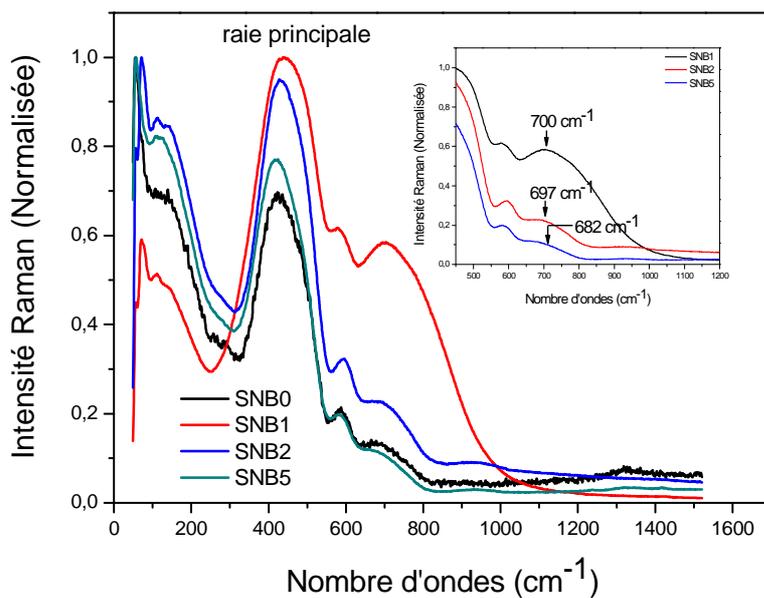


Figure III.13. Spectres Raman des verres SNB.

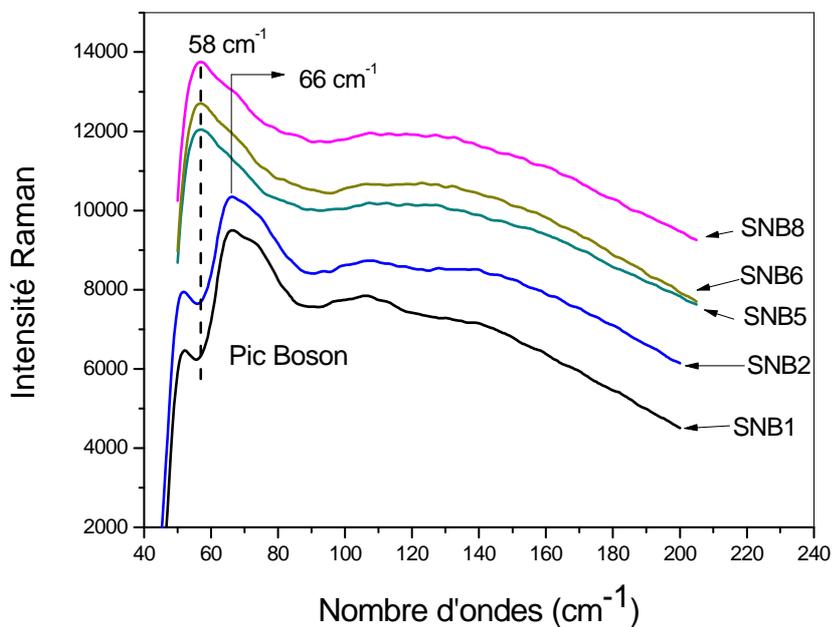


Figure III.14. Décalage de pic Boson des verres SNB.

4. Propriétés optiques

4.1 Indice de réfraction

Diverses techniques sont utilisées pour mesurer les indices de réfraction. La technique utilisée au L.P.C.M. à Lyon1, repose sur la mesure de l'angle de Brewster à θ_B et $2\theta_B$. Le tableau III.5 présente l'indice de réfraction et la densité des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-(}19\text{-X)Na}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-XEr}_2\text{O}_3$, avec $X = 0.25$ et 0.5 % molaire.

Tableau III.5 : Indice de réfraction des verres SWNB1 dopés Er^{3+} .

Composition (% mol)	Indice de réfraction $n \pm 0.08$	Densité (g/cm^3)
$60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-}18.75\text{Na}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.25\text{Er}_2\text{O}_3$	1.88	5.062
$60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-}18.5\text{Na}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{Er}_2\text{O}_3$	1.88	4.909

Pour les verres de $(90\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}X\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($X = 1, 2, \text{ et } 5$ % .mol) dopés 0.25 % mol Er_2O_3 , nous avons utilisé un microscope optique pour la mesure de l'indice de réfraction dans ces verres SNB. Les données sont récapitulées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Indice de réfraction des verres SNB dopés 0.25 % mol Er_2O_3 .

Composition (% mol)	Indice de réfraction $n \pm 0.01$	Densité (g/cm^3)
$89\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}1\text{Bi}_2\text{O}_3$	1.93	4.945
$88\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$	1.92	4.997
$85\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.06	5.022

L'introduction de l'oxyde de bismuth dans les verres SNB se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction en accord avec les valeurs de la densité.

4.2 Spectroscopie UV-Visible d'absorption

Lorsqu'un verre est soumis à un rayonnement UV-VIS, l'énergie correspondante pourra provoquer des transitions électroniques entre différents niveaux énergétiques. La limite d'absorption correspond donc au seuil à partir duquel tout rayonnement est absorbé. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond à l'écart (gap) d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour de plus courtes longueurs d'onde, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes, et le verre n'est plus transparent.

Dans les composés amorphes, l'absorption électronique peut être séparée en deux régions: la «région de Tauc» et celle «d'Urbach» [29].

4.2.1 Cas des verres Sb₂O₃-WO₃-Na₂O-Bi₂O

- **Détermination du gap optique**

Selon Tauc [30], il est possible de considérer 3 régions distinctes dans la limite d'absorption pour les semi-conducteurs amorphes :

- * La zone de faible absorption, induite par les défauts et les impuretés ;
- * La région exponentielle ($1\text{cm}^{-1} < \alpha < 10^4\text{cm}^{-1}$) dans laquelle la loi de variation dépend fortement du degré d'ordre de la structure du matériau vitreux ;
- * Et la zone de forte absorption, qui détermine le gap optique.

Au niveau élevé d'absorption, $\alpha > 10^4\text{ cm}^{-1}$, le coefficient d'absorption des matériaux non cristallins obéit la relation suivante [31]:

$$\alpha(\nu) = \frac{B(h\nu - E_{\text{opt}})^r}{h\nu} \quad (\text{III.3})$$

Où B est une constante qui dépend de la probabilité de transition [32], ν 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, et $r = 1/2$ correspond à des transitions permises directes. La figure III.15 illustre les données calculées à partir de l'équation (III.3). Les valeurs de l'énergie du gap optique E_{opt} ont été obtenues par une extrapolation des lignes droites des courbes représentant les différentes transitions $(\alpha h\nu)^r$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$). Les valeurs obtenues de l'énergie du gap optique E_{opt} de verre SWNB non dopé et dopé erbium, sont récapitulées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Valeurs des énergies du gap optique et l'énergie d'Urbach des verres SWNB.

Composition	$E_{\text{opt}}^{\text{ind}}$ (ev)	$E_{\text{opt}}^{\text{dir}}$ (ev)	E_U (ev)
SWNBEO	3.01	3.05	0.067
SWNBEO.25	2.85	2.99	0.104
SWNB0.5	2.85	3.00	0.103

D'après le tableau III.7, nous constatons que l'énergie du gap optique diminue légèrement avec l'introduction d'oxyde d'Er. Cependant, une fois le verre dopé avec l'oxyde Er₂O₃, le gap optique ne montre pas une sensibilité notable avec la concentration du dopant. La réduction de gap optique après le dopage par Er est attribuée à des changements structurels qui se produisent dans le verre avec l'incorporation de Er₂O₃. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par la spectroscopie Raman.

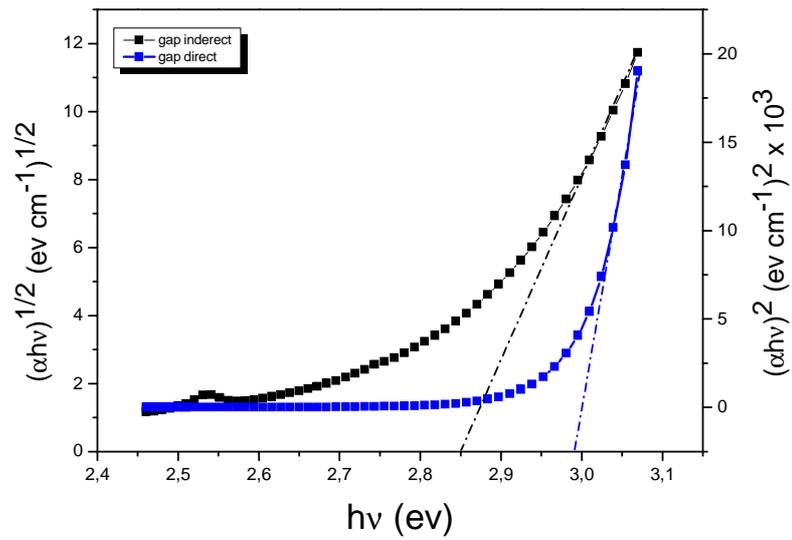


Figure III.15. Détermination de l'énergie du gap optique E_{opt}^{dir} et E_{opt}^{ind} dans le verre SWNB1 dopé 0.25 % mol Er^{3+} .

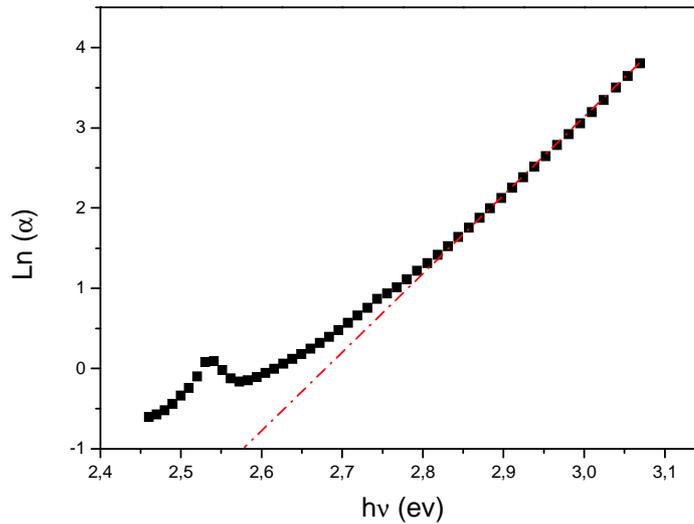


Figure III.16. Détermination de l'énergie d'Urbach dans le verre SWNB1 dopé 0.25 % mol Er^{3+} .

Il est connu que les changements induits dans la structure du verre à la suite de l'introduction des ions terres rares incluent l'apparition d'un plus grand nombre d'électrons non liants de l'oxygène non pontant (NBO) [33], ce qui a pour effet de diminuer le gap optique E_{opt} . On admet généralement que la frontière d'absorption dépend de la force de liaison de l'oxygène dans le réseau vitreux [34]. D'une part, l'introduction des ions terre rare perturbe la liaison de l'oxygène avec les cations qui forment le réseau. D'autre part, tout changement des liaisons à l'intérieur du réseau de verre, tel que l'apparition d'électrons non appariés de l'oxygène, peut influencer sur les caractéristiques d'absorption. On a admis que dans ces verres, Er₂O₃ agit comme modificateur de réseau aux côtés des ions Na⁺. L'énergie du gap optique est influencée non seulement par la composition chimique, mais aussi par l'arrangement structural de la matrice hôte.

- **Détermination de l'énergie d'Urbach**

A la région d'absorption $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$, le coefficient d'absorption est régi par le modèle d'Urbach [35]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{III.4})$$

E_U est l'énergie d'Urbach qui représente la largeur de la queue, terme employé pour signifier les états électroniques localisés dans la bande interdite. Expérimentalement, les courbes sont tracées pour $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons, $E = h\nu$. La figure III.16 montre le cas du verre SWNB1 dopé 0.25% mol Er₂O₃ [36]. L'énergie Urbach est calculée en prenant les inverses des pentes de la partie linéaire de l'énergie inférieure de photons de ces courbes. Les valeurs de E_U ont été données dans le tableau précédent (tab III.7).

D'après ces valeurs, nous observons que E_U augmente de 0.067 à ~ 0.104 ev après l'introduction de Er₂O₃ dans la matrice vitreuse SWNB. Les plus fortes valeurs de E_U peuvent indiquer une augmentation dans le nombre de coordination [37]. Chan et al. [38] et Bacalis et al [39], ont montré théoriquement qu'il y a une relation entre l'énergie d'Urbach E_U et la température de transition vitreuse T_g , comme suit :

$$E_U \approx 1.3 K_B T_g \quad (\text{III.5})$$

Cette relation est applicable dans les verres de chalcogénures. Nous avons appliqué cette relation à notre matrice vitreuse SWNB, et nous avons trouvé une valeur de 0.065 ev, cohérente avec celle citée dans le tableau III.7. Les résultats obtenus sont conformes à ceux rapportés pour un certain nombre de verres inorganiques [8,36,40-41].

4.2.2 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$

- **Détermination du gap optique et de l'énergie d'Urbach**

Les valeurs des énergies du gap optique et des énergies d'Urbach pour les verres SNB sont regroupées dans le tableau III.8. Le gap optique ne montre pas une sensibilité notable avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde de bismuth. Contrairement à l'énergie du gap optique, l'énergie E_U augmente légèrement lorsque le taux de l'oxyde de bismuth remonte à 5 % mol. Cet effet est attribué à l'augmentation du désordre et à la présence de centre d'absorption ou défauts électroniques dans la matrice du verre [35]. D'autres désordres structuraux tels que la composition, l'hétérogénéité ont la tendance à augmenter l'énergie d'Urbach. Cependant, les valeurs des énergies d'Urbach observées dans les verres SNB sont bien supérieures à celles des verres SWNB, ce qui suggère que ces verres ont un comportement semi-conducteur avec des taux de défauts électroniques élevés.

Tableau III.8 : Valeurs des énergies du gap optique et l'énergie d'Urbach des verres SNB dopés 0.25% mol Er_2O_3 .

Composition	E_{opt}^{ind} (ev)	E_{opt}^{dir} (ev)	E_U (ev)
SNB1	2.79	2.94	0.246
SNB2	2.81	2.94	0.201
SNB5	2.80	2.94	0.314

5. Conclusion

Des nouvelles compositions vitreuses ont été mises en évidence dans les systèmes : ternaire $(90-X)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-XBi}_2\text{O}_3$, et le système quaternaire $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-}(19-X)\text{Na}_2\text{O-XBi}_2\text{O}_3$. Les propriétés thermiques de ces verres ont été étudiées. À partir des mesures de DSC, nous avons déterminé la température de transition vitreuse T_g et la température de début de cristallisation T_x . Le facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g > 100$ °C pour tous les verres élaborés, montre que les verres d'antimoine étudiés dans ce travail sont très stables envers la cristallisation. Les résultats de DSC suggèrent que les verres de SNB et SWNB1 dopés aux ions d'erbium conviennent à des applications potentielles pour l'élaboration des fibres optiques.

Les données tirées de la spectroscopie vibrationnelle de l'infrarouge et Raman, montrent les modifications structurales du réseau covalent induites par l'addition de l'oxyde de bismuth, ainsi que l'oxyde de l'erbium Er_2O_3 , ce qui entraîne des modifications dans les propriétés physiques notamment optiques. Les valeurs de l'énergie de phonon qui est une donnée intéressante, sont 920 cm^{-1} et 700 cm^{-1} pour les verres SWNB et SNB respectivement. Les valeurs du gap optique dans les différents échantillons révèlent que la limite d'absorption dans le domaine UV-Visible des verres d'antimoinite SNB et SWNB est située à $\sim 400\text{ nm}$, ce qui signifie que ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et explique la couleur jaunâtre de ces échantillons.

