

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Med Khider Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Matière  
Spécialité Physique des matériaux métallique et nom métallique  
Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister

Par :

*Beddiar Leila*

Etude Spectroscopique et  
caractérisation physique des verres dans  
le système  $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$  dopes  
erbium

Devant le jury :

Pr Noureddine Sengouga

Professeur à l'univ. Biskra

Président

Pr Med Toufik Soltani

Professeur à Univ. Biskra

Rapporteur

Pr Boubekeur Boudine

Professeur à l'univ. Constantine

Membre

Dr Ferhat Mohammedi

Maitre de conférences à Univ Biskra

Membre

Année Universitaire  
2011-2012

# Introduction Générale

Le verre, matériau homogène et isotrope, présente des propriétés intrinsèques uniques dans le domaine de l'optique. Le verre est homogène à des échelles de longueur bien inférieures à celles des longueurs d'onde du visible. Il ne contient aucune imperfection pouvant entraîner une réfraction ou une réflexion interne de la lumière incidente.

Les verres d'oxydes et quelques verres fluorés sont retenus pour la plupart des applications optiques dans le domaine du visible.. Les verres d'oxydes minéraux ont une dureté supérieure aux aciers usuels.

La science et la technologie du verre ont connu un développement très significatif dans les années 60 qui ont pu être qualifiées (d'âge d'or) de la recherche verrière. On a assisté alors à une croissance véritablement explosive de nos connaissances dans ce domaine comparable à celle qu'a connue la métallurgie quelques décennies auparavant, l'application systématique des méthodes physico-chimiques les plus diverses a conduit à un matériau cristallin deviennent ici inopérantes et doivent être remplacées par des approches statistiques à la fois moins descriptives et d'un maniement plus lourd.

Les verres à base d'oxydes antimoine ont la particularité de transparence dans l'infrarouge notamment dans la fenêtre atmosphérique jusqu'à 8  $\mu\text{m}$ .  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a déjà été introduit dans plusieurs compositions vitreuses comme second formateur à des verres d'oxydes pour améliorer leur transparence dans l'infrarouge.

Dans ce mémoire, nous avons synthétisé des verres dans le système quaternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-PbO-ZnO}$  pur et dopé à l'erbium. Plusieurs caractérisations physico-chimiques ont été mesurées avec une attention particulière aux verres dopés à l'erbium.

Le premier chapitre retrace l'histoire des travaux précédemment réalisés sur des verres en général en passant en revue les différents types de verres. La deuxième partie de ce chapitre est réservée à la description de la spectroscopie des ions terre rare dans une matrice vitreuse et les processus mis en jeu lors d'une excitation optique telles que le phénomène d'absorption, d'émission, relaxation multi phonon, transfert d'énergie et la durée de vie de luminescence.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales de synthèse des verres et les différentes techniques utilisées dans ce travail

## Introduction Générale

Le troisième chapitre regroupe les propriétés physiques et optiques des verres. Il s'agit en occurrence des spectres de transmission dans les domaines de l'UV-Vis et l'infrarouge. Les propriétés élastiques des verres sont déterminées par la méthode de propagation des ultrasons.

La dernière partie de ce travail a été réservée à l'étude des propriétés spectroscopiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans un verre d'antimoniate choisi préalablement. L'analyse a été faite en utilisant la théorie de Judd-Ofelt qui consiste à l'extraction des paramètres  $\Omega_i$  ( $i=2, 4$  et  $6$ ) et les paramètres radiatifs. Des essais de luminescence dans le visible de ces verres ont été mesurés.

Enfin, une conclusion générale clôture ce mémoire. Elle regroupe les différents résultats obtenus dans ce travail.

## I-1 Généralité sur les verres

### I-1-1 Historique

Le verre a toujours été un élément du développement des techniques. Les verres naturels (obsidienne) étaient jadis utilisés dans la confection des pointes de flèche. Au troisième millénaire avant J.-C. le verre apparaît sous forme d'émail recouvrant des poteries céramiques. Le verre massif, sous forme de pâte de verre, fait son apparition en Mésopotamie, puis en Égypte.

Les compositions verrières ne sont d'ailleurs pas très éloignées des compositions actuelles. On y retrouve les composants majeurs du verre à vitre : la silice,  $\text{SiO}_2$ , l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ , et l'oxyde de calcium  $\text{CaO}$ . À cette époque, le verre est un matériau de décoration (collier en perles de verre) et, plus rarement, un objet ayant une fonction de récipient.

Le verre creux est tout d'abord réalisé à l'aide d'un noyau de sable ou d'argile trempé dans le bain en fusion ou sur lequel était enroulé un cordon de ce liquide visqueux. La réalisation d'objets creux par soufflage est découverte par les Phéniciens 300 ans environ avant J.-C. Pendant plusieurs siècles, les progrès du verre sont associés aux techniques d'élaboration et de mise en forme.

Les premiers verres plats semblent avoir été fabriqués à l'époque romaine. Ils sont obtenus par soufflage d'une ampoule de verre qui, après ouverture, était étalée sous forme de disque. Les verres colorés, dont la composition comporte souvent une quantité non négligeable de  $\text{K}_2\text{O}$ , entrent dans la confection des vitraux.

En 1675, les verriers anglais commercialisent le verre au plomb. L'indice de réfraction élevé de ce verre le fait associer au cristal de roche. Il conserve de nos jours, le qualificatif abusif de « cristal ». Une dizaine d'années après, le procédé de coulée sur table permet une production intensive, bien que discontinue, de larges plaques de verre à vitre. Actuellement, le liquide est directement déversé en continu sur un bain d'étain liquide sur lequel il flotte.

La technologie verrière et la quantité pratiquement infinie des compositions et, par conséquent de leurs propriétés, a permis à chaque avancée scientifique de formuler des verres répondant à la fonction souhaitée. Les ampoules électriques et les fibres optiques sont, à des dates différentes, la démonstration de la flexibilité de ce matériau qui autorise des cadences de production élevées [1].

### I-1-2 Les verres

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 (ainsi que certains objets faits avec ce matériau) dans le langage scientifique sa portée est plus vaste mais aussi plus difficile de la définir avec précision et sujette à évolution. Les verres sont essentiellement des solides non cristallins obtenus par figeage liquides sur fondus, on a reconnu que de nombreuses substances pouvaient se solidifier sous cette forme. Ceci a conduit à postuler l'existence d'un état vitreux, le verre a pris dès lors la signification d'un état physique de matériau.

Un solide non cristallin peut être obtenu essentiellement par trois voies différentes; en conservant (bloquant) le désordre structural d'une phase liquide, en profitant du caractère désordonné d'une phase gazeuse ou en désorganisant une phase cristalline [2].

### I-1-3 Définition du verre

Définit le verre comme produit inorganique de la fusion qui s'est refroidie à un état rigide sans se cristalliser. Il n'y a aucune discontinuité dans les propriétés physiques quand le refroidissement ou le chauffage par la température du point de fusion et les modèles de rayon X ne montrent aucune régularité en cristal dans le réseau. La température de la vitrification ne peut pas être définie avec la même précision que le point de fusion.

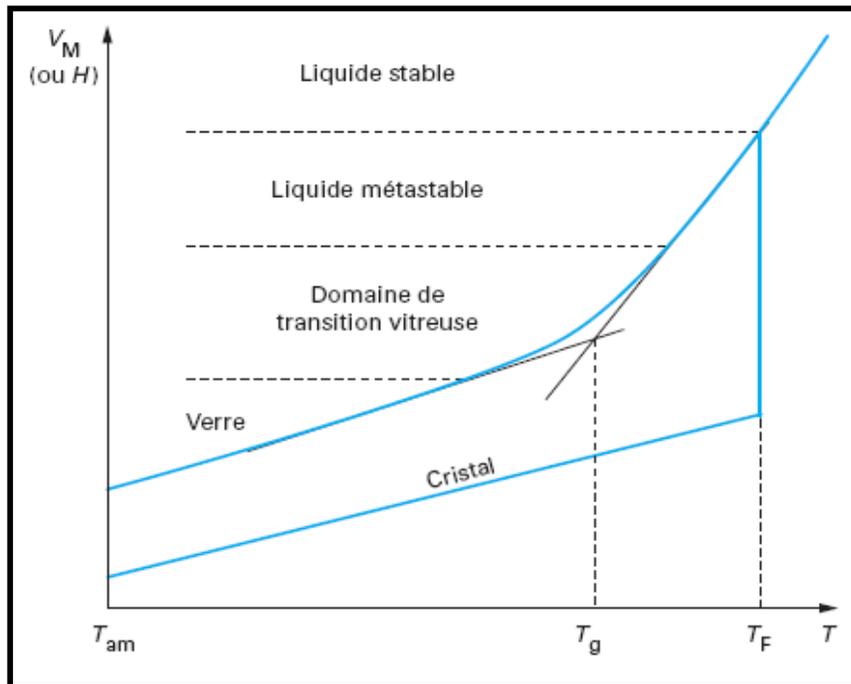
Bien qu'il existe plusieurs définitions pouvant être données pour un verre. Par exemple, l'Encyclopedia Universalis (Reyches, 1989) rapporte de nombreuses définitions du verre selon différents points de vues:

- Définition courante: solide obtenu par le figeage d'un liquide;
- Définition structurale: un verre est un solide non cristallin. On peut aussi dire que le verre est formé par un assemblage tridimensionnel désordonné de groupements structuraux fondamentaux, semblables à ceux de l'état cristallin;
- Définition thermodynamique: IL s'agit d'un matériau hors d'équilibre, dont l'énergie est supérieure à celle des produits cristallisés correspondants et dont le Retour à une situation plus stable (cristallisation) ne peut pas se faire qu'après des Durées considérables [3].

**I-1-4 La transition vitreuse**

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion  $T_f$  dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température. On parle alors de liquide verrogène. La figure 1 permet de comprendre la formation d'un verre. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire  $V_m$  (ou l'enthalpie  $H$ ) décroît avec la température. À une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l'enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent. Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles [4] :

- Un liquide est caractérisé par sa structure c'est-à-dire un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact que la température est basse.
- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, qu'on appelle « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard », est proportionnel à la viscosité.
- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température.



**Figure 1.1. :** Variations thermiques du volume spécifique  $V$  et de l'enthalpie  $H$  lors du passage de l'état liquide solide (vitreux ou cristallin).  $T_g$  = température de transition vitreuse,  $T_f$  = température de fusion.

### I.1.5. Primaire structurale des verres :

Le verre est un matériau solide amorphe aux rayons X. La structure de certains de ces verres monoatomique est connue alors que cela de d'autres n'a pas été encore déterminé. Peut est connu de la structure cristalline d'oxygène de rien du réseau vitreux. Le soufre forme des anneaux composés de huit atomes qu'ouvert à températures élevées et joignez dans de longues chaînes liées par les forces fortes dans une direction et lié en < force vander Waals >. faible cette structure à chaînes est chargée d'assurer l'aspect du réseau vitreux, la formation en cristal régulière est gênée pendant le refroidissement par les longues chaînes en forme de irrégulières, et un réseau est formé dans lequel aucun ordre de long distance n'existe.

C'est particulièrement important depuis que le même genre de structure a été récemment suggéré pour plusieurs verres plus compliqués [5].

### I-1-6 les règles de Zacharianen pour la Formation des verres

Zachariasen a considéré le verre relatif formant des capacités des oxydes et a conclu que l'état final pour la formation de verre est qu'une substance peut former les réseaux

tridimensionnels prolongés manquant de la périodicité avec une teneur en énergie comparable à celle du réseau en cristal correspondant. De cette condition, il a dérivé quatre règles pour la structure d'oxyde qui permettent à on de choisir ces oxydes qui tendent à former des verres. Ces règles étaient remarquablement réussies en prévoyant de nouveaux verres formant des oxydes aussi bien qu'inclure de tels oxydes connus à l'heure de leur formulation. Les règles sont les suivantes [6] :

1. Un atome d'oxygène est lié à pas plus de deux verres formant des atomes.
2. Le nombre de coordination du verre formant des atomes est petit.
3. Les polyèdres de l'oxygène partagent des coins avec l'un l'autre, pas des bords ou des visages.
4. Les polyèdres sont liés dans un réseau tridimensionnel.