Bibliographie du chapitre III

- [1] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhaloufi, M. Poulain, *Phys. Chem. Glasses* 64, (2003) 2307-2312.
- [2] M. T. Soltani, Thèse de l'université de Biskra, (2005).
- [3] S.Q. Xu, Z.M. Yang, S.X. Dai, J.H. Yang, *Chin. Phys. Lett.* 20, (2003), 905.
- [4] M. Nalin, M. Poulain, M. Poulain, S. J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* 284, (2001), 110-1116.
- [5] H. Sholze, *Glastech. Ber.* 32, (1959), 81-88.
- [6] X. Feng, S. Tanabe, and T. Hanada, *J. Non-Cryst. Solids* 281, (2001), 48-54.
- [7] H. Hayashi, N. Sugimoto, S. Tanabe, S. Ohara, *J. Appl. Phys.* 99, (2006), 093105-1, 093105-8.
- [8] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, *J of Optical Materials* 36, (2013), 500-504.
- [9] H. Ebdorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 163, (1993), 74-80.
- [10] H. Toratani, H.E. Meissner, T. Izumitani and S.E. Stokowski, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 95-96, (1987), 701-708.
- [11] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S. H. Kim and T. Yoko. *J. Ceramic Society of Japan*, 104, (1996), 1008-1014.
- [12] C. A. Cody, L. Dicarlo, and R. K. Darlington, *J. Inorganic Chemistry*, 18, (1979), 1572-1576 .
- [13] J.F. Bednarik and J.A. Neely, *Glastechn. Ber.* 55 (1982), 126-129.
- [14] F. Miyaji, T. Yoko, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* 126, (1990), 170-172.
- [15] L. Baia, R. Stefan, J. Popp, S. Simon, W. Kiefer, *J. Non-Cryst. Solids* 324, (2003), 109-117.
- [16] V. Dimitrov, Y. Dimitriev, A. Montenero, *J. Non-Cryst. Solids* 180, (1994), 51-57.
- [17] V. C. Veeranna Gowda, *J. Physica B* 426, (2013), 58-64.
- [18] A. Bishay and C. Maghrabi, *Phys. Chem. Glasses*, 10, (1969), 1-11.
- [19] P. J. Miller, C. A. Cody, *J. Spectrochimica Acta*, 38A, (1982), 555-559.
- [20] I. Shaltout, Y. Tang, R. Braunstein, A. M. Abu-Elazm, *J. Phys. Chem. Solids* 56, (1995). 141-150.
- [21] G. Upender, C. P. Vardhani, S. Suresh, A. M. Awasthi, V. Chandra Mouli, *Materials Chemistry and Physics* 121, (2010), 335-341.
- [22] S. Shen, M. Naftaly, A. Jha, *Optics Communications* 205, (2002), 101-105.
- [23] A. J. Martin, W. Brenig, *Phys. Stat. Sol. B* 64, (1974), 163-172.
- [24] V. K. Malinovsky, A. P. Sokolov, *Solid State Communication*, 57, (1986), 757-761.
- [25] J. Schroeder, W. Wu, J. L. Apkarian, M. Lee, L. G. Hwa, C. T. Moynihan, *J. Non-Cryst. Solids* 349, (2004), 88-97.
- [26] E. Duval, S. Etienne, G. Simeoni, A. Mermet, *J. Non-Cryst. Solids* 352, (2006), 4525-4530.
- [27] B. Champagnon, L. Wondraczek, T. Deschamps, *J. Non-Cryst. Solids* 355, (2009), 712-714.
- [28] V. K. Tikhomirov, A. Jha, A. Perakis, E. Sarantopoulou, M. Naftaly, V. Krasteva, R. Li, A. B. Seddon, *J. Non-Cryst. Solids* 256, (1999), 89-94.
- [29] K. Saito and A. J. Ikushima, *Physical Review B* 62, (2000), 8584-8587.
- [30] J. Tauc, *J. Optical Properties of Solids*, Edited by F. Abeles, North-Holland, (1969), 277.
- [31] N. F. Mott, E. A. Davies, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1979).
- [32] D. Holland, M. R. Sahar, M. M. Ahmed, *Mater. Sci. Forum* 67, (1991), 257-262.

- [33] C. Nelson, I. Furukawa, W. B. Nelson, Mater Res Bull 18, (1983), 959-966.
- [34] B.D. Mcswain, N.F. Borrel, S.V. Gongjen, Phys Chem Glasses 4, (1963), 11-21.
- [35] F. Urbach, Phys. Rev. 92, (1953), 1324-1324.
- [36] L. Skuja, K. Kajihara, Y. Ikuta, M. Hirano, H. Hosono; J Non-Cryst Solids 345, (2004), 328-331.
- [37] K. Tanaka, J Non-Cryst Solids 389, (2014), 35-37.
- [38] C.T. Chan, S.G. Louie, J.C. Phillips, Phys. Rev. B, 35, (1987), 2744-2749.
- [39] N. Bacalis, E.N. Economou, M.H. Cohen, Phys. Rev. B 37, (1988), 2714-2717.
- [41] I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Ferid, J, Mater Sci, 46, (2011), 806-812.
- [42] W. Stambouli, H. Elhouichet, M. Ferid, J of Molecular Structure, 1028, (2012), 39-43.

Chapitre IV
Etude spectroscopique de l'ion Er³⁺
dans les verres SWNB et SNB

1. Introduction

Depuis plusieurs années, la recherche d'amélioration en matière de technologie des lasers est en pleine expansion. La technologie a dû évoluer pour répondre aux demandes incessantes dans un vaste champ d'applications en sciences fondamentales, en télécommunications, en médecine, en capteurs pour la mesure et le contrôle industriels. L'objectif de notre travail est de trouver des nouvelles matrices hôtes pour les ions de terres rares, et qui peuvent apporter une réponse spécifique aux spécifications particulières liées à des applications nouvelles.

Ces nouvelles matrices se présentent d'abord sous la forme de verres massifs. Ces derniers présentent des caractéristiques physiques, en particulier optiques, qui sont liées à leur composition chimique. Ils transmettent la lumière dans un domaine spectral limité par les transitions électroniques dans l'Ultra violet et par l'absorption multiphonon dans l'infrarouge. Ils donnent lieu à des applications dites « passives », leur rôle essentiel consistant à véhiculer le signal lumineux. Cependant, l'incorporation de terres rares dans ces matrices hôtes en fait des matériaux actifs, générant des signaux à diverses longueurs d'onde selon la nature de la terre rare, et les conditions d'excitation. Ces matériaux sont donc largement utilisés dans les technologies de pointe. Parmi les lanthanides, l'ion Er^{3+} suscite beaucoup d'intérêt en tant que centre de luminescence dans les cristaux ainsi que dans des verres. On connaît la place importante accordée à l'erbium en raison de sa bande d'émission à $1.53 \mu\text{m}$ [1-7], largement mise à profit pour des applications dans le domaine de la transmission de données optiques.

Le principal attrait des verres d'antimonites (à base de Sb_2O_3) est leur faible énergie de phonon qui aboutit à des rendements quantiques de fluorescence importants pour certaines transitions optiques. Les données présentées ici se limitent aux verres de SWNB et SNB.

La théorie de Judd-Ofelt (J-O), est utilisée ici pour déterminer les propriétés spectroscopiques et la caractérisation de l'environnement local des ions Er^{3+} dans les verres d'oxyde d'antimoine. Les intensités de paramètres de J-O peuvent avoir une influence considérable sur la section efficace d'émission stimulée, déclin de la fluorescence et également sur le rendement quantique du système. Ces trois paramètres sont des facteurs clés pour les applications laser des ions terres rares dans une matrice hôte.

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés de luminescence de l' Er^{3+} dans les verres d'oxyde d'antimoine, SWNB et SNB. Ces verres présentent des caractéristiques différentes de celles des verres de fluorure et des verres silicatés, mais se rapprochent plutôt des verres de tellurite. Nous allons caractériser la bande d'émission à $1.5 \mu\text{m}$ par spectrométrie d'absorption et de fluorescence. La section efficace d'émission a été estimée par les deux méthodes de McCumber et de Fuchtbauer-Ladenburg. L'analyse Judd-Ofelt a été utilisée pour déterminer la durée de vie radiative. Un rendement quantique élevé (90%) est rapporté, illustrant la potentialité de ces matériaux pour les lasers fibrés et les amplificateurs optiques.

2. Etude par spectroscopie d'absorption des verres d'antimoine dopés aux ions d'erbium Er^{3+} : Application de la théorie de Judd-Ofelt.

2.1 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SWNB)

2.1.1 Absorption

Les spectres sont enregistrés en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer UV-VIS-NIR. Cet appareil permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 200 nm (ultraviolet) jusqu'à 3200 nm (proche infrarouge). Les spectres sont enregistrés en transmission ou en absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. On mesure donc la densité optique définie par :

$$DO = A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{IV.1})$$

Avec A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

I : intensité transmise.

I_0 : intensité du faisceau incident.

D'un autre côté, la loi de Beer-Lambert décrit la variation de l'intensité d'un rayonnement électromagnétique traversant un milieu transparent (un verre), donnée par la relation suivante :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (\text{IV.2})$$

Tel que $\alpha(\lambda)$: le coefficient d'absorption en cm^{-1}

Et d : l'épaisseur de l'échantillon.

En combinant les deux équations (IV.1) et (IV.2), on obtient :

$$\alpha(\lambda) = \frac{DO \cdot \ln 10}{d} = \frac{2.303 \cdot DO}{d} \quad (\text{IV.3})$$

La section efficace d'absorption σ_a à la longueur d'onde λ d'une transition entre les niveaux d'une terre rare est le coefficient de proportionnalité entre le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et le nombre d'ions dopants par unité de volume N (cm^3), donnée par la relation suivante :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (\text{IV.4})$$

Le nombre d'ions dopants N par cm^3 , peut s'exprimer par la relation (IV.5) :

$$N(\text{ions}/\text{cm}^3) = \frac{b \cdot N_A \cdot \rho \cdot x}{M_{\text{verre}}} \quad (\text{IV.5})$$

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

N_A : Le nombre d'Avogadro ($6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

ρ : La densité du verre

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

M_{verre} : La masse molaire du verre.

La figure IV.1 reproduit les spectres d'absorption réalisés à la température ambiante du verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-}19\text{Na}_2\text{O}\text{-}1\text{Bi}_2\text{O}_3$ (SWNB) dopé avec 0.25 et 0.5 %mol Er_2O_3 (2500 ppm et 5000 ppm). Le spectre d'absorption se compose de sept multiplets (manifolds) attribuées aux transitions internes de la configuration $4f^{11}$ de l'ion Er^{3+} à 1530, 976, 798, 654, 544, 522, et 490 nm, et correspondant aux absorptions de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers les états excités $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, et $^4F_{7/2}$, respectivement. Le changement des bandes et l'augmentation conséquente de leur intensité avec la teneur en Er_2O_3 sont clairement observés dans la figure IV.1. La bande $^4I_{13/2}$ montre qu'il y a une structure de double pic, c'est-à-dire un recouvrement de deux pics aux alentours de 1530 nm, dû aux contributions dipolaire magnétique et dipolaire électrique [4]. Si la limite de transparence dans le visible est donnée par la longueur d'onde correspond à la demi-hauteur de la transmission [8], pour un échantillon d'épaisseur 2 mm, alors la limite de transparence de notre verre SWNB est ~ 416 nm. Cela signifie que les verres SWNB sont transparents dans le visible. En utilisant la même définition pour la coupure dans l'infrarouge, on obtient une valeur de 5.5 μm (50% de transmission d'un échantillon de 2 mm d'épaisseur).

De point de vue de la forme, les spectres d'absorption ne diffèrent pas beaucoup lorsqu'on change la concentration de l'erbium ou même lorsqu'on change la matrice hôte. Ce résultat est dû à l'effet d'écran des électrons des couches externes remplies $5s^2$ et $5p^6$ sur ceux de la couche interne $4f^N$ qui deviennent ainsi peu sensibles à l'environnement cristallin [9,10]. Nous remarquons que les raies sont larges ce qui résulte des variations de l'environnement des ions Er^{3+} dans la matrice vitreuse.

Les multiplets, les barycentres de longueur d'onde $\bar{\lambda}$, les barycentres de l'énergie \bar{E} et les intégrales des sections efficaces $\int \sigma(\lambda) d\lambda$, sont rassemblés dans le tableau IV.1. Les valeurs tabulées ici seront des valeurs d'entrée nécessaires pour l'analyse Judd-Ofelt.

2.1.2 Analyse de Judd-Ofelt

- **Calcul des paramètres de Judd-Ofelt**

La théorie de Judd-Ofelt [11,12], est applicable sur nos matrices, c'est à dire dans les verres d'antimonites. Nous l'utiliserons donc pour l'analyse de nos résultats expérimentaux.

La force d'oscillateur mesurée S_{meas} pour une transition dipolaire électrique de chaque multiplet a été déterminée à l'aide de l'expression suivante :

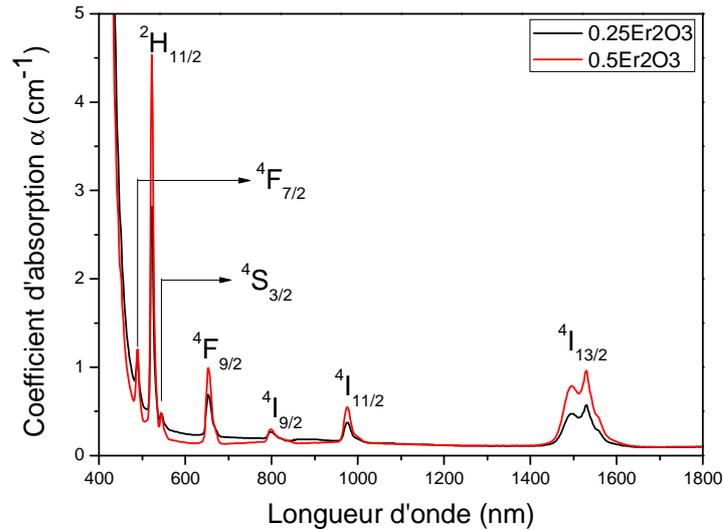


Figure IV.1. Spectres d'absorption des verres SWNB : Er^{3+} .

Tableau IV.1. Les paramètres d'absorptions des verres SWNB : Er^{3+} .

Multiplet	0.25 %mol Er_2O_3			0.5 %mol Er_2O_3		
	$\bar{\lambda}$ (nm)	\bar{E} (cm^{-1})	$\int \sigma(\lambda)d\lambda$ ($\text{cm}^2\text{-nm}$)	$\bar{\lambda}$ (nm)	\bar{E} (cm^{-1})	$\int \sigma(\lambda)d\lambda$ ($\text{cm}^2\text{-nm}$)
$^4\text{I}_{13/2}$	1520	6578	50.14	1521	6574	51.60
$^4\text{I}_{11/2}$	988	10121	09.19	984	10162	11.62
$^4\text{I}_{9/2}$	807	12391	04.30	812	12315	07.13
$^4\text{F}_{9/2}$	659	15174	11.71	657	15220	13.66
$^4\text{S}_{3/2}$	551	18148	02.86	549	18214	02.28
$^2\text{H}_{11/2}$	524	19083	31.13	523	19120	35.12
$^4\text{F}_{7/2}$	492	20325	08.32	488	20491	07.27

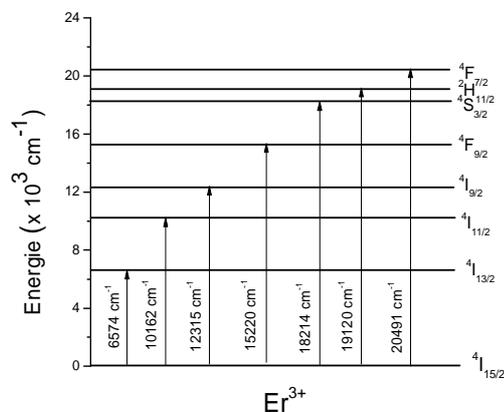


Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} (0.5 % mol) dans la matrice SWNB1.