Le tableau I.1 montre les oxydes formateur et modificateur du réseau

Les oxydes formateurs de réseau	Les oxydes modificateurs de réseau
<ul style="list-style-type: none"> <li>- sont les oxydes simples: <math>\text{SiO}_2</math>, <math>\text{GeO}_2</math>, <math>\text{B}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{As}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{P}_2\text{O}_5</math></li> <li>-faible distribution dans la longueur de liaison</li> <li>- La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres.</li> <li>- appelé cet oxygène, oxygène « <b>pontant</b> ».</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-sot essentiellement les oxydes alcalins <math>\text{M}_2\text{O}</math></li> <li>- L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins</li> <li>- a appelé cet oxygène, oxygène « <b>non pontant</b> ».</li> <li>- Un ion sodium associé à un oxygène non pontant est plus mobile qu'un ion <math>\text{Ca}^{++}</math> associé à deux oxygènes non pontant assurant la neutralité électrique</li> </ul>

**Table I.1** : les oxydes formateur et modificateur du réseau [1].

Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Ces oxydes, appelés intermédiaires, sont  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  pour les plus connus.

## I-2 Type de verres

### I-2.1. Verre de Phosphate

Les verres de phosphate sont importants par ce qu'ils sont semi-conducteurs. On note qu'une de ces applications est dans la fabrication des multiplicateurs d'électron (par conséquent amplificateurs) employant des dopants par Er. Les verres de phosphate d'indium qui ont un indice de réfraction élevé, une basse température de fusion, ils sont transparents sur une gamme de longueurs d'onde. Puisqu'il peut également dissoudre des concentrations significatives des éléments de terres rares (il a été conçu pour les déchets radioactifs), ils sont explorés pour de nouveaux optiquement dispositifs actifs (par exemple, les amplificateurs et les lasers fibre optiques) [7].

### I-2.2. Verres d'oxydes lourds

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes 'légers' tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , par des oxydes 'lourds' tels que  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [8],  $\text{TeO}_2$  [9]. De tels verres posséderont un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à 6-7  $\mu\text{m}$ . Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux. Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique

### I-2.3. Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont des matériaux originaux. On appelle chalcogènes les éléments (S, Se, Te) de la 16<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique. Ce sont des éléments qui donnent aux verres une faible énergie de phonon et augmentent la transparence en infrarouge. Ils sont des éléments faiblement coordonnés et leurs propriétés thermomécaniques rendent possibles leur mise en forme et leur utilisation quotidienne, ce qui couplé à des propriétés physiques intrinsèques remarquables permet d'envisager un large éventail d'applications. Leurs applications majeures concernent surtout le transparent dans la fenêtre atmosphérique (6 à 15  $\mu\text{m}$ ) et dans les composants optiques tels que les objectifs et les fibres optiques [10].

### I-2.4 Verres fluorés

Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation des systèmes optiques, à cause de leur structure qui donne des verres non tétraédriques, et une faible énergie de phonon qui leur confère des propriétés optiques remarquables [11]. Les verres fluorés, principalement de base fluor/alumine ou fluor/zircone (verre ZBLAN de formule  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ - $AlF_3$ - $NaF$ ), présentent une transparence sur un spectre très étendu et peuvent également être fortement dopés par des ions terre rare (jusque 50.000 ppm) pour la conception d'amplificateurs ou de lasers dits à up conversion. Les fibres fluorées sont utilisées dans des domaines variés : capteurs, spectroscopie IR, imagerie... Toutefois, ces verres sont extrêmement fragiles et chers [12].

### I-2.5. Autres verres

Le réseau anionique de certains verres est constitué d'anions mixtes: verres oxyhalogénés ( $O + X$ ;  $X = F, Cl, Br., I$ ) ou chalcogénés ( $S$  ou  $Se$  ou  $Te + X$ ). C'est le cas des verres fluophosphates. Les verres oxyiodés formés entre le métaphosphate d'argent  $AgPO_3$  et l'iodure  $AgI$ .

La substitution partielle de l'oxygène par l'azote conduit, en particulier, à un renforcement de la durabilité chimique. Ces verres oxynitrurés sont du type silico-aluminate -  $M - Si - Al - O - N$  ( $M = Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, \dots$ ), ou phosphate  $M - M' P - O - N$  ( $M = Na, M' = Mn, Fe, \text{par exemple}$ ) [13].

## I-3 Les verres d'oxyde d'antimoine :

### I-3 -1-Historique

L'objectif de ce travail est d'élaborer de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine et de les caractériser. Cet oxyde a toujours été ajouté dans des matrices vitreuses auparavant comme agent de finition, pour éliminer les bulles de gaz. Mais comme il a été signalé par Zackariasen[1], cet oxyde est un oxyde formateur, qui peut exister seul sous forme vitreuse[14-15-16] comme il peut donner des verres binaires ou multi composants en leur additionnant des oxydes alcalins[17,18]. Après les travaux pionniers de Portier et Dubois [19, 20], différents verres oxyhalogénés à base de  $Sb_2O_3$  ont été étudiés [21, 22], ces verres sont

souvent appelés des verres d'antimoniates, alors que cette appellation doit concerner beaucoup plus les composants basés sur l'antimoine (V) l'oxyde  $Sb_2O_5$ . Récemment, les expériences d'optique non linéaire perfectionnée avec un laser pulsé à 80ps à 532nm montrent un large coefficient d'absorption non linéaire supérieur à 20cm/GW, ce qui indique la possibilité d'utiliser les verres d'antimoine et les verres oxyhalogénés de plomb pour les limiteurs d'optiques [23]

Depuis les fameuses règles éditées par Zachariasen en 1932, la vitrification de l'oxyde d'antimoine pure fut impossible sans ajouts de formateurs classiques de verre tels que  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ . En 1939, Kordes fut le premier qui a pu obtenir des fragments de verre de  $Sb_2O_3$  par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion. Par addition de petites proportions d'oxydes alcalins, Hedden et Asklini ont obtenu des systèmes ternaires  $Sb_2O_3 - Al_2O_3 - R_2O$  (R=Na, K). D'autres systèmes ternaires virent le jour avec l'utilisation de 5% (mol) de bore tels que  $Sb_2O_3 - B_2O_3 - R_2O$  (R=Li, Na, K). Des binaires tels que  $Sb_2O_3 - Ti_2O_3$  ou  $Sb_2O_3 - Cs_2O_3$  ont démontrés les qualités de ces verres dans l'optique infrarouge.

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en œuvre des systèmes binaires  $Sb_2O_3 - R_m X_n$  (avec R=cation monovalent ou divalent ; X=F, Cl, Br, ou I). Par leurs qualités physiques supérieures, les verres  $Sb_2O_3 - PbCl_2$  représentent cette famille de verre d'oxyde d'antimoine halogéné. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres  $Sb_2O_3 - PbCl_2 - ZnCl_2$ . Quant à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain, plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part a mis en évidence  $Sb_2O_3 - CuI - Pb(Cl, Br ou I)_2$  des combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant  $PbCl_2$  et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine. Des recherches ont été menés sur la combinaison  $TeO_2 - Sb_2O_4$  ont été aussi mise en évidence [13].

### I-3 -2-Structure d'oxyde d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , le tétraoxyde d'antimoine  $Sb_2O_4$ , et le pentaoxyde  $Sb_2O_5$ .

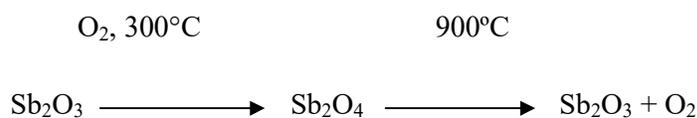
Le  $Sb_2O_3$  apparaît soit sous forme cubique, ou bien orthorhombique, ce qu'on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que le  $Sb_2O_4$  peut être monoclinique (clino-cervantite) ou souvent, orthorhombique (cervantite). le tétraoxyde d'antimoine est un

mélange de composants d'inter-valences contenant les ions :  $\text{Sb}^{3+}$ , et  $\text{Sb}^{5+}$  dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  [24].

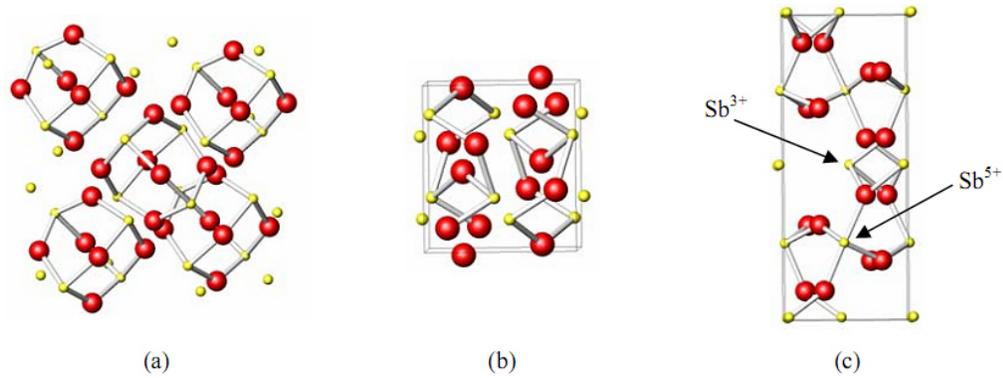
La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre, comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine. Ces deux structures sont schématisées sur la figure 1.2.

Transition sénarmontite–valentinite: Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considérée comme la plus stable polymorphe de trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique (sénarmontite la forme la plus stable à basse température) a été le sujet de plusieurs auteurs . Jones et al ont calculé une valeur de  $650^\circ\text{C}$  à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarqué à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de  $600^\circ\text{C}$  peut donner plus stable thermodynamiquement sénarmontite.

*Oxydation* : par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  qui peut être considéré comme un composé classique d'inter-valence  $\text{Sb}(\text{III}, \text{V})$ .  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  se décompose au-delà de  $900^\circ\text{C}$  en redonnant  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  plus de l'oxyde. Cet oxygène sert d'agitateur gazeux permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.



*Point de fusion* : il n'y a pas assez d'études sur le point de fusion de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , mais dans la littérature, il est référé que la température de fusion est de  $655^\circ\text{C}$ . Cependant Golemski et al ont rapporté une température de  $643^\circ\text{C}$  dans leurs travail, tandis qu'autres ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre  $640$  et  $655^\circ\text{C}$  en dépendant de la vitesse de chauffage [25].



**Figure 2 :** Structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.

### I.3.3. Propriétés Physiques et chimiques:

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic. Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau. Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Dans les solutions acides donnant des acides poly antimoniques complexes ; et dans les solutions basiques forme d'antimoniates.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Masse molaire ;291.52g/mole
- Point de fusion : 656 °C (en l'absence d'oxygène).
- Point d'ébullition : 1 425 °C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre Cette température
- Densité : 5,2 (cubique) ; 5,67 (orthorhombique)
- Tension de vapeur : 133 Pa à 574 °C
- Densité de vapeur (air = 1) : 19,8 à 1 560 °C