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\lambda e^2} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \int \sigma(\lambda) d\lambda \quad (IV.6)$$

h : Constante de Planck

c : Vitesse de la lumière dans le vide (3×10^{10} cm.s⁻¹)

e : Charge de l'électron (4.8×10^{-10} c. g. s)

n : Indice de réfraction de la matrice SWNB (1.88)

$J(J')$: Moment orbital du niveau fondamental (excité)

$\int \sigma(\lambda) d\lambda$: L'aire intégrée des bandes d'absorption (cm²-nm)

Le facteur entre crochet représente le facteur de correction du champ cristallin.

La théorie Judd-Ofelt fournit une expression théorique de la force d'oscillateur, donnée par :

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J || U^{(t)} || (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (IV.7)$$

Où Ω_t sont les paramètres phénoménologiques Judd-Ofelt et les termes entre parenthèses sont les éléments de matrice réduits $U^{(t)}$ dans le couplage intermédiaire, caractérisent de façon intrinsèque la transition considérée, indépendamment de toute action du champ des ligands.

L'analyse Judd-Ofelt minimise le carré de la différence entre S_{meas} et S_{calc} , en ajustant entre l'absorption expérimentale (l'équation IV.6) et celle théorique (équation IV.7) par la méthode des moindres carrés pour la résolution d'un système de n équations à 3 inconnues. Un programme de calcul écrit en langage BASIC est utilisé [13]. Il permet d'ajuster les forces d'oscillateurs théoriques données par la théorie de J-O à celles déterminées expérimentalement. Les résultats obtenus des forces d'oscillateurs et paramètres Ω_t des verres SWNB sont rassemblés dans les tableaux IV.1 et IV.2. La qualité de l'ajustement est déterminée à partir de l'écart RMS, et les valeurs obtenues sont également répertoriées dans le tableau IV.2.

A partir de ces valeurs, les paramètres Judd-Ofelt des verres SWNB dopés Er_2O_3 montrent la tendance $\Omega_2 > \Omega_4 \approx \Omega_6$. Si nous comparons ces résultats à ceux signalés précédemment dans les verres à base d'antimoine [14], ces valeurs apparaissent larges. Ω_2 augmente avec l'augmentation de la concentration en ions Er^{3+} , ce qui suggère un désordre structural à courte distance. En général, Ω_2 augmente avec l'asymétrie de l'environnement local de l'ion Er^{3+} et le degré de covalence des liaisons lanthanides-ligands, alors que Ω_6 diminue avec le degré de covalence [15,16]. Plus cet environnement est de basse symétrie et plus les liaisons ion-ligands sont covalentes, plus la valeur de Ω_2 est grande [17].

Le traitement J-O qui est basé sur les transitions dipolaires électriques conduit à des très grandes valeurs de Ω_6 dans ces verres SWNB: Er^{3+} par comparaison à d'autres verres d'oxydes d'antimoine [14]. La grande valeur Ω_6 est probablement due à la faible basicité optique du verre sans ions d'oxygène non pontants, qui était formée par l'incorporation des ions alcalins [18]. La plupart des éléments polarisables dans ces verres sont les paires libres d'électrons S^2 des cations Sb^{3+} et Bi^{3+} . La structure locale autour Er^{3+} dans ces verres contient probablement plusieurs paires libres que les verres de WO_3 . La plus grande rigidité de la liaison métal-ligand peut également être considérée.

Tableau IV.1: Les forces d'oscillateurs de transitions dans les verres SWNB: Er^{3+} .

Transition de $^4\text{I}_{15/2}$ à	0.25 mol% Er_2O_3			0.5 mol% Er_2O_3		
	$\bar{\lambda}$ (nm)	S_{meas} (10^{-20} cm^2)	S_{calc} (10^{-20} cm^2)	$\bar{\lambda}$ (nm)	S_{meas} (10^{-20} cm^2)	S_{calc} (10^{-20} cm^2)
$^4\text{I}_{13/2}$	1520	3.035	3.055	1521	3.122	3.109
$^4\text{I}_{11/2}$	988	0.856	0.941	984	1.086	0.965
$^4\text{I}_{9/2}$	807	0.490	0.782	812	0.808	0.884
$^4\text{F}_{9/2}$	659	1.635	1.706	657	1.913	1.893
$^4\text{S}_{3/2}$	551	0.477	0.425	549	0.382	0.424
$^2\text{H}_{11/2}$	524	5.468	5.416	523	6.180	6.173
$^4\text{F}_{7/2}$	492	1.557	1.428	488	1.371	1.478

Tableau IV.2 : Concentrations des ions Er^{3+} , paramètres de J-O, et RMS déviations.

Er_2O_3 conc. (%mol)	No ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)	RMS ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)	
0.25	0.64	6.46 ± 0.30	1.53 ± 0.35	1.92 ± 0.11	0.17	Ce travail
0.5	1.23	7.32 ± 0.16	1.88 ± 0.18	1.91 ± 0.06	0.09	Ce travail
SNZE 0.5		4.46	1.21	0.71		[14]

- **Calcul des paramètres radiatifs : probabilités des émissions spontanées, temps de vie radiatifs et rapports de branchement**

Certaines propriétés radiatives importantes peuvent être calculées en utilisant les valeurs de paramètres d'intensité de Judd-Ofelt. La probabilité totale de transition spontanée est donnée par la relation suivante :

$$A_{rad}(J';J) = A_{ed} + A_{md} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\bar{\lambda}^3} \times \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (IV.8)$$

Où A_{ed} et A_{md} sont les probabilités d'émissions spontanées dipolaires électriques et magnétiques respectivement. Les forces d'oscillateurs dipolaires électriques S_{ed} sont calculées en utilisant l'équation (IV.7), elles présentent la dépendance aux matrices hôtes avec les paramètres Ω_t . La force d'oscillateur dipolaire magnétique S_{md} calculée par l'expression suivante :

$$S_{md} = \frac{h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} |\langle (S, L)J || L + 2S || (S', L')J' \rangle|^2 \quad (IV.9)$$

Tous les outils ont été développés jusqu'à présent, et il est maintenant une simple question de trouver les temps de vie radiatifs τ_{rad} et les rapports de branchements β .

$$\tau_r = \sum_J A(J';J) \quad (IV.10)$$

$$\beta_{J'J} = \frac{A(J';J)}{\sum_J A(J';J)} \quad (IV.11)$$

Les valeurs des paramètres d'intensités Ω_t nous ont permis de déduire plusieurs paramètres spectroscopiques relatifs aux transitions d'émission. Dans les tableaux IV.3 et IV.4, nous donnons les résultats de la probabilité d'émission spontanée, la durée de vie des niveaux émetteurs et les rapports de branchement.

Les valeurs de probabilité d'émission spontanée de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ estimées à 339.06 s^{-1} et 343.27 s^{-1} pour le verre SWNB dopé 0.25 et 0.5 %mol respectivement, elles permettent de prévoir une émission infrarouge efficace à $1.53 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles présentées dans d'autres matériaux d'oxydes ($A = 409.92 \text{ s}^{-1}$) [19], ($A = 344.9 \text{ s}^{-1}$) [20]. Nous remarquons aussi que les rapports de branchement des transitions ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ sont respectivement 0.89 et 0.92, indiquant que la luminescence dans le visible est dominée par les émissions rouge et verte correspondantes, et permet de prévoir peut être un processus efficace d'up-conversion dans le visible donnant ces mêmes émissions. Une illustration de cette prévision sera donnée dans la troisième partie de ce chapitre, plus précisément pour la partie de caractérisation spectroscopique d'émission par up-conversion.

Tableau IV.3 : Les paramètres radiatifs de verre SWNB dopé 0.25 % mol Er^{3+} .

Transition	Longueur d'onde (nm)	A_{ED} (s^{-1})	A_{MD} (s^{-1})	β	τ_r (ms)
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1545.8	273.498	65.562	1.0000	2.9493
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	998.8	364.664	0.000	0.8632	2.3671
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2822.5	43.958	13.833	0.1368	
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	814.2	16.323	0.000	0.1108	6.7887
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1720.3	126.790	0.000	0.8607	
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	4405.3	1.986	2.205	0.0284	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	663.8	2701.500	0.000	0.8914	0.3300
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1163.3	128.550	0.000	0.0424	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1979.0	175.453	11.580	0.0617	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3593.2	8.879	4.560	0.0044	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	554.4	2885.232	0.000	0.9277	0.3215
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	864.3	0.000	0.000	0.0000	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1245.8	88.816	0.000	0.0286	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1737.3	134.489	0.000	0.0432	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3362.5	1.556	0.000	0.0005	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	527.0	14273.323	0.000	0.9460	0.0663
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	799.7	259.461	110.819	0.0245	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1115.8	142.653	14.662	0.0104	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1494.3	230.383	1.142	0.0153	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	2558.2	54.957	0.264	0.0037	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	10695.2	0.102	0.000	0.0000	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	494.7	6828.264	0.000	0.8117	0.1189
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	727.4	776.501	0.000	0.0923	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	980.0	442.187	0.000	0.0526	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1260.4	310.014	20.976	0.0393	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	1941.4	12.641	19.465	0.0038	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	4593.5	0.056	0.000	0.0000	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	8051.5	1.762	0.000	0.0002	

Tableau IV.4 : Les paramètres radiatifs de verre SWNB dopé 0.5 % mol Er^{3+} .

Transition	Longueur d'onde (nm)	$A_{ED} (\text{s}^{-1})$	$A_{MD} (\text{s}^{-1})$	β	τ_r (ms)
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1546.8	277.830	65.441	1.0000	2.9132
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	994.7	378.306	0.000	0.8601	2.2735
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	2787.1	47.178	14.367	0.1399	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	819.3	16.001	0.000	0.1127	7.0409
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1741.9	122.332	0.000	0.8613	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	4644.7	1.814	1.881	0.0260	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	661.8	3023.790	0.000	0.8943	0.2958
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1156.6	149.405	0.000	0.0442	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1977.1	179.635	11.614	0.0566	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	3442.3	11.369	5.186	0.0049	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	552.3	2913.113	0.000	0.9230	0.3168
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	859.1	0.000	0.000	0.0000	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1241.9	90.429	0.000	0.0287	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1695.2	151.087	0.000	0.0479	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	3340.0	1.589	0.000	0.0005	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	526.0	16362.809	0.000	0.9471	0.0579
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	797.1	293.310	111.912	0.0235	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1116.3	164.368	14.642	0.0104	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1469.5	266.677	1.201	0.0155	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	2564.1	61.898	0.262	0.0036	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	11037.5	0.113	0.000	0.0000	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	490.6	7241.883	0.000	0.7900	0.1091
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	718.5	989.742	0.000	0.1080	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	968.1	519.434	0.000	0.0567	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1223.1	353.887	22.955	0.0411	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	1897.2	15.441	20.857	0.0040	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	4391.7	0.078	0.000	0.0000	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	7293.9	2.534	0.000	0.0003	

2.2 Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SNB)

Les transitions optiques à l'intérieur des états 4f des ions de terres rares ne sont que faiblement dépendantes du champ cristallin environnant. Cette faible dépendance de propriétés spectrales peut s'observer en fonction de la composition du verre. En appliquant une analyse Judd-Ofelt, la composition de verre peut être systématiquement corrélée avec les propriétés spectrales, les paramètres de Judd-Ofelt. On peut également évaluer les possibilités d'un amplificateur optique. Nous montrons qu'une adaptation des propriétés spectroscopiques par la composition de verre est possible et nous identifions les éléments clés qui influencent sélectivement la performance de l'amplificateur.

Ce paragraphe est consacré à l'étude spectroscopique des verres SNB dopés aux ions Er^{3+} , pour incidemment conclure que les verres SNB sont des matériaux prometteurs pour les nouveaux amplificateurs (EDFA) dans les futurs systèmes DWDM.

2.2.1 Mesure d'absorption

L'étude de l'absorption optique des verres d'antimoine contenant l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et dopés aux ions erbium met en évidence les transitions électroniques d'absorption dans le domaine de transparence du matériau. Le champ cristallin entourant la terre rare Er^{3+} peut être ajusté en modifiant la composition du verre. Il faut pour cela connaître la relation entre le champ cristallin et les caractéristiques optiques des niveaux concernés, en particulier les probabilités de transition radiative et de désexcitation non radiative, qui déterminent la largeur spectrale et le rendement quantique des transitions. Dans cet esprit, nous avons donc balayé une petite portion du diagramme de phases ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$. Dans la figure IV.2, nous avons tracé les spectres d'absorption typiques des nouveaux verres $(90\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-XBi}_2\text{O}_3$ (SNB) dopés 0.25 % mol Er_2O_3 , avec ($X = 1, 2,$ et 5% mol Bi_2O_3).

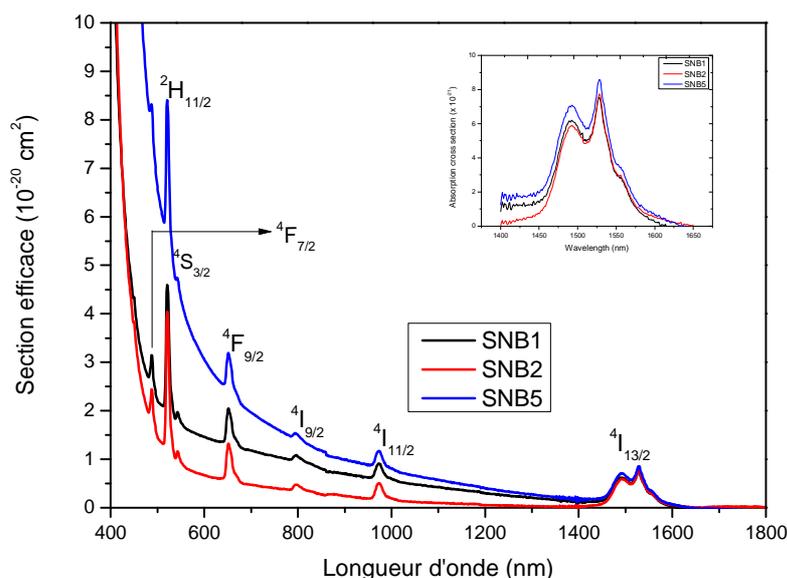


Figure IV.2. Spectres d'absorption des verres SNB dopés 0.25 % mol Er^{3+} .

Aucune différence notable est observée entre les spectres, seules les bandes d'absorption correspondantes à la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ se varient très légèrement, ce que montre l'inset de la figure IV.2. Les bandes observées dans les spectres d'absorption sont attribuées aux transitions correspondantes des niveaux excités de l'ion Er^{3+} .

2.2.2 Analyse Judd-Ofelt

- **Calcul des paramètres de J-O**

Les calculs de J-O nous permettent à partir des spectres d'absorption illustrés dans la figure IV.2, de déterminer les paramètres phénoménologiques Ω_t , les forces d'oscillateurs de transitions et le facteur de qualité spectroscopique. La même procédure a été utilisée que celle utilisée pour les verres SWNB. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau IV.5. Les valeurs calculées et les valeurs mesurées des forces d'oscillateurs pour chaque transition, sont en bon accord, ce qui valide l'analyse J-O. Dans les verres SNB, les paramètres Ω_t manifestent une variation qui traduit une sensibilité aux changements de l'environnement des ions Er^{3+} . Bien que la présence des ions Bi^{3+} puisse à elle seule provoquer un changement notable dans les valeurs des paramètres de Ω_t , ces changements indiquent d'abord que la présence de Bi^{3+} perturbe l'environnement autour de l'ion Er^{3+} .