## I.4 Spectroscopie des ions de terres rares

### I-4-1 Définition

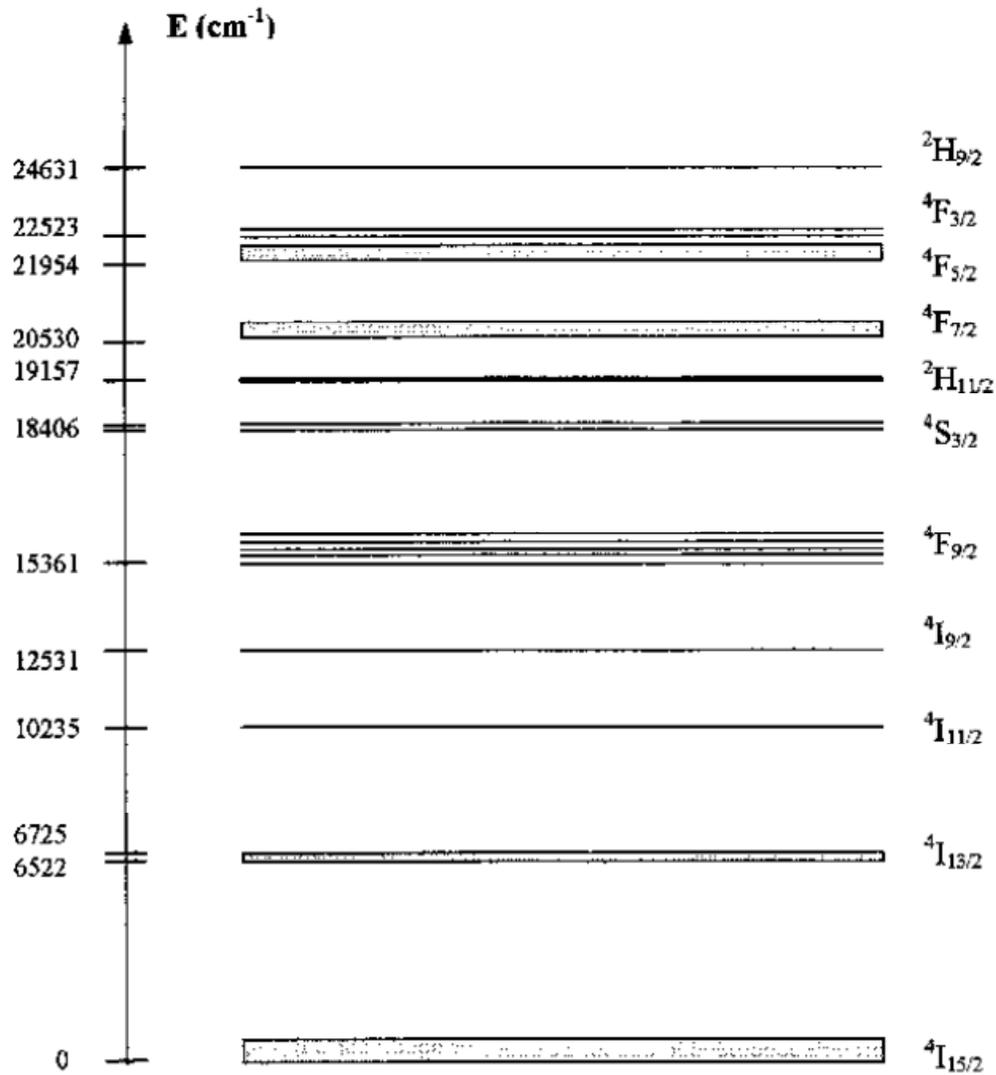
L'erbium, l'élément avec lequel nos échantillons sont dopés, fait partie de la famille des lanthanides qui ont des numéros atomiques compris entre  $Z=57$  (lanthanide) et  $Z=71$  (Lutétium). Ces éléments sont souvent assimilés au groupe des terres rares, qui contiennent en plus les éléments scandium et yttrium. Leur structure électronique est celle du Xénon :

$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$ , à laquelle s'ajoutent deux électrons 6s, des électrons 4f et éventuellement un électron 5d. Dans les matériaux solides on les retrouve généralement sous la forme d'ions trivalents de configuration  $[\text{Xe}] 4f^n$ , correspondant au remplissage progressif de la couche 4f du système périodique des éléments.

La principale caractéristique des terres rares est le phénomène de contraction des sous-couches 4f. Sous l'influence d'un important puits de potentiel à proximité du noyau, des sous-couches 4f, l'extension spatiale des fonctions d'onde électromagnétique diminue au début de la famille des lanthanides. Ceci a pour effet d'attirer vers les couches internes les électrons 4f qui seront ainsi protégés de l'extérieur par les couches externes 5s et 5p.

La contraction de l'orbitale 4f, connue sous le nom de "**contraction des lanthanides**", fait la particularité de ces ions et se reflète dans bon nombre de leurs propriétés. Les transitions issues des niveaux d'énergie de cette configuration incomplète 4f, engendrent des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Notre choix s'est porté sur l'ion  $\text{Er}^{3+}$  qui émet dans le domaine 1530-1570nm une forte émission. Les niveaux d'énergie 4f correspondant à chaque état possible  $^2S+^1L_J$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  sont schématisés [26], sur la figure I.3



**Figure 1.3:** Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

Ce schéma indique les positions relatives des niveaux excités par rapport au niveau fondamental  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . Les transitions de type 4f-4f entre ces niveaux sont interdites par les règles de Laporte. Lorsque l'ion  $\text{Er}^{3+}$  se trouve dans un réseau vitreux, les transitions au sein d'une même couche deviennent possibles car il y a mélange des parités dû :

- soit à la distorsion du site d' $\text{Er}^{3+}$ ,
- soit au mélange avec des états de la bande de transfert de charge.

L'émission à 1500nm est obtenue à partir d'une configuration à 3 niveaux [Polman]. Cette émission correspond à la transition de l'état métastable  ${}^4I_{13/2}$  vers l'état fondamental  ${}^4I_{15/2}$ . Pour obtenir cette émission, il est préférable d'exciter soit à 1480nm (transition  $4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) soit à 980nm (transition  ${}^4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ ). Une excitation à 1480nm présente l'inconvénient d'être proche de la longueur d'onde d'émission. Pour limiter les pertes par réabsorption, les matériaux doivent être faiblement dopés conduisant à une diminution du gain. C'est pourquoi, il est préférable d'utiliser l'excitation à 980nm. Le coefficient d'absorption à 980nm étant faible, il faut donc augmenter la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  pour absorber l'énergie d'excitation sur plusieurs centimètres, ce qui provoque un phénomène d'extinction de luminescence par effet de concentration.

## I.4.2. Interaction du rayonnement avec les ions terres rares

### I.4.2.1 Absorption

Lorsqu'une onde électromagnétique composée de photons d'énergie  $E = h\nu$  pénètre dans un matériau contenant des ions TR, l'absorption des photons se traduit par le passage de l'ion TR de son niveau fondamental à un niveau excité. La différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux niveaux correspond à l'énergie des photons de l'onde électromagnétique (figure I.4).