L'addition de Bi_2O_3 a un effet sensible sur les paramètres de J-O. Les valeurs de Ω_2 montrent un maximum à $X = 2$ %mol Bi_2O_3 , Ω_6 aussi augmente, par contre Ω_4 diminue. Par comparaison, les valeurs de Ω_t pour les verres SNB1 et SNB5 sont presque inchangées. La variation des paramètres de J-O avec l'ajout de Bi_2O_3 est une indication de la modification locale de la structure de la matrice hôte. On comprend assez bien que les verres SNB aient un changement structural avec l'addition de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , présenté dans le chapitre III. Les ions d'oxygène non-pontants (NBO) dûs aux liaisons cassées dans le réseau vitreux de Sb_2O_3 avec l'incorporation de l'alcalin Na_2O , sont consommés pour former les ions d'oxygène pontants à travers les liaisons Sb-O-Bi. La variation dans le nombre des ions NBO, change la symétrie locale des ions Er^{3+} dans le verre SNB2. Les grandes valeurs de Ω_6 sont probablement liées à la faible basicité optique de verre, sans oxygènes non-pontants (NBO) [21,22]. Ainsi, la valeur 2 de Ω_6 dans le verre SNB2, peut s'expliquer par le concept de la basicité optique.

Les grandes valeurs de Ω_6 par rapport aux autres verres [14], peuvent aussi traduire un comportement ionique des liaisons Er-O. Suivant cette approche, les électrons d'oxygène sont moins disponibles dans ce système, ce qui est due à la faible charge négative des ions oxygène causée par les polarisabilités élevées des ions Sb^{3+} et Bi^{3+} . La comparaison des résultats obtenus dans ce système SNB avec ceux du système SWNB, révèle une forte corrélation entre les paramètres J-O et la composition chimique des verres. En conséquence, l'incorporation de Bi_2O_3 dans les verres d'antimoine peut être avantageuse pour améliorer la basicité locale des ions Er^{3+} avec la diminution du nombre d'ions non-pontants d'oxygène.

Tableau IV.5 : Les forces d'oscillateurs de transitions, concentration de Er³⁺, les paramètres de J-O et le RMS des verres SNB dopés 0.25 %mol Er³⁺.

Transition de ⁴ I _{15/2} vers	SNB1			SNB2			SNB5		
	$\bar{\lambda}$ (nm)	S_{meas} (10 ⁻²⁰ cm ²)	S_{calc} (10 ⁻²⁰ cm ²)	$\bar{\lambda}$ (nm)	S_{meas} (10 ⁻²⁰ cm ²)	S_{calc} (10 ⁻²⁰ cm ²)	$\bar{\lambda}$ (nm)	S_{meas} (10 ⁻²⁰ cm ²)	S_{calc} (10 ⁻²⁰ cm ²)
⁴ I _{13/2}	1510	2.538	2.453	1520	3.152	3.104	1510	2.473	2.414
⁴ I _{11/2}	979	0.629	0.728	979	0.812	0.946	980	0.687	0.729
⁴ I _{9/2}	804	0.432	0.513	803	0.611	0.612	806	0.518	0.521
⁴ F _{9/2}	659	1.464	1.463	655	1.336	1.349	662	1.302	1.285
⁴ S _{3/2}	548	0.290	0.340	546	0.417	0.450	545	0.310	0.340
² H _{11/2}	525	3.742	3.727	524	4.076	4.072	525	3.636	3.635
⁴ F _{7/2}	491	1.057	1.171	492	1.384	1.388	491	1.011	1.122
Concentration N _O (x 10 ²⁰ cm ⁻³)	0.550			0.552			0.545		
Paramètres J-O Ω_t (x 10 ⁻²⁰ cm ²)	$\Omega_2 = 4.21 \pm 0.17$ $\Omega_4 = 1.40 \pm 0.20$ $\Omega_6 = 1.54 \pm 0.06$ $\Omega_4/\Omega_6 = 0.90$			$\Omega_2 = 5.00 \pm 0.12$ $\Omega_4 = 0.76 \pm 0.14$ $\Omega_6 = \mathbf{2.03 \pm 0.05}$ $\Omega_4/\Omega_6 = \mathbf{0.37}$			$\Omega_2 = 4.28 \pm 0.12$ $\Omega_4 = 1.07 \pm 0.13$ $\Omega_6 = 1.54 \pm 0.04$ $\Omega_4/\Omega_6 = 0.69$		
RMS(x10 ⁻²⁰ cm ²)	0.09			0.07			0.06		

En général, la probabilité de transition A pour la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ donnée par l'équation (IV.8), est en fonction des forces d'oscillateurs S dipolaire électrique (DE) et dipolaire magnétique (DM). La transition dipolaire magnétique (DM) est indépendante du champ de ligand [11,12]. Le facteur important qui influence les propriétés d'émission est la partie de transition dipolaire électrique (DE). La force d'oscillateur dipolaire électrique S^{DE} est donnée par les paramètres J-O et les éléments de la matrice réduits [23] :

$$S^{\text{DE}} [{}^4\text{I}_{13/2}; {}^4\text{I}_{15/2}] = 0.019 \times \Omega_2 + 0.118 \times \Omega_4 + 1.462 \times \Omega_6 \quad (\text{IV.12})$$

Selon l'équation (IV.12), Ω_6 joue un rôle prédominant pour les propriétés radiatives de la bande 1.5 μm , par rapport aux autres paramètres J-O. Ainsi, afin d'accroître la bande du spectre d'émission qui varie avec la structure locale, l'augmentation de Ω_6 serait efficace parce que la transition (DE) contribue à élargir la bande 1.5 μm . la valeur forte de Ω_6 contribue à élargir la bande d'émission C, ce que nous allons discuter dans la partie B de ce chapitre.

Le facteur de qualité spectroscopique $\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$ proposé pour la première fois par Kaminiskii [24], est important pour prédire le comportement de différentes transitions lasers dans une matrice donnée. Les valeurs de χ pour les ions Er^{3+} dans différentes matrices hôtes sont comprises entre 0.126 et 3.372 [25]. En se basant sur la théorie de Jacobs et Weber [26], l'intensité de l'émission de l'erbium peut être caractérisée uniquement par les paramètres phénoménologiques d'intensité Ω_4 et Ω_6 . Plus ce facteur est faible plus l'émission laser de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ est intense. Dans nos verres, χ varie de 0.37 jusqu'à 0.98. Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées dans d'autres matériaux [27]. En particulier, la valeur de χ trouvée pour le verre SNB2 ($\Omega_4/\Omega_6 = 0.37$) est de même ordre de grandeur que celles trouvées pour le YAG monocristallin dopé Er^{3+} ($\chi = 0.32$) [28,29] et les verres phosphate co-dopés $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ ($\chi = 0.31$) [30]. On voit ainsi que ces matériaux constituent des candidats pour l'émission stimulée.

Il faut noter que la présence de bismuth Bi_2O_3 dans nos verres réduit le facteur χ , indiquant son rôle important dans la dynamique de fluorescence pour les systèmes SNB et SWNB. Nous avons comparé les paramètres Ω_t obtenus dans les systèmes SNB et SWNB avec ceux trouvés dans d'autres matériaux [30-33], qui sont illustrés dans les figures IV.3 et IV.4.

Il est connu que Ω_2 est affecté par la symétrie locale des ligands entourant la terre rare et les liaisons de covalence. La covalence des liaisons chimiques entre les ions Er^{3+} et les ligands varie avec la composition. Par conséquent, la tendance inverse de Ω_6 en fonction de la composition chimique peut être compris dans le terme des différences dans les liaisons covalences dans nos verres, en particulier dans le verre SNB2. Le facteur important dominant la section efficace d'émission et son largeur FWHM est le paramètre Ω_6 des ions Er^{3+} , aussi bien que l'indice de réfraction [31,34]. Nous signalons aussi une forte corrélation entre Ω_6 et les liaisons ioniques de Er-ligand dans le verre SNB2. Ce que signifie qu'il est très important de rechercher des verres donnant des champs de ligand ioniques, qui aboutiraient à de grandes valeurs de Ω_6 [31].

Nous pouvons également souligner que dans le cas des verres SNB, il y a une corrélation claire entre la composition du verre et certaines quantités spectroscopiques. Donc, il est évident que la composition optimale de verre pour une application spécifique nécessite une exploration de l'espace des paramètres multidimensionnels.

 Tableau IV.6 : Les paramètres radiatifs de verre SNB1 dopé 0.25 % mol Er^{3+} .

Transition	Longueur d'onde (nm)	A_{ED} (s^{-1})	A_{MD} (s^{-1})	β	τ_r (ms)
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1535.4	246.249	72.391	1.0000	3.1383
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	989.6	318.634	0.000	0.8507	2.6697
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	2784.0	40.341	15.596	0.1493	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	811.2	14.555	0.000	0.1115	7.6605
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1719.7	112.052	0.000	0.8584	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	4498.4	1.694	2.240	0.0301	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	663.8	2543.656	0.000	0.9002	0.3539
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1169.3	116.963	0.000	0.0414	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	2016.1	142.197	11.849	0.0545	
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	3653.6	6.163	4.693	0.0038	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	551.3	2586.506	0.000	0.6703	0.2591
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	860.1	1066.452	0.000	0.2764	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1244.7	79.001	0.000	0.0205	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1720.9	125.365	0.000	0.0325	
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	3253.1	1.517	0.000	0.0004	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	528.0	10729.226	0.000	0.9406	0.0877
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	804.8	214.844	117.612	0.0291	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	1132.1	117.319	15.188	0.0116	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1512.9	172.500	1.191	0.0152	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	2582.0	38.555	0.278	0.0034	
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	12515.6	0.064	0.000	0.0000	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	493.7	6192.120	0.000	0.8026	0.1296
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	727.6	780.849	0.000	0.1012	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	985.0	412.270	0.000	0.0534	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	1261.2	273.068	22.652	0.0383	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	1926.0	10.894	21.566	0.0042	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	4721.4	0.051	0.000	0.0000	
$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	7581.5	1.691	0.000	0.0002	

Tableau IV.7 : Les paramètres radiatifs de verre SNB2 dopé 0.25 % mol Er^{3+} .

Transition	Longueur d'onde (nm)	A_{ED} (s^{-1})	A_{MD} (s^{-1})	β	τ_r (ms)
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1545.8	299.610	69.837	1.0000	2.7068
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	989.6	406.370	0.000	0.8601	2.1165
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2750.3	50.180	15.926	0.1399	
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	810.1	18.957	0.000	0.1104	5.8222
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1702.1	148.724	0.000	0.8659	
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	4466.3	1.823	2.253	0.0237	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	659.7	2345.561	0.000	0.8802	0.3752
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1150.9	102.485	0.000	0.0385	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1979.0	191.696	12.335	0.0766	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3553.7	7.811	5.021	0.0048	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	549.3	3392.926	0.000	0.9316	0.2746
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	852.0	0.000	0.000	0.0000	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1234.4	102.011	0.000	0.0280	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1705.9	145.339	0.000	0.0399	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3280.8	1.907	0.000	0.0005	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	527.0	11571.012	0.000	0.9427	0.0815
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	799.7	219.265	118.044	0.0275	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1127.5	104.403	15.136	0.0097	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1508.3	202.796	1.183	0.0166	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	2620.5	42.518	0.261	0.0035	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	13020.8	0.032	0.000	0.0000	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	494.7	7158.195	0.000	0.8644	0.1208
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	727.4	417.196	0.000	0.0504	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	989.0	340.691	0.000	0.0411	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1270.3	312.199	21.824	0.0403	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	1977.1	9.497	19.631	0.0035	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	4975.1	0.024	0.000	0.0000	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	8051.5	1.728	0.000	0.0002	

Tableau IV.8 : Les paramètres radiatifs de verre SNB5 dopé 0.25 % mol Er^{3+} .

Transition	Longueur d'onde (nm)	A_{ED} (s^{-1})	A_{MD} (s^{-1})	β	τ_r (ms)
${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	1535.4	307.553	88.026	1.0000	2.5279
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	990.6	403.882	0.000	0.8555	2.1182
${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	2791.7	49.402	18.807	0.1445	
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	813.2	18.320	0.000	0.1129	6.1607
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1728.9	139.414	0.000	0.8589	
${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	4541.3	1.936	2.647	0.0282	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	666.8	2798.980	0.000	0.8956	0.3200
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	1178.8	125.198	0.000	0.0401	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	2040.4	174.055	13.901	0.0601	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	3705.1	7.579	5.472	0.0042	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	548.3	3334.796	0.000	0.6684	0.2004
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	852.8	1387.691	0.000	0.2781	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1227.9	103.150	0.000	0.0207	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1682.9	161.223	0.000	0.0323	
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	3083.6	2.254	0.000	0.0005	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	528.0	13285.501	0.000	0.9417	0.0709
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	804.8	253.250	143.014	0.0281	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	1130.8	133.286	18.531	0.0108	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1505.8	220.617	1.468	0.0157	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	2536.8	52.110	0.356	0.0037	
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	14306.2	0.042	0.000	0.0000	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	493.7	7529.366	0.000	0.8231	0.1093
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	727.6	758.316	0.000	0.0829	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	984.1	450.945	0.000	0.0493	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	1256.3	338.087	27.869	0.0400	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	1900.8	13.150	27.284	0.0044	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$	4955.4	0.043	0.000	0.0000	
${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$	7581.5	2.150	0.000	0.0002	

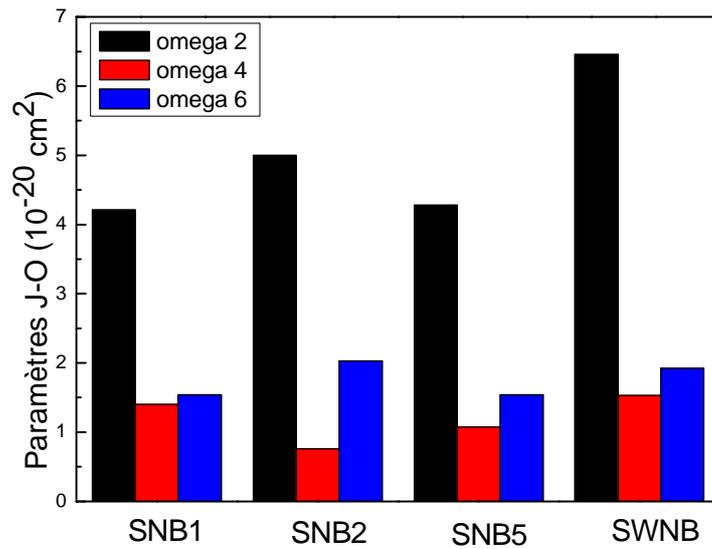


Figure IV. 3. Les paramètres Ω_t des ions Er^{3+} dans nos verres.

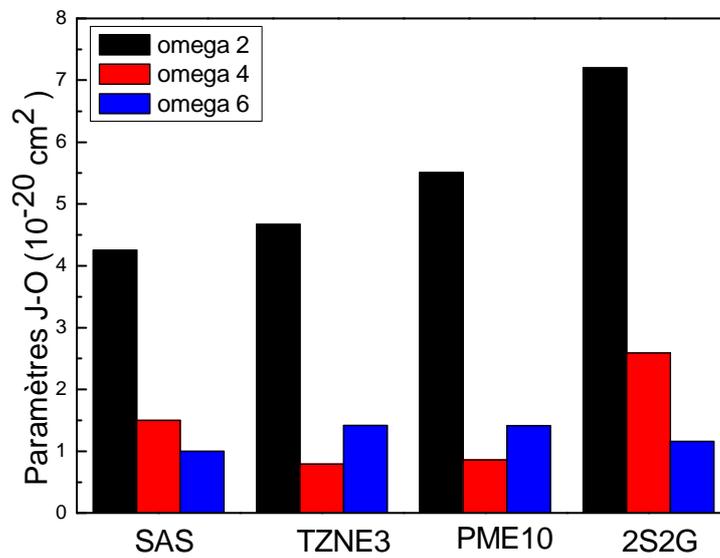


Figure IV.4. Les paramètres Ω_t des ions Er^{3+} dans d'autres matériaux.