A partir du niveau excité, il peut y avoir absorption d'un second photon vers un niveau d'énergie supérieur. Ce processus provoque une diminution du rendement quantique pour ce niveau excité.

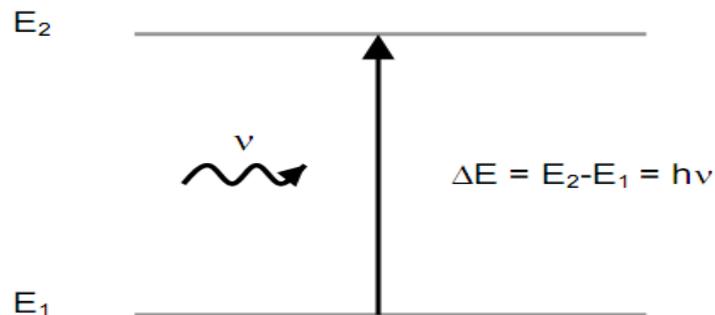
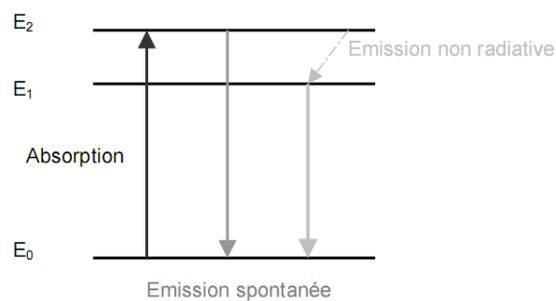


Figure I.4 : Absorption d'un photon.

### I.4.2.2 Emission

#### a) Emission spontanée :

Dans ce cas, les ions restituent l'énergie absorbée par émission de lumière. C'est le phénomène d'émission spontanée présenté à la figure 1.6. L'ion situé dans un état d'énergie supérieur se désexcite spontanément dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie  $h\nu = E_2 - E_0$ .

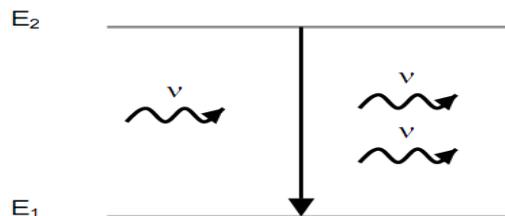


**Figure 1.5 :** Emission spontanée d'un photon.

#### b) Emission stimulée

Le principe de l'émission stimulée, proposé par Albert Einstein en 1917, est représenté à la figure 1.5. L'atome excité émet un photon grâce à la stimulation que provoque l'arrivée d'un photon d'énergie :

$$h\nu = E_1 - E_0$$



**Figure 1.6 :** Principe de l'émission stimulée d'un photon.

La particularité de ce type d'émission est que le photon stimulé prend strictement les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et trajectoire...) que le photon

incident. L'émission stimulée agit donc comme une duplication de la lumière. Ce processus est le principe de base de l'amplification optique et de l'effet laser.

Pour provoquer cette émission stimulée, il est nécessaire d'atteindre un régime d'inversion de population entre E1 et E0, par excitation lumineuse — on parle dans ce cas de « pompage optique » — ou électrique.

#### I-4-2-2. La relaxation multi phonon

Les ions peuvent se désexciter en dissipant l'énergie vers le réseau, par la création de phonons. Si l'énergie excédentaire est plus importante que l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément, d'où le terme de relaxation multiphonon. Il est supposé que ce sont les phonons de plus haute énergie qui entrent en jeu, de manière à en limiter le nombre participant à la transition. La probabilité de relaxation multiphonon en fonction de la température est donnée par la relation I.1

$$W_{MP}(T) = W_{MP}(0) \left[ \frac{\exp(h\omega/kT)}{\exp(h\omega/kT) - 1} \right]^p$$

$W_{MP}(0)$  est le taux d'émission multiphonon à basse température

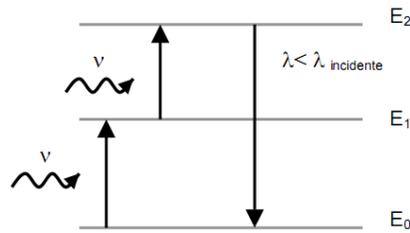
$p$  le nombre de phonons d'énergie  $h\omega$  mis en jeu dans la transition.

Cette probabilité sera d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau sera élevée.

#### I-4-2-3 Absorption dans l'état excité

L'absorption dans l'état excité AEE (ESA Excited State Absorption) est un processus d'up-conversion. Il est présenté à la figure I.7. 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 « self-terminating » et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe. Ce processus permet de réaliser des lasers à up-conversion.



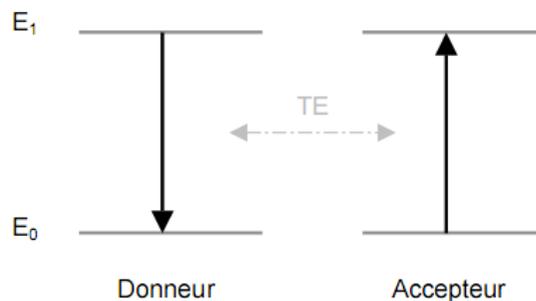
**Figure I.7 :** Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).

#### I-4-2-4 Les transferts d'énergie

Les transferts d'énergie sont fonction du taux de dopage en ions TR dans la matrice. Ils peuvent s'effectuer entre deux ions, identiques ou de nature différente, lorsque la concentration en TR est élevée. Lorsque la distance séparant les deux ions est faible, un ion donneur (D) va alors transférer son énergie vers un ion accepteur (A). La probabilité de transfert d'énergie est liée au recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur. On distingue deux cas, suivant que l'ion A se trouve initialement dans son état fondamental ou dans un état excité [27].