3. Spectroscopie d'émission et la dynamique de fluorescence des systèmes vitreux dopés aux ions Er^{3+}

3.1 Spectroscopie d'émission des verres SWNB

3.1.1 Mesure de luminescence et calcul de sections efficaces d'émission

Les spectres d'émission de l'ion Er^{3+} ont été obtenus à la température ambiante dans le proche-infrarouge (PIR), entre 1400 et 1700 nm et par excitation du matériau à 980 nm avec un laser Ti-Saphire. La Figure IV.5 représente les spectres de photoluminescence (PL) dans le domaine PIR de l'ion erbium dans le verre SWNB. La bande de PL est attribuée à la transition interne ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dans la configuration 4F^{11} .

La figure IV.6 illustre les sections efficaces d'absorption et d'émission pour le verre SWNB dopé 0.5 % mol Er_2O_3 . Des résultats très similaires ont été obtenus pour l'échantillon dopé 0.25 % mol Er_2O_3 . La section efficace d'émission stimulée peut être obtenue à partir d'un spectre de PL en utilisant la formule de Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) [35], et à partir du spectre de la section efficace d'absorption à l'aide de la théorie de Mc-Cumber [36,37]. La formule F-L permet de calculer la section efficace d'émission σ_{em} à partir du spectre de PL mesurée ($I(\lambda)$) :

$$\sigma_{em} = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (\text{IV.13})$$

Où $I(\lambda)$: est l'intensité du spectre d'émission, τ_{rad} est la durée de vie radiative fournie par le modèle de Judd-Ofelt, β est le rapport de branchement, et n est l'indice de réfraction.

Avant d'utiliser cette formule (IV.13), l'intensité du spectre d'émission réelle mesurée doit être corrigée en tenant compte la réponse du système. De cette manière, il est possible de tenir compte de la réponse de signal de l'appareil expérimental, en fonction de la longueur d'onde. Avec la fonction de correction $h(\lambda)$, nous pouvons écrire :

$$L_{meas} = h(\lambda) L_{real} \quad (\text{IV.14})$$

Où L_{meas} est le spectre de luminescence mesurée, et L_{real} est la luminescence réelle (corrigée).

La théorie de réciprocité entre la section efficace d'émission et celle d'absorption donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{MC}(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp \left[\frac{(E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda})}{k_B T} \right] \quad (\text{IV.15})$$

Dans laquelle Z_l et Z_u sont des fonctions de partition des niveaux inférieur et supérieur, respectivement. Les constantes utilisées ici sont : $hc = 1 \times 10^7 \text{ nm cm}^{-1}$, et $kT = 208 \text{ cm}^{-1}$ à la température ambiante.

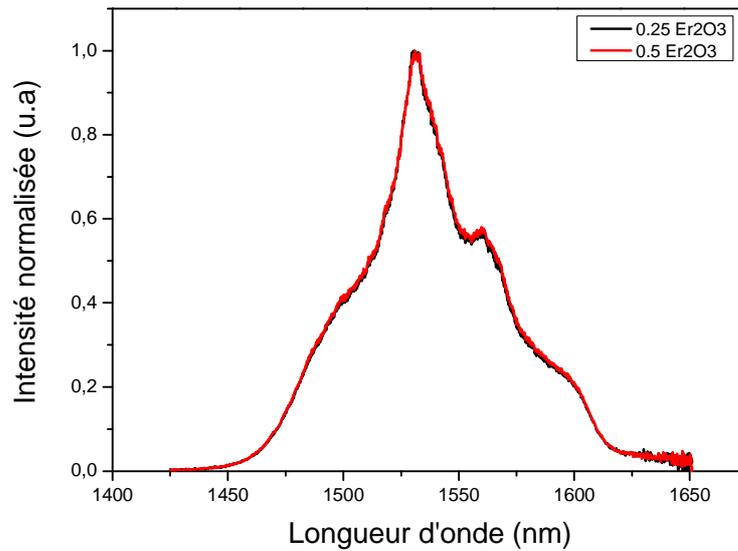


Figure IV.5. Spectres de fluorescence de verre SWNB dopé 0.25 et 0.5 % mol Er^{3+} .

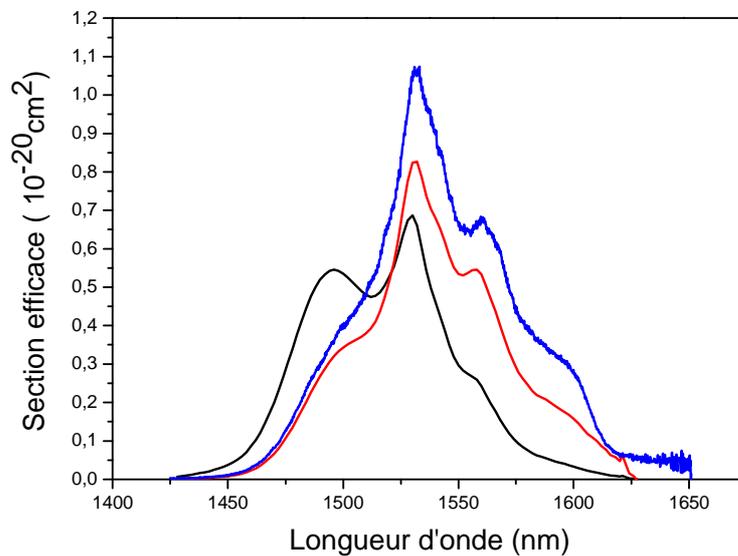


Figure IV.6. Sections efficaces : d'absorption de la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (courbe noire), d'émission par Mc-C (courbe rouge), et section efficace d'émission par F-L (courbe bleu) de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ du verre SWNB dopé 0.5 % mol Er^{3+} .

Cette théorie de réciprocité est souvent utilisée pour comparer les sections efficaces d'émission et d'absorption, ou bien déduire l'une de l'autre. À partir de cette relation, le spectre de section efficace d'émission stimulée $\sigma_{em}(\lambda)$ peut être aisément construit à partir du spectre de section efficace d'absorption $\sigma_a(\lambda)$, en tout cas quand ce dernier n'est pas trop bruité (en particulier dans la région d'émission de plus grande longueur d'onde).

Dans notre cas, les valeurs obtenues de la section efficace d'émission utilisant les méthodes de F-L et McMumber sont : $1.07 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $0.82 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectivement. Bien que la théorie F-L donne des valeurs plus élevées de la section efficace d'émission. Cette différence peut être due à des incertitudes dans les valeurs de Z_l , Z_u et E_{ZL} dans le cas de l'équation McCumber pouvaient avoir l'effet sur les résultats finaux. L'énergie E_{ZL} estimée ici est de l'ordre de 6544 cm^{-1} , en utilisant la méthode proposée par Miniscalco et al [38]. Ces valeurs ont les mêmes grandeurs que d'autres citées dans la littérature pour d'autres verres, tels que les valeurs $0.82 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pour les verres bismuth-borate [39], $0.88 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pour les verres halogenotellurite [8], et plus faible par rapport aux autres verres, comme par exemple $2.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ pour les verres phosphate [40].

3.1.2 Déclin de fluorescence : Mesure de la durée de vie expérimentale

L'étude du temps de déclin de la fluorescence des ions erbium a fait l'objet de plusieurs études du fait de son importance pour les applications en optoélectronique, notamment dans le cas des fibres EDFA. 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 et est décrit dans le cas d'une décroissance exponentielle par la relation (IV.16) :

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{IV.16})$$

Dans la majorité des cas, les déclin ne sont pas des exponentielles simples en raison de l'intervention de divers mécanismes comme les transferts d'énergie ou la présence de plusieurs sites de terres-rares. La méthode la plus souvent rencontrée est la détermination du temps à $1/e$ mais qui ne prend pas en compte le comportement du déclin aux temps courts. Une autre méthode consiste à intégrer la courbe de déclin et à utiliser la relation (IV.17) suivante:

$$\tau = \frac{\int I(t)t dt}{\int I(t)dt} \quad (\text{IV.17})$$

Les temps de déclin de la fluorescence de l'ion Er^{3+} , autour de 1530 nm, ont été mesurés après pompage à 980 nm, afin de déterminer les durées de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de l'ion Er^{3+} . Nous avons étudié l'évolution de la durée de vie de la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ en fonction de la concentration. Nous représentons sur la Figure IV.7 le temps de la décroissance de fluorescence pour les deux concentrations 0.25 et 0.5 %mol correspond à la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} sous l'excitation 980 nm.

Les valeurs de durée de vie (τ_{mes}) répertoriés dans le tableau IV.9 ont été évalués par un ajustement exponentiel sur le déclin de fluorescence aux temps courts. Ce déclin de l'intensité de PL suit une exponentielle simple pour les verres de SWNB dopés 0.25 et 0.5 mol% Er^{3+} . Dans ce cas, les interactions entre les ions Er^{3+} peuvent être négligées et par conséquent le transfert d'énergie peut être ignoré [41]. Les valeurs de durée de vie ($\tau_{1/e}$) évaluées à 1/e, et la durée de vie (τ_{int}) obtenue par l'intégration de la courbe de déclin (en tenant compte le temps de montée), sont également signalées dans le tableau IV.9. Le temps de montée dû à la transition ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ nous pouvons l'observer dans la première partie de déclin (voir l'insert de la figure IV.7). τ_{rise} de 45 μs et 30 μs est déterminé pour les verres SWNB dopés 0.25 et 0.5 % mol Er_2O_3 , respectivement.

La durée de vie du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ est cohérente avec l'évolution obtenue par l'analyse de Judd-Ofelt, en particulier dans le cas de SWNB dopé 0.25 mol% Er_2O_3 . Cependant, un écart entre la durée de vie calculée et mesurée est observé. Le rendement quantique, défini par la relation suivante, illustre ce phénomène :

$$\eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}} \quad (\text{IV.18})$$

Le tableau IV.9 regroupe les sections efficaces d'émission, les durées de vie radiatives et mesurées, et les rendements quantiques de verre SWNB dopé aux ions Er^{3+} . Le rendement quantique de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ diminue considérablement avec Er_2O_3 . Ceci semble résulter de l'auto-extinction due au transfert d'énergie entre ions très proches, et le couplage entre les ions Er^{3+} et les groupements hydroxyles OH^- .

- **Origine d'auto-extinction : Effet des groupements OH^-**

La décroissance de la durée de vie du niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$, s'accompagnant d'une extinction de luminescence, est causée principalement par le phénomène de la présence des groupements hydroxyles OH^- . En effet, une étude systématique a été réalisée dans le chapitre III pour la caractérisation par spectroscopie infrarouge, montre que le coefficient d'absorption (α_{OH}) des impuretés OH^- dans ces verres a été trouvé à un niveau élevé, à savoir 3,62 et 4,97 cm^{-1} pour 0,25 et 0,5 mol% Er_2O_3 , respectivement. Le rapport entre les valeurs de rendement quantique des deux verres se trouve dans l'ordre de 19%, une valeur similaire au rapport de coefficient d'absorption de l'impureté OH^- dans ces deux verres.

Cette étude montre clairement la présence des groupes OH^- dans nos verres et que les pertes non radiatives entre les niveaux ${}^4\text{I}_{13/2}$ et ${}^4\text{I}_{15/2}$, sont plus importantes par la forte présence de ces ions OH^- . Le groupe OH^- dans les verres est une impureté classique. Dans les verres d'oxydes, le réseau vitreux est constitué par des polyèdres liés entre eux par les oxygènes pontants, tandis que les oxydes modificateurs (tel Na_2O) génèrent des oxygènes non pontants. Les hydroxyles sont par nature des ions complexes non pontants qui sont tout à fait comparables à des ions halogène comme F^- ou Cl^- . Ils sont facilement incorporés dans la silice et peuvent ainsi être considérés comme des éléments constitutifs des verres, les liaisons hydrogènes apportant une énergie de stabilisation supplémentaire par interaction avec les autres anions oxygène [42].

Tableau IV.9. Section efficace d'émission (σ_{em}), temps radiatif et temps de déclin de fluorescence, et rendement quantique (η), de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dans le verre SWNB dopé Er_2O_3 .

Er^{3+} (% mol)	$\sigma_{em_{F-L}}$ (10^{-20} cm^2)	τ_{rad} (ms)	τ_{meas} (ms)	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_{int} (ms)	η (%)
0.25	1.07	2.94	2.67	2.75	2.85	90
0.5	1.07	2.91	2.15	2.12	2.22	73

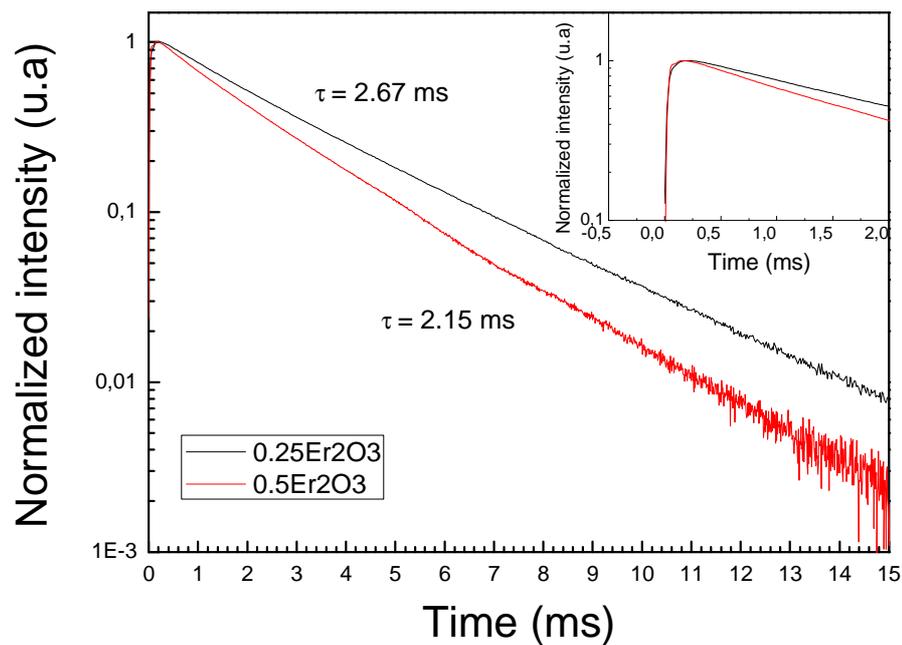


Figure IV.7. Déclin de fluorescence de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ du verre SWNB. Dans l'insert, le temps de montée.

Nous constatons que les fortes concentrations des groupes OH dans la matrice hôte conduisent à une diminution dans la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$, dans le cas de verre SWNB dopé 0.5 % mol Er^{3+} . Cependant, il a été mentionné ci-dessus que les groupes OH sont l'un des centres d'extinction dominants dans les verres dopés Er^{3+} , en particulier dans la durée de vie du niveau $^4\text{I}_{13/2}$. Car pratiquement deux phonons de groupements OH sont requis afin que leur énergie totale corresponde à celle de l'état excité de l'erbium et que le processus de désexcitation non-radiative puisse avoir lieu. Donc, lorsque soit la concentration d'ions Er^{3+} ou la teneur en groupes OH est suffisamment élevée, la possibilité de transfert d'énergie entre les ions Er^{3+} excités et les groupes OH peut devenir grande. En conséquence, le taux d'extinction augmente.