##### I-4-2-4.1 L'ion accepteur se trouve initialement dans son état fondamental

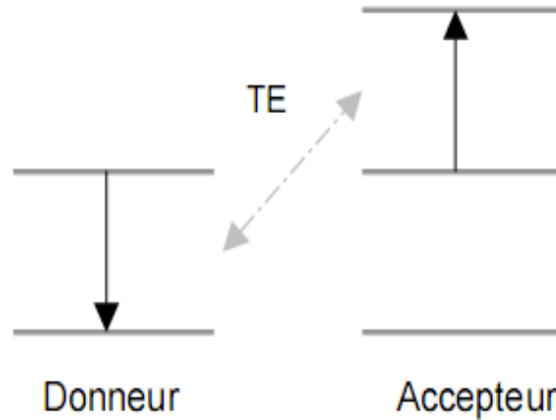
L'énergie libérée par un ion donneur situé dans son premier état excité ( $ED_1$ ), va promouvoir un deuxième ion (accepteur) situé dans son état fondamental ( $EA_0$ ) vers l'état  $EA_1$  (Figure 1.8). Ce transfert d'énergie, mis en jeu dans le cas des guides d'onde dopés  $Er^{3+}$ , peut prendre fin lorsque l'énergie transférée se retrouve piégée par une impureté. Dans le cas d'un codopage  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ , l'énergie libérée par l'ion donneur  $Yb^{3+}$  va renforcer l'énergie d'excitation de l'ion accepteur  $Er^{3+}$ .



**Figure 1.8 :** Principe général d'un transfert d'énergie (TE).

#### I-4-2-4.2 L'ion accepteur se trouve initialement dans un état excité

L'addition de photon par transfert d'énergie (APTE) se produit entre deux ions se trouvant dans un état excité (Figure 1.9).



**Figure 1.9 :** Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie.

Ce type de transfert d'énergie conduit à des émissions à partir d'un niveau d'énergie supérieur au niveau excité initialement. Ce processus est observé dans les verres de fluorures dopés  $\text{Er}^{3+}$ . Les transferts d'énergie sont des phénomènes importants dans le cas de systèmes amplificateurs. En effet, ils peuvent accroître ou bien éteindre la fluorescence responsable de l'amplification.

#### I-4-2-5 Durée de vie

La durée de vie de l'état excité est la durée moyenne pendant laquelle les atomes restent dans l'état excité. La durée de vie est inversement proportionnelle à la probabilité par unité de temps pour un ion de quitter l'état excité par une transition radiative et/ou non-radiative. Elle est définie à l'aide des probabilités de transitions radiatives  $W_R$ , non-radiatives  $W_{NR}$  et de transferts d'énergies  $W_{TE}$  depuis un niveau d'énergie, par la relation (I.2):

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{NR} = W_R + W_{MP} + W_{TE} \quad (\text{I.2})$$

Dans le cas d'un faible dopage terre-rare les transferts d'énergie entre terres rares voisines sont faibles, ce qui réduit la probabilité de désexcitation non radiative  $W_{NR}$  à la probabilité de relaxation multiphonon  $W_{MP}$ .

La durée de vie radiative  $\tau_{rad} = 1/W_R$  découle de la fluorescence d'un niveau excité vers un niveau inférieur et peut être calculée par la théorie de Judd-Ofelt .

**8. Références:**

- [1] W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
- [2] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [3] T. Lonbardo, Thèse de l'Université de Paris XII (2002)
- [4] J. Barton, C. Guillemet, Le verre, 17 avenue du Hoggar Parc d'activités de Courtaboeuf,
- [5] A. Winter, Journal of the American ceramic society. Vol. 40, No. 2 (1957).
- [6] R. H. Doremus, Glass Science, Library of Congress Cataloging in Publication Data, (1994).
- [7] C. Barry Carter, M. Grant Norton, Ceramic Materials Science and Engineering, Library of Congress Control Number: 2006938045, (2007).
  
- [8] M. J. Buerger and S. B. Hendricks Z. Kristallogr. Kristallgeom. 98 (1938) 1
- [9] C. Svensson Acta. Crystallogr. B 30 (1974) 458.
- [10] T. Rouxel, J. Am. Ceram. Soc. 90 (10)3019-3039 (2007)
- [11] P. W. France, "Fluoride glass optical Fibres", CRC Press Inc (1990).
- [12] P. W. France, "Fluoride glass optical Fibres", CRC Press Inc (1990).
- [13] S. Parmentier, Thèse de l'Université de Limoges (2010).
- [14] M. T. Soltani, Thèse de l'Université de Biskra, 2005
- [15] J. F. Bednarik. J. A. Neely, Glastech. Ber. 55(6), 126 (1982)
- [16] E. Kordes, Z. Phys. Chem., B43, 173 (1939).
- [17] A. Winter, Verres et Réfract., 9, 147 (1955).
- [18] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, J. Phys. Chem. Solids, 64(12), 2307 (2003).
- [19] B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, Mat. Res. Bull., 19, 1317 (1984).
- [20] B. Dubois, J. J. Videau, M. Couzi, J. Portier, J. Non Cryst. Solids, 88, 355 (1986)
- [21] M. Nalin, M. J. Poulain, M. A. Poulain, S. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non Cryst. Solids, 284, 110 (2001).
- [22] M. Legouera, P. Kostka, M. Poulain, J. Chem. Phys. Solids, 65, 901 (2004).
- [23] R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4694.
- [24] R. G. Orman, mémoire de Master de l'Université de Warwick (2005)

- [25] K. Lakhdari. Mémoire de magistère de l'Université de Biskra.
- [26] L. Petit, Thèse de l'Université de Bordeaux (2002).
- [27] H. Haquin, Thèse de l'Université de Rennes1(2003)

**II-1. SYNTHÈSE DES VERRES****II-1-1 Produits de départ**

Les oxydes utilisés dans la synthèse des verres étudiés ont une pureté minimale de 99% et ils proviennent de chez Acros, Merk ou Fluka. Ils ont rassemblés dans le tableau II.1.

Produit	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C) de l'oxyde
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291.4	656
k <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.21	891
pbCO <sub>3</sub>	267.21	888
ZnO	81.38	1975

**Tableau II.1** : Masse molaire et température de fusion des produits de départ.

**II-1-2 Choix du creuset**

Dans notre travail on utilise les creusets de type de verre sodocalcique. Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résistés à des températures de fusion supérieure à 1200°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène.