Il a été récemment montré que la teneur en groupes hydroxyles OH dans les verres alcalins-antimonite peut être sensiblement améliorée par l'optimisation de la synthèse du verre [43]. En effet, la durée de vie radiative du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ dans le cas du verre SWNB dopé 0.25 mol% Er^{3+} est 2.94 ms, qui est une valeur très cohérente avec celle mesurée par le déclin de fluorescence, et le rendement quantique est aux alentours de 90%. Cela signifie que le taux de décroissance radiative est dominante pour ce niveau, et par conséquent, l'effet de l'extinction par les OH est négligeable.

3.2 Spectroscopie d'émission des verres SNB

Nous avons montré que l'introduction de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 dans les verres d'antimoine a pour effet d'améliorer les propriétés spectrales, en utilisant l'analyse Judd-Ofelt. Dans ce contexte, nous allons nous intéresser dans cette partie par l'étude de l'influence sur le comportement optique (propriétés d'émission, luminescence, la durée de vie, le rendement quantique) des verres SNB dopés Er^{3+} .

Afin d'avoir une meilleure idée sur l'effet du Bi_2O_3 , des mesures de luminescence et de déclin de fluorescence pourraient s'avérer riches en informations.

3.2.1 Mesure de luminescence et calcul de sections efficaces d'émission

Tous les spectres d'émission ont été mesurés par le dispositif expérimental décrit dans le chapitre II. Les spectres normalisés de mesure d'émission des verres SNB dopés 0.25 % mol Er^{3+} , sont présents dans la figure IV.8, illustrant des spectres d'émission larges aux alentours de 1.5 μm .

Cette émission est le résultat du peuplement de niveau $^4\text{I}_{11/2}$ qui se désactive par transitions non radiatives sur le niveau $^4\text{I}_{13/2}$ puis par émission radiative vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$. La forme globale des pics d'émission est modifiée par la contribution de Bi_2O_3 incorporé dans les verres d'antimoine. On constate qu'il y a un changement au niveau des spectres de l'émission en fonction des concentrations de Bi_2O_3 , ça indique que l'environnement autour des ions Er^{3+} a changé.

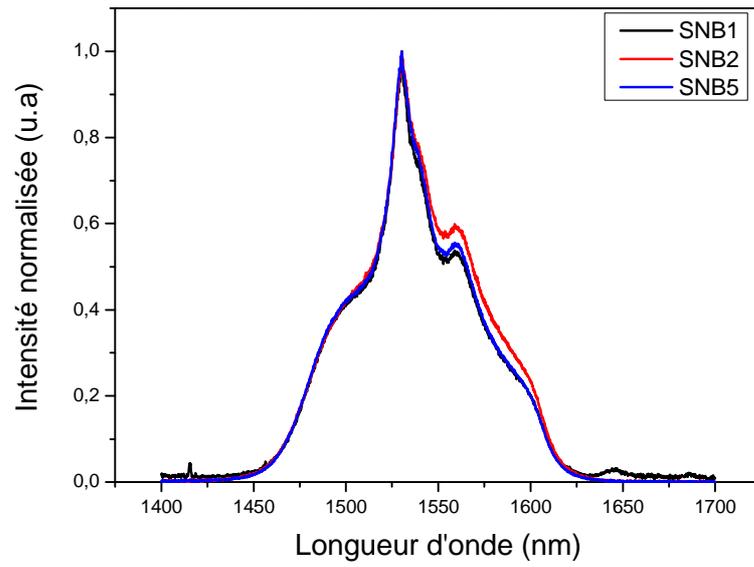


Figure IV.8. Spectres de fluorescence des verres SNB dopés 0.25 % mol Er^{3+} .

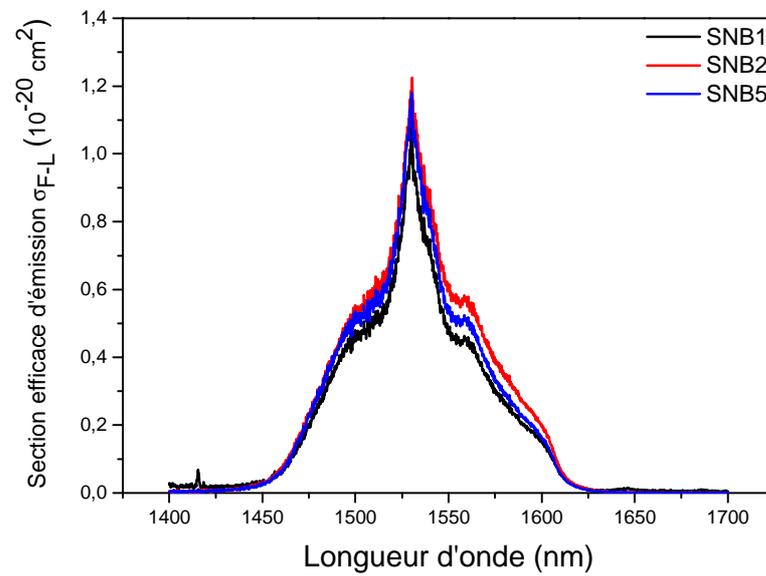


Figure IV.9. Sections efficaces d'émission de la bande 1.5 μm des verres SNB dopés 0.25 % mol Er^{3+} .

L'addition de Bi_2O_3 dans les verres d'antimoine modifie l'environnement local des ions Er^{3+} . Pour expliquer cette variation au niveau de l'intensité de PL et la largeur à mi-hauteur FWHM (full width at half height), on fait un recours à l'étude structurale des verres SNB (détaillée au chapitre III). L'ajout de Bi_2O_3 favorise une déformation au niveau du réseau de SbO_3 . Cette variation de la concentration en Bi_2O_3 donne naissance à la formation de la bande Sb-O-Bi qui résulte de l'introduction d'octaèdre $[\text{BiO}_6]$ dans le réseau vitreux. L'ajout d'oxyde de bismuth, dans la matrice d'antimoine, modifie la bande d'émission des ions Er^{3+} , traduisant une modification du site de la terre rare en présence de Bi_2O_3 . Cette évolution a été confirmée par l'étude des spectres d'absorption en utilisant l'analyse Judd-Ofelt, montrant des bonnes valeurs de χ qui indiquent une émission laser très intense de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. On note en particulier, la valeur de χ trouvée pour le verre SNB2 ($\Omega_4/\Omega_6 = 0.37$).

La détermination de la section efficace d'émission stimulée est un paramètre fondamental pour la caractérisation d'un matériau optiquement actif. Les sections efficaces d'émission calculées par la méthode de Füchtbauer- Ladenburg (la relation IV.13), sont illustrées dans la figure IV.9. La section efficace d'émission de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dans les verres SNB est donnée pour différents taux de concentration de Bi_2O_3 , et différentes largeurs (FWHM), sont regroupées dans le tableau IV.10. Le spectre de la section efficace d'émission du verre SNB2 est plus large en comparaison avec ceux des verres SNB1 et SNB5. Cette largeur se produit en raison de changements dans l'environnement de Er^{3+} . Ce changement dans l'environnement de Er pourrait être associé au comportement ionique entre les ions Er^{3+} et les ligands qui les entourent. La grande valeur de Ω_6 trouvée pour le verre SNB2 indique ce comportement ionique.

Tableau IV.10 : Section efficace d'émission, largeur à mi-hauteur et du gain des verres d'antimoine SNB dopés Er^{3+} , en comparant avec d'autres matrices vitreuses.

Référence des échantillons	σ_e (10^{-21} cm^2)	FWHM (nm)	$\sigma_e \times FWHM$ (10^{-21} nm.cm^2)
SNB1	7.80	50	390.00
SNB2	7.80	54	421.20
SNB5	7.80	50	390.00
Oxy-fluoride tellurite [44]	9.10	52.4	476.84
TZNE05 [27]	7.50	54	405.00
Silicate [45]	5.50	40	220.00
Germanate [46]	5.70	53	302.10
Phosphore [47]	6.40	37	236.80

Les valeurs trouvées sont de même ordre de grandeur que celles d'autres matériaux vitreux. La section efficace d'émission σ_e et $FWHM$ sont des paramètres importants dans la réalisation des amplificateurs optiques à haut débit et d'amplification à gain élevé. Les propriétés de la bande passante de l'amplificateur optique peuvent être évaluées à partir des produits $\sigma_e \times FWHM$. Plus ce produit est élevé, plus les propriétés de l'amplificateur sont meilleures.

D'après les résultats du Tableau IV.10, l'amplification à haut débit pourrait être obtenue dans des verres faiblement dopés aux ions Er^{3+} . La composition du verre peut jouer un rôle essentielle dans un amplificateur optique. Tableau IV.10 énumère les produits $\sigma_e \times FWHM$ dans différents verres pour avoir la comparaison des propriétés d'émission des ions Er^{3+} . On voit sur les valeurs de $\sigma_e \times FXHM$, que le verre SNB2 admet des propriétés de bande passante mieux que d'autres matrices hôtes de verre d'antimoine.

Les spectres de la section efficace d'absorption de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, apparaissent dans l'inset de la figure IV.2. Les sections efficaces de l'émission stimulée peuvent être obtenues à partir du spectre de la photoluminescence (PL), en utilisant la relation de Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) (la relation IV.13), soit à partir de la relation de réciprocité entre la section efficace d'absorption et celle d'émission en utilisant la théorie de Mc-Cumber (la relation IV.15). La figure IV.10 compare les trois spectres des sections efficaces d'absorption et d'émission pour le verre SNB2, impliquant les niveaux ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{15/2}$. La valeur de la section efficace d'émission obtenue par la méthode de F-L, $\sigma_{eFL} = 1.22 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ est plus élevée que celle calculée par la méthode de MC, $\sigma_{eMC} = 0.78 \times 10^{-20} \text{cm}^2$. Cet écart peut s'expliquer par le phénomène de la réabsorption de la lumière émise. À cause de l'indice de réfraction élevé, les phénomènes de réabsorption sont plus importants dans les verres d'antimoine que dans les verres de silice. Le chevauchement des bandes d'absorption et d'émission pourrait être responsable de cet écart entre les spectres de la section efficace d'émission. Ainsi, les incertitudes sur les valeurs Z_l , Z_u , et E_{ZL} dans le cas de l'équation de Mc-Cumber pourrait avoir aussi un effet sur le résultat final.

En outre, la différence peut être aussi expliquée par l'erreur dans la concentration de dopant Er dans le verre, ce qui conduit à une erreur dans la section efficace d'absorption, ou d'une erreur dans la valeur utilisée pour la durée de vie radiative dans la méthode F-L. Tout cela pourrait avoir l'effet sur les résultats finaux.

3.2.2 Déclin de fluorescence : Mesure de la durée de vie expérimentale et le rendement quantique

Les temps de vie du niveau excité ${}^4I_{13/2}$ des ions erbium sont des grandeurs intéressantes à considérer et qui permettent d'ébaucher des comparaisons entre matrices hôtes. En fait, nous recherchons l'effet de l'ajout de Bi_2O_3 sur les différentes valeurs de durée de vie mesurée et radiative ainsi que le rendement quantique.

Pour déterminer la durée de vie de niveau ${}^4I_{13/2}$, les temps de déclin de la fluorescence de l'ion Er^{3+} , autour de 1530 nm, ont été mesurés après excitation à 980 nm. Les déclins de la fluorescence sont montrés à la figure IV.11. Les valeurs de durée de vie (τ_{mes}) répertoriées dans le tableau IV.11 ont été évaluées par un ajustement exponentiel sur le déclin aux temps courts.

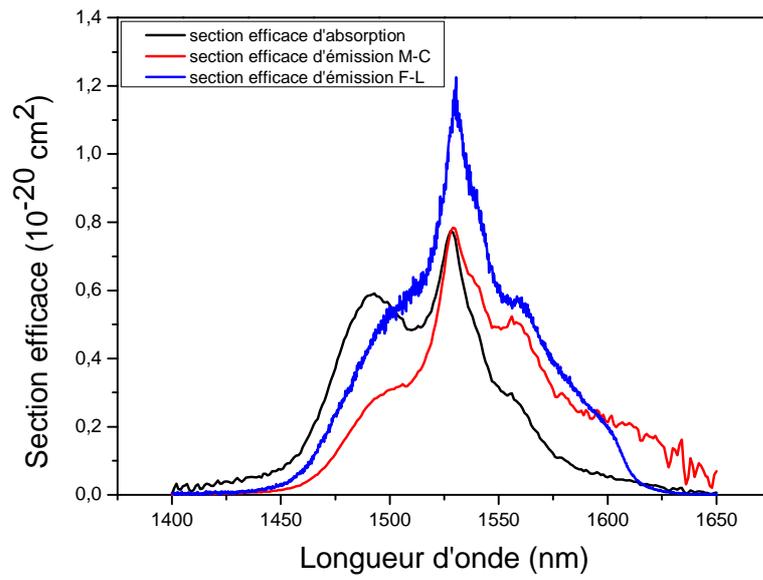


Figure IV.10. Sections efficaces de verre SNB2 dopé Er^{3+} .

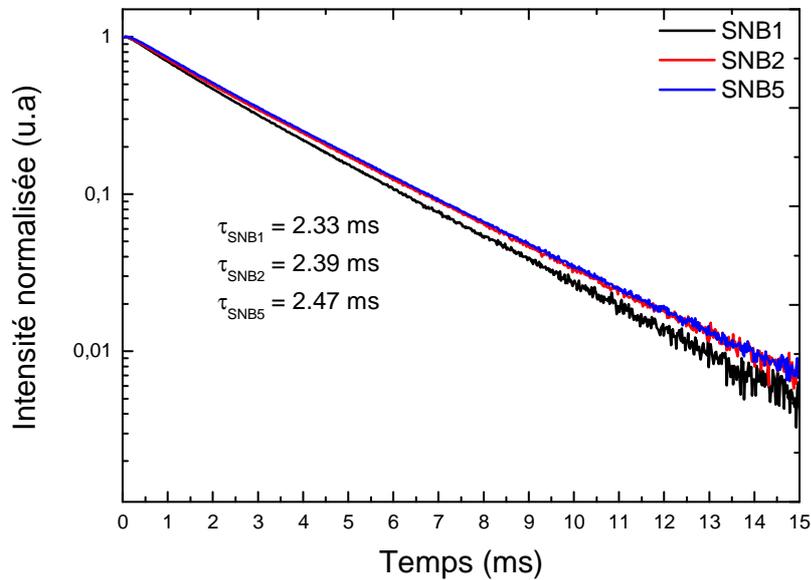


Figure IV.11. Déclin de fluorescence de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ des verres SNB.

Tableau IV.11 : Durées de vie mesurées τ_{mes} et calculées τ_{rad} , et le rendement quantique des verres SNB dopés aux ions Er^{3+} .

Référence des échantillons	τ_{mes} (ms)	τ_{rad} (ms)	η (%)
SNB1	2.33	3.13	74
SNB2	2.39	2.70	88
SNB5	2.47	2.53	97

Ce déclin de l'intensité de PL suit une exponentielle simple pour les verres SNB dopés 0.25 %mol Er^{3+} . Le Tableau IV.11 compare, les durées de vie mesurées τ_{mes} de niveau $^4\text{I}_{13/2}$ aux durées de vie radiatives τ_{rad} calculées par la méthode de Judd-Ofelt.

En augmentant la quantité de Bi_2O_3 , τ_{rad} diminue. Par contre la durée de vie mesurée continue à augmenter avec l'ajout de Bi_2O_3 , pour lesquelles, un bon accord entre la durée de vie radiative et mesurée est observé. Ici, on peut voir que les durées de vie mesurées impliquent des rendements quantiques élevés de 74%, 88% et 97% pour 0.25% mol Er_2O_3 dopant SNB1, SNB2 et SNB5, respectivement. La durée de vie radiative est généralement déterminée par la méthode de Judd-Ofelt. Pour le verre SNB1, est affectée par des phénomènes de relaxation non radiative vers le niveau $^4\text{I}_{15/2}$. Ces pertes non radiatives entre les niveaux $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$, sont plus importantes par :

- La forte présence des ions OH (impuretés).
- Des transferts entre ions terres rares (Up-Conversion).

Ces processus influent, donc, sur la durée de vie mesurée dont l'expression peut alors s'écrire [48]:

$$\tau_{mes}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + W_{MP} + W_{ET} + W_{OH} \quad (\text{IV.19})$$

Où les pertes non-radiatives sont : W_{MP} est la relaxation multiphonon, W_{ET} est le taux de transfère d'énergie entre les ions Er^{3+} , et W_{OH} le taux de transfère d'énergie entre les ions Er^{3+} et les OH. Ici, la concentration des ions Er^{3+} est faible (2500 ppm), donc W_{ET} est négligeable. Cependant, l'extinction par l'effet de concentration est généralement due aux interactions entre les ions Er^{3+} et ainsi la présence des OH, en particulier pour les durées de vie des niveaux $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$. Parce que, deux ou trois phonons sont nécessaires pour une désexcitation non-radiative des ions Er^{3+} à ces deux niveaux excités. En raison de la faible probabilité de relaxation non radiative du niveau $^4\text{I}_{13/2}$, ce comportement est plus marqué dans les verres SNB2 et SNB5 avec un rendement quantique élevé de la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15}$. Ceci semble résulter de l'affaiblissement du couplage entre les ions Er^{3+} et les groupements hydroxyles OH en diminution avec l'accroissement de la teneur en Bi_2O_3 . Cela signifie que la désexcitation radiative est domonante, et par conséquent, l'effet des OH est devenu faible.

De plus, la relaxation multiphonon W_{MP} ne soit pas dominée dans les verres SNB, car la faible énergie de phonon typique des verres SNB ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) peut favoriser un rendement quantique élevé du niveau $^4\text{I}_{13/2}$. Nous avons marqué précédemment (dans le chapitre III),

qu'il y a un décalage de pic de l'énergie de phonon vers les faibles fréquences, autrement dit, vers les basses énergies en fonction de la concentration de Bi_2O_3 . Ce décalage de l'énergie de phonon de 700 cm^{-1} , 697 cm^{-1} , à 682 cm^{-1} des verres SNB1, SNB2, et SNB5, respectivement est significatif, et il peut expliquer la différence entre les rendements quantiques de ces verres SNB.

3.3 Emission de Er^{3+} dans les verres SNB1 et SWNB1

Dans la figure IV.12, nous présentons les spectres d'émissions de l'erbium dans les deux matrices hôtes SNB1 et SWNB1. Le verre SWNB1 contient deux composants formateurs, Sb_2O_3 et WO_3 . La structure marquée par la présence des liaisons W-O et les unités structurales SbO_3 est plus complexe. Comme résultat, le verre contient deux types de sites de dopant, ceux associés avec les unités structurales du tungstène (octaèdre WO_6 ou éventuellement tétraèdre WO_4) [49], et ceux qui sont associés avec l'unité structurale pyramide trigonale SbO_3 . Les deux types de sites de dopant ont différentes géométries, et donc différentes distributions spatiales, génèrent un champ de ligands très fort. Par conséquent, la bande d'émission de Er^{3+} pour la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dans le verre SWNB1 est plus large que la bande d'émission dans le verre SNB1.

Tableau IV.12 : Section efficace d'émission, largeur à mi-hauteur et du gain des verres d'antimoine dopés Er^{3+} .

Référence des échantillons	σ_e (10^{-21} cm^2)	FWHM (nm)	$\sigma_e \times FWHM$ (10^{-21} nm.cm^2)
SNB1	7.80	50	390
SWNB1	8.20	55	451

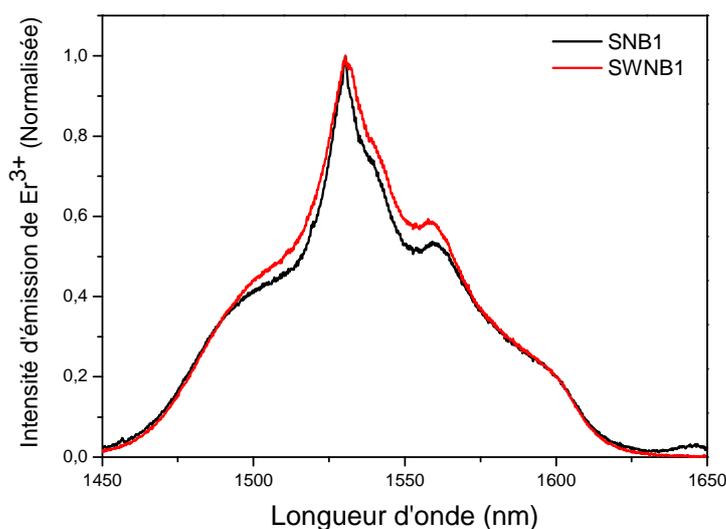


Figure IV.12. Spectres d'émission de 0.25 % mol Er^{3+} à $1.5 \mu\text{m}$, dans les verres d'antimoine.

4. L'émission dans le visible : le processus 'd'Up-Conversion'

L'absorption d'un second photon à partir d'un état excité, plus couramment nommée processus de 'Up-Conversion', est un phénomène non linéaire en fonction de l'intensité émise. Observé dans différentes matrices [50,51], il peut se produire à partir de n'importe quel niveau dans la mesure où le photon absorbé possède une énergie égale à l'écart entre deux niveaux excités et que le niveau excité de départ soit suffisamment peuplé.

Dans le cas des ions Er^{3+} , le mécanisme de 'Up-Conversion' peut être dû à l'absorption d'un second photon par un seul ion Er^{3+} qui se trouve dans un état excité. Dans ce cas, il y a absorption à partir d'un état excité (ESA : Exited State Absorption).

4.1 Le cas des verres SNB

Dans la Figure IV.13, nous présentons les spectres de PL dans le visible pour des concentrations croissantes en Bi_2O_3 , à température ambiante et sous excitation à 750 nm. Les bandes localisées à 525 et 550 nm correspondent à la luminescence verte, correspondant respectivement aux transitions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, et une bande très faible d'intensité située à 658 nm est observée, correspondante à la transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ pour l'émission rouge, qui est dans ce cas négligeable. D'une manière générale, l'intensité des deux bandes d'émission verte diminue en fonction de l'accroissement du taux en oxyde de bismuth dans la matrice SNB. En effet, les groupements bismuth favorisent la transition non radiative entre les niveaux ${}^4\text{I}_{11/2}$ et ${}^4\text{I}_{13/2}$.

Figure IV.15 présente le mécanisme possible d'up-conversion pour l'émissions verte sous l'excitation 750 nm. Le processus de l'émission verte est une absorption séquentielle de deux photons d'excitation par un seul ion. En absorbant un premier photon, l'ion est excité depuis son état fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ vers l'état ${}^4\text{I}_{9/2}$ (absorption dans l'état fondamental). Cet ion excité au niveau ${}^4\text{I}_{9/2}$ se relaxe non-radiativement vers le niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$, puis absorbe un deuxième photon (absorption dans l'état excité) et amenant l'ion au niveau supérieur ${}^4\text{F}_{7/2}$.

A partir du niveau ${}^4\text{F}_{7/2}$, l'ion peut se relaxer non-radiativement et très rapidement vers le niveau intermédiaire ${}^2\text{H}_{11/2}$ en raison d'un processus de relaxation mutliphonon. Puis, il émet un photon à 525 nm par désexcitation de ce niveau. Enfin, la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ présente l'émission verte à 525 nm. L'ion Er^{3+} à l'état ${}^4\text{F}_{7/2}$ peut également se relaxer jusqu'à l'état ${}^4\text{S}_{3/2}$, et la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm) révèle l'émission verte. L'intensité de l'émission ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ est plus intense par rapport l'émission de transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, et ça dû aux écarts d'énergies. Les écarts d'énergies estimées entre l'état ${}^2\text{H}_{11/2}$ et le prochain plus bas état ${}^4\text{S}_{3/2}$ est d'environ 800 cm^{-1} . D'autre part, le taux de relaxation mutliphonon est très grand et l'intensité des émissions de 525 nm est d'une manière significative réduite. D'autre part, l'écart d'énergie entre l'état ${}^4\text{S}_{3/2}$ et le prochain plus bas état ${}^4\text{F}_{9/2}$ est d'environ 3200 cm^{-1} . La relaxation mutliphonon de l'état ${}^4\text{S}_{3/2}$ est très faible, et l'accumulation de la population à cet état donne une très forte émission verte à 550 nm.

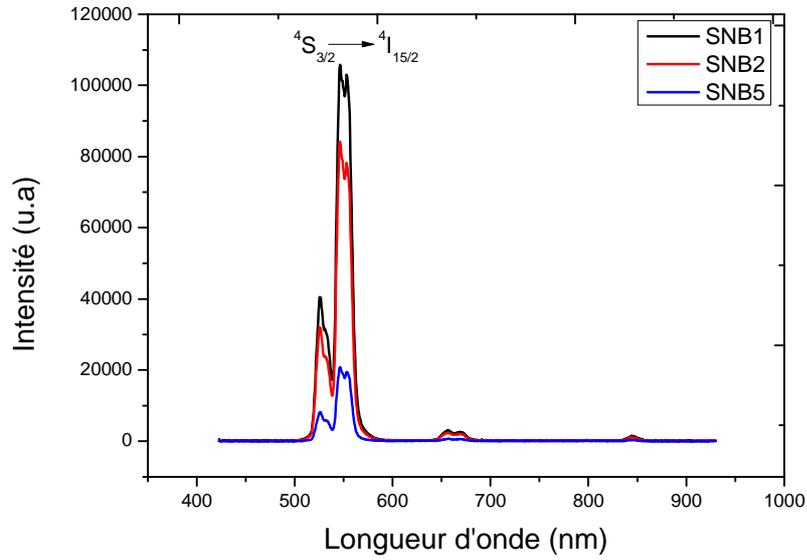


Figure IV.13. Spectres d'émission dans le visible, après une excitation à 750 nm, des verres SNB dopés Er^{3+} .

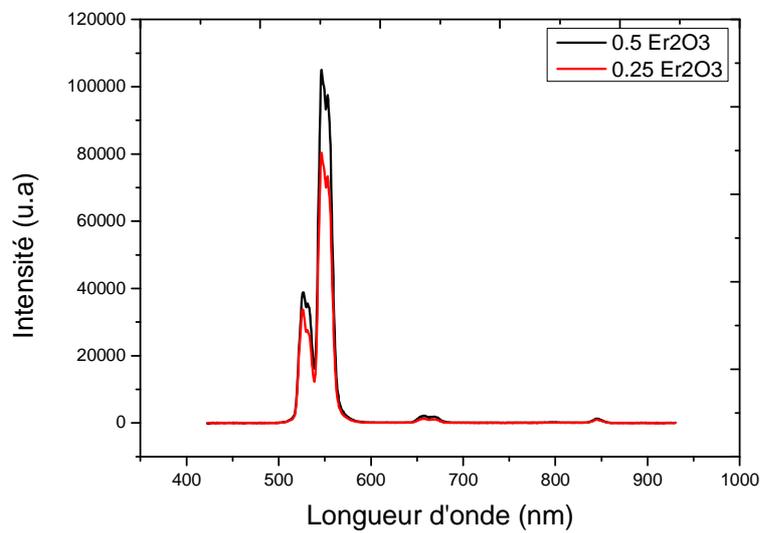


Figure IV.14. Spectres d'émission dans le visible de verre SWNB dopé Er^{3+} , sous une excitation 750 nm.

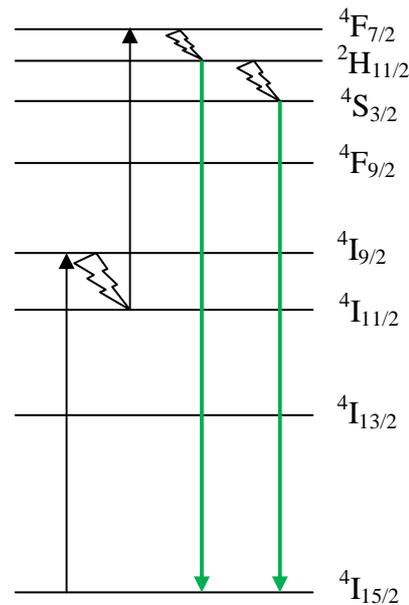


Figure IV.15. Processus de l'émission verte dans les verres SNB et SWNB dopés Er^{3+} .

4.2 Le cas des verres SWNB

Dans la Figure IV.14, on présente le spectre de PL dans le visible du SWNB: Er^{3+} (de concentration 0.25 et 0.5 mol.% en Er_2O_3) pour une excitation laser de la longueur d'onde 750 nm. Mêmes bandes d'émissions vertes situées à 525 nm et à 550 nm correspondent respectivement aux transitions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, sont observées pour les verres SWNB dopés Er^{3+} . D'une manière générale, l'intensité des deux bandes d'émission dans le visible augmente dans les mêmes proportions avec l'accroissement du taux en Er_2O_3 dans la matrice SWNB.

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons utilisé l'analyse Judd-Ofelt pour déterminer les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , caractérisant le couple matrice-ion dopant. Ces paramètres dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l'ion dopant et de la covalence des sites de ces ions, ainsi que les paramètres radiatifs. Le rapport $\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$, obtenu dans cette étude indique que ces matériaux pourraient être un candidat souhaitable pour l'émission stimulée.

Les différents paramètres spectroscopiques sont optimisés par une étude de l'effet de la concentration des ions Er^{3+} dans les verres SWNB. De même, nous avons montré que le rendement quantique de la transition laser ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ est égale à 90% pour une concentration de 0.25 mol% Er^{3+} . L'ajout de Bi_2O_3 dans le verre binaire d'antimoine (SN), permet d'améliorer les propriétés spectroscopiques telles que le facteur de qualité et le rendement quantique. Ils permettent, donc, de relier les performances spectroscopiques à la composition du verre afin d'obtenir les meilleures émissions spontanées des ions activateurs.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito, T. Hanada, *Journal of Luminescence*, 87, (2000), 670-672.
- [2] V. Nazabal, S. Todoroki, S. Inoue, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, T. Cadinal, J, *Non-Cryst. Solids* 326, (2003), 359-363.
- [3] Hiroki Yamauchi, Yasutake Ohishi, *Optical Materials* 27, (2005), 679-690.
- [4] M. Letz, U. Peuchert, B. Schreder, K. Seneschal, R. Sprengard, J. S. Hayden, J, *Non-Cryst. Solids* 351, (2005), 1067-1071.
- [5] K. Koughia, M. Munzar, T. Aoki, S. O. Kasap, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 18, (2007), S153-S157.
- [6] Norman P. Barnes, Brian M. Walsh, Farzin Amzajerjian, Donald J. Reichle, George E. Busch, and William A. Carrion, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 49, (2013), 238-246.
- [7] A. Miguel, R. Morea, M.A. Arriandiaga, M. Hernandez, F.J. Ferrer, C. Domingo, J.M. Fernandez-Navarro, J. Gonzalo, J. Fernandez, R. Balda, *Journal of the European Ceramic Society*, 34, (2014), 3959–3968.
- [8] Yong Ding, Shibin Jiang, Bor-Chyuan Hwang, Tao Luo, Nasser Peyghambarian, Yusuke Himei, Tomoko Ito, Yoshinari Miura, *Opt. Mater.* 15, (2000), 123–130.
- [9] G. C. Righini, M. Ferrari, *RIVISTA DEL NUOVO CIMENTO* Vol. 28, N. 12, (2005), 1-53.
- [10] A.J. Kenyon, *Progress in Quantum Electronics*, 26, (2002), 225-284.
- [11] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127, (1962), 750-761.
- [12] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, (1962), 511-520.
- [13] B.M. Walsh, Judd–Ofelt theory: principles and practices, in: B. Di Bartolo, O. Forte (Eds.), *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, Springer, Netherlands, 2006, pp. 403–433.
- [14] M. Hamzaoui, M.T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z.G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain, J. Zavadil, *J. Phys. Status Solidi B*, 249, (2012), 2213-2221.
- [15] R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (1987).
- [16] H. Gebavi, D. Milanese, R. Balda, M. Ivanda, F. Auzel, J. Lousteau, J. Fernandez, M. Ferraris, *Opt. Mater.* 33, (2011), 428-437.
- [17] D.C. Yeh, R.R. Petrin and W.A. Sibley, *Phys. Rev. B*, 39, (1989), 80-90.
- [18] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 73, (1993), 8451-8454.
- [19] G.A. Kumar, E. De la Rosa, H. Desirena, *Optics Communications* 260, (2006), 601-606.
- [20] Animesh Jha, Billy Richards, Gin Jose, Toney Teddy-Fernandez, Purushottam Joshi, Xin Jiang, Joris Lousteau, *Progress in Materials Science* 57, (2012), 1426-1491.
- [21] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids* 21, (1976), 373-410.
- [22] S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* 113, (1989). 178-184.
- [23] M. J. Weber, *Phys. Rev.* 157, (1967), 262-272.
- [24] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer, Berlin, (1981).
- [25] A.A. Kaminskii, CRC, Boca Raton, FL, (1996).
- [26] R. R. Jacobs and M. J. Weber, *IEEE J. Quantum electron* 12, (1976), 102-111.
- [27] Ifa. Jlasi, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de Tunis et CNRSM, (2012).
- [28] D. K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J. A. Hutchinson, C.W. Trussell, *J. Appl. Phys.* 93, (2003), 2041-2046.
- [29] J.B. Gruber, J.R. Quagliano, M. F. Reid, F.S. Richardson, M.E. Hills, M.D. Seltzer, S.B. Stevens, C.A. Morrison, T.H. Allik, *Phys. Rev. B* 48, (1993), 15561-15573.

- [30] H. Desirena, E. De la Rosa, L.A. Diaz-Torres, G.A. Kumar, *Opt. Mater.* 28, (2006), 560-568.
- [31] S. Tanabe, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 408-412, (2006). 675-679.
- [32] I. Jlassi, H. Elhouichet, S. Hraiech, M. Ferid, *J. Luminescence* 132, (2012), 832-840.
- [33] Jenny le Person, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, (2004).
- [34] S. Tanabe, T. Hanada, *J. Non-Cryst. Solids* 196, (1996), 101-105.
- [35] B.F. Aull, H.P. Jenssen, *IEEE J. Quantum Electron* QE-18, (1982), 925-930.
- [36] D.E. McCumber, *Phys. Rev.* 136, (1964), A954-A957.
- [37] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke, *IEEE J. Quantum Electron* 28, (1992), 2619-2630.
- [38] W.J. Miniscalco, R.S. Quimby, *Opt. Lett.* 16, (1991), 258-260.
- [39] I.I. Oprea, H. Hesse, K. Betzler, *Opt. Mater.* 28 (10), (2006), 1136-1142.
- [40] S. Hraiech, M. Ferid, Y. Guyot, G. Boulon, *J. Rare Earths*, 31 (7), (2013), 685-693.
- [41] J.P. Van Der Ziel, L.G. Van Uitert, W.H. Grodkiewicz and R.M. Mikulyak, *J. Appl. Phys.*, 60, (1986), 4262-4267.
- [42] R. V. Adams, *Phys. Chem. Glasses*, 2 (2), (1961), 39-49.
- [43] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, *Opt. Mater.* 36 (2), (2013), 500-504.
- [44] E.F. Chillcce, I.O. Mazali, O.L. Alves, L.C. Barbosa, *J. Optical Materials*, 33, (2011), 389-396.
- [45] X.L. Zou and T. Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, 162, (1993), 68-80.
- [46] H. Lin, E. Pun and S.Q. Man, *J. Opt. Soc. Am. B* 18, (2001), 602-609.
- [47] S. Jiang, T. Luo and B.C. Hwang, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol 263-264, (2000), 364-368.
- [48] D.C. Yeh, W.A. Sibley, M. Suscavage, M.G. Drexhage, *J. Non-Cryst. Solids*, 88, (1986), 66-82.
- [49] Z. Hager, R. El-Mallawany, M. Poulain, *J. Mater. Sci.*, 34, (1999), 5163-5168.
- [50] F. Auzel, *Compt. Rend., Ser. A, B*, 262B (15), (1966), p1016-1019.
- [51] F. Auzel, *Proceedings of the IEEE*, 61 N°6, (1973), p758-86.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude avait, pour objectif, l'élaboration et caractérisation des nouvelles matrices hôtes pour les ions de dopant de terres rares, c'est la terre rare de Er^{3+} dans notre cas. Les verres étudiés ici, sont des verres à base d'antimoine Sb_2O_3 , présentent de nombreuses propriétés souhaitables énumérées dans ce travail, et donc montrent le potentiel dans un certain nombre de dispositifs et d'applications. En vue de propriétés utiles comprennent la transmission dans le visible (400 nm) jusqu'à le mi-IR ($\sim 6 \mu\text{m}$), un indice de réfraction très élevé (≈ 2 , comparant avec 1.5 de verre de silice), et une très basse énergie de phonon ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$). L'originalité de ce sujet réside dans la réponse de l'erbium incorporé dans ces nouvelles matrices hôtes, et la compréhension de la relation entre la résonance des ions Er^{3+} et la composition chimique du verre.

Des nouvelles compositions vitreuses ont été mises en évidence dans les systèmes : ternaires $(90-X)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-\text{XBi}_2\text{O}_3$, et le système quaternaire $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3-(19-X)\text{Na}_2\text{O}-\text{XBi}_2\text{O}_3$, dérivant du système binaire $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$. Dans cette thèse, les protocoles d'élaboration, l'analyse structurale et l'étude complète des propriétés spectroscopiques ont été décrits. De plus, les résultats sur l'étude de la dynamique de fluorescence et de l'émission verte par le processus d'up-conversion, ont également étaient présentés.

Les propriétés thermiques de ces verres ont été étudiées. À partir des mesures de DSC, nous avons déterminé la température de transition vitreuse T_g et la température de début de cristallisation T_x . Le facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g > 100 \text{ }^\circ\text{C}$ pour tous les verres élaborés, montre que les verres d'antimoine étudiés dans ce travail sont très stables envers la cristallisation. Les résultats de DSC suggèrent que les verres de SNB et SWNB1 dopés aux ions d'erbium conviennent à des applications potentielles pour l'élaboration des fibres optiques.

Les données tirées de la spectroscopie vibrationnelle de l'infrarouge et Raman, montrent les modifications structurales du réseau covalent induites par l'addition de l'oxyde de bismuth, ainsi que l'oxyde de l'erbium Er_2O_3 , ce qui entraîne des modifications dans les propriétés physiques notamment optiques. Les valeurs du gap optique dans les différents échantillons révèlent que les frontières d'absorption dans le domaine UV-visible des verres d'antimoinite SNB et SWNB sont situées à $\sim 400 \text{ nm}$. Donc, ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet, ce qui explique la couleur jaunâtre de ces échantillons.

Les propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} dans les verres SWNB1 et SNB ont été étudiées. Dans cette partie, nous avons utilisé l'analyse Judd-Ofelt pour déterminer les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt, Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , caractérisant le couple matrice-ion dopant, dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l'ion dopant et de la covalence

des sites de ces ions. Ainsi que les paramètres radiatifs. Le rapport $\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$, obtenu dans cette étude indique que ces matériaux pourraient être un candidat souhaitable pour l'émission stimulée.

Les différents paramètres spectroscopiques sont optimisés par une étude de l'effet de la concentration des ions Er^{3+} dans les verres SWNB. De même, nous avons montré que le rendement quantique de La transition laser ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ est égale à 90% pour une concentration de 0.25 mol% Er^{3+} . L'ajout de Bi_2O_3 dans le verre binaire d'antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, permet d'améliorer les propriétés spectroscopiques telles que le facteur de qualité et le rendement quantique. Les sections efficaces d'émission calculées par les deux méthodes de réciprocité de Mc-Cumber et celle de Fuchtbauer-Ladenburg sont également envisagées dans cette étude. Ils permettent, donc, de relier les performances spectroscopiques à la composition du verre afin d'obtenir les meilleures émissions spontanées des ions activateurs.

Ces verres dopés aux ions d'erbium Er_2O_3 , font de nouveaux candidats prometteurs pour des dispositifs photoniques innovants basés sur les propriétés d'émission de l'erbium trivalent et sur les forts indices de réfraction linéaires et non linéaires.

Comme perspectives :

Par ailleurs, il reste à explorer le fibrage optique de ces verres, et étude de l'amplification optique dans ces fibres dopées Er.

- Par optimisation de la synthèse de ces verres, en particulier en réduisant les groupes OH, les applications possibles peuvent concerner amplification optique.
- Fabriquer des fibres avec ces verres appropriés, et caractériser ces fibres.

Résumé

Des nouvelles compositions de verres à base d'antimoine (Sb_2O_3) ont été synthétisés, dans deux systèmes: $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-}(20\text{-X})\text{NaO}_2\text{-XBi}_2\text{O}_3$ (SWNB), et $(90\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NaO}_2\text{-XBi}_2\text{O}_3$ (SNB). On s'est intéressé surtout au taux de bismuth incorporé dans le verre, son effet sur les différentes propriétés physiques qui ont pu être mesurées et essentiellement l'influence du taux de bismuth sur les propriétés radiatives et spectroscopiques des ions d'erbium dans les matrices des verres étudiés.

Ces verres sont faciles à élaborer et stables à l'air ambiant. Leurs propriétés physiques, optiques et spectroscopiques ont été déterminées et se révèlent dépendantes de la teneur en Bi_2O_3 . L'analyse thermique par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), a montré une bonne stabilité thermique ($\Delta T > 100$). L'analyse thermique a montré une augmentation de la température de transition vitreuse T_g par incorporation de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3), et qui traduit le renforcement du réseau vitreux. Les investigations structurales sont effectuées par les deux techniques spectroscopiques vibrationnelles, FTIR et Raman. Les valeurs de l'énergie de phonon qui est une donnée intéressante, sont 920 cm^{-1} et 700 cm^{-1} pour les verres SWNB et SNB respectivement.

Ensuite l'étude a été consacrée aux propriétés spectroscopiques des ions erbium (Er^{3+}) dans les verres (SWNB) et (SNB) dopés avec 0.25 et 0.50 %mol Er_2O_3 . Les paramètres de Judd-Ofelt mesurés en utilisant les spectres d'absorption, révèlent un changement structural dans l'environnement local de la terre rare Er^{3+} . Résultat confirmé par l'étude spectroscopique de l'IR et Raman. Les paramètres J-O Ω_2, Ω_4 , et Ω_6 sont utilisés pour calculer le temps de vie radiatif (τ_r) et les sections efficaces d'émission stimulée. L'énergie faible de phonon, réduit l'effet d'autoextinction, ce qui donne un rendement quantique élevé 90% pour l'émission laser $1.53\text{ }\mu\text{m}$ en utilisant un pompage de 980 nm. L'étude des verres SWNB et SNB indique que ces matériaux pourraient être un candidat souhaitable pour l'émission laser.

Mots clés: Verres d'oxyde d'antimoine, propriétés thermiques, spectroscopie vibrationnelle IR, spectroscopie Raman, le dopant erbium, spectroscopie optique, les paramètres Judd-Ofelt, luminescence, déclin de luminescence.

Abstract

The novel oxide glass compositions based on Sb_2O_3 are elaborated and characterized, in two systems: $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{WO}_3\text{-(}20\text{-X)NaO}_2\text{-XBi}_2\text{O}_3$ (SWNB), and $(90\text{-X})\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{NaO}_2\text{-XBi}_2\text{O}_3$ (SNB). We are interested by bismuth rates incorporated into the glass, its effect on the different physical properties that have been measured, and especially, in radiative and spectroscopic properties of erbium ions in these glasses.

These glasses are easy to prepare. Their physical, optical and spectroscopic properties were determined and dependent on the Bi_2O_3 content. Differential scanning calorimeter (DSC) measurements show an improvement of the stability factor ΔT of the glasses, which can indicate a reinforcement of the network. Both FTIR and Raman have also been considered in terms of bismuth influence. The phonon energy is an interesting data; the values of the phonon energy are 920 cm^{-1} and 700 cm^{-1} for SWNB and SNB glasses, respectively.

Spectroscopic properties of Er^{3+} ions have been studied in the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SWNB) and $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (SNB) glasses doped with 0.25 and 0.50 mol% Er_2O_3 . The Judd-Ofelt parameters measured from the absorption spectra have been used to calculate the radiative life-time (τ_r) and the stimulated emission cross section. The low phonon energy, a reduced quenching effect and a high quantum efficiency of 90% for the $1.53\text{ }\mu\text{m}$ expected laser emission into pumping at 980 nm are in favor of promising material laser application.

Keywords: Antimony oxide glasses, Thermal properties, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, Erbium dopant, Optical spectroscopy, Judd-Ofelt-parameters, luminescence, luminescence decay.

ملخص

لقد تم تحضير عينات من زجاج أكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3)، في نظامين هما: $60Sb_2O_3$ و $(90-X)Sb_2O_3-10NaO_2-XBi_2O_3$ (SNB) و $20WO_3-(20-X)NaO_2-XBi_2O_3$ (SWNB). نهتم خاصة بنسب (Bi_2O_3) المضافة إلى الزجاج، تأثيره على الخصائص الفيزيائية، خاصة الخصائص الإشعاعية و المطيافية لأيونات الأربيوم المضافة إلى تركيبات الزجاج المدروسة في حالتنا. استطعنا بسهولة تحضير عينات من زجاج الأنتيمون، كما بينت قياسات الخصائص الفيزيائية، الضوئية و المطيافية لهذا الزجاج بأنها مرتبطة بتركيز Bi_2O_3 . التحليل الحراري (DSC) يبين استقرار هذا النوع من الزجاج ($\Delta T > 100$)، كما يبين أن T_g تتناسب طرذا مع زيادة تركيز Bi_2O_3 . ما يترجم صلادة الشبكة الزجاجية لهذا النوع من الزجاج. تمت الدراسة البنيوية بواسطة تقنيتين هما: FTIR و Raman. طاقة الفونونات والتي هي كمية فيزيائية مهمة وجدت: 920 cm^{-1} و 700 cm^{-1} بالنسبة للزجاج SWNB و SNB على الترتيب. فيما بعد، تم التركيز على دراسة الخصائص الطيفية لأيونات الأربيوم (Er^{3+}) في النظامين الزجاجيين المدروسين سابقا (SWNB) و (SNB). تم التطعيم بتركيز هي: 0.25 و 0.50 تركيز مولي من (Er_2O_3)، استخدمنا لذلك نظرية Judd-Ofelt. الدراسة الطيفية لأيون Er^{3+} في هذا الزجاج يظهر علاقة جيدة بين الخصائص الإشعاعية النظرية التي وجدت باستخدام نظرية Judd-Ofelt والخصائص الإشعاعية التجريبية.

الكلمات المفتاحية: زجاج أكسيد الأنتيمون، خصائص حرارية، المطيافية الاهتزازية (IR)، مطيافية Raman، التطعيم بالأربيوم، معاملات Judd-Ofelt، إشعاع ضوئي و الانخفاض الإشعاعي.