Les tubes sodocalcique qui sont employés dans la plupart des verres de ce travail, sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

**II-2.METHODES DE CARACTERISATION DES VERRE:****II-2.1 Diffraction aux rayons X:**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation physico-chimique qui permet de rendre compte de l'organisation de la matière. Elle est très largement utilisée pour la caractérisation des solides cristallisés, bien que des études par DRX soient menées sur des verres et même des liquides. Cette technique permet de remonter à des informations sur la structure des composés cristallisés comme le groupe d'espace, les paramètres de maille la taille et forme des cristallites mais aussi les positions des atomes dans

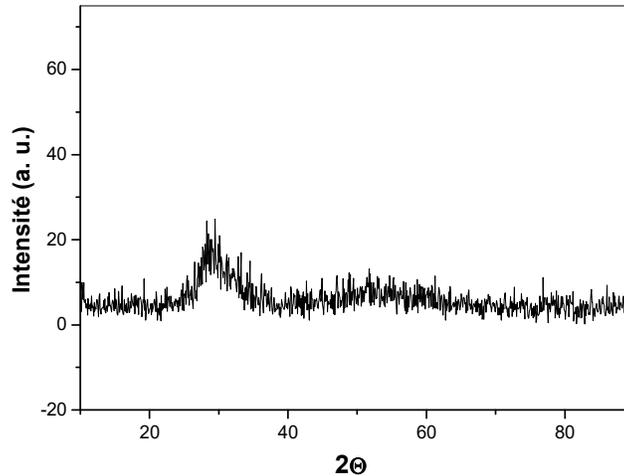
la maille [1]. Un rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  lorsqu'il entre en collision avec un matériau cristallin, il se diffracte dans la direction du même angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par l'équation :  $2d\sin\theta = \lambda$

Les spectres de DRX ont été effectués via un diffractomètre de rayons X de poudres Bruker D8 ADVANCE à température ambiante fonctionnant avec la longueur d'onde  $K\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda=1.54056$ ). Il est équipé d'une base de données cristallographique actualisée (ICDD-PDF) qui permet de faire le dépouillement des spectres. La DRX nous a permis de vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés.

Le verre contrairement au cristal présente un désordre qui peut être observé en diffraction X (voir figure II-2). En effet, on remarque l'absence de raies discrètes de diffraction sur le spectre de diffraction du verre au profit une large bosse visible (halos) créée par des distributions de raies liées au désordre inhérent dans le solide et positionnée à proximité des pics les plus intenses des produits de départ.



**Figure II.1:** Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.



**Figure II.2:** diffractogramme d'un verre 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 K<sub>2</sub>O-10 PbO.

## II-2.2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction provient du phénomène de réfraction qui désigne le changement de direction de la lumière au passage d'un milieu à un autre. La notion d'indice a d'abord été introduit empiriquement comme coefficient dans les lois de Snell – Descartes.

L'indice de réfraction d'un milieu détermine pour un caractère la vitesse de propagation de cette radiation dans ce milieu, étant la vitesse de propagation de la radiation considérée dans le milieu étudié. L'indice décroît lorsque la longueur d'onde augmente. Cette variation est définie comme étant la dispersion. Elle est représentée souvent par  $D = dn / d\lambda$ . L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre.

Les verres à base de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont caractérisés par des indices de réfraction supérieurs à 2 dans le domaine visible, ce qui rend difficiles leurs mesures par des réfractomètres classiques qui ne peuvent atteindre des valeurs supérieures à 1.8 [2]. Deux méthodes peuvent être utilisées pour la mesure l'indice de réfraction supérieures :

## a) Méthode de la lame à face parallèle

Ce procédé à une mesure plus au moins précise sur des lames à faces parallèles et polies. La méthode est suggérée par J.M. Turlet qui consiste en la mesure de l'épaisseur optique de l'échantillon grâce à un microscope optique muni d'un agrandissement étalonné.

La présentation de la méthode est illustrée à la figure II.3. A l'aide d'un microscope optique, et par des mises au point successives en A (sur face supérieure de la lame) puis B (image virtuelle de la face inférieure au travers de la lame d'indice  $n > 1$  de sa base C) et en C (surface inférieure réelle de la lame [base de la lame]). On obtient :

$$N \sin \alpha_1 = \sin \alpha_2 \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Avec} \quad \text{tg } \alpha_1 = AX / AC \text{ et } \text{tg } \alpha_2 = AX / AB \quad (\text{II.2})$$

Or avec l'objectif utilisé les angles  $\alpha_i$  sont très petits donc :

$$N = (\sin \alpha_1 / \sin \alpha_2) = \text{tg } \alpha_1 / \text{tg } \alpha_2 = AC / AB \quad (\text{II.3})$$

Avec comme incertitude relative sur la mesure :

$$\Delta n / n = \Delta AC / AC - \Delta AB / AB < \Delta P / AB \text{ ou } \Delta P = 10^{-2} \text{ mm} \quad (\text{II.4})$$

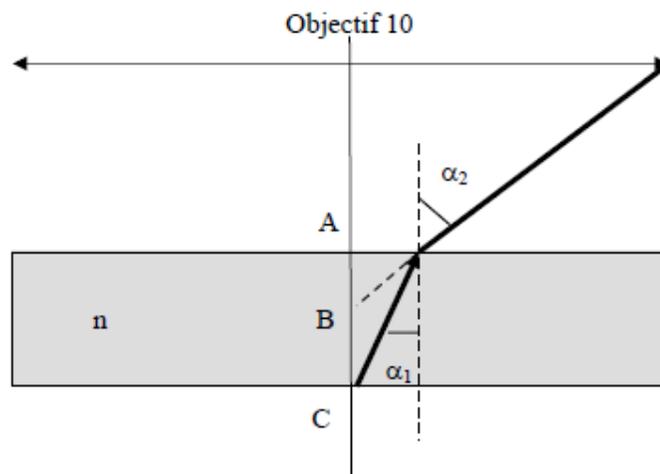


Figure II.3 : Schéma descriptif de la méthode de mesure de l'indice de réfraction [3].

## b) La technique de M – Lines

Elle consiste à accoupler un prisme avec la surface de l'échantillon à analyser. La surface de contact doit être parfaitement plane pour assurer un bon couplage avec le prisme. L'ensemble ainsi formé subit une rotation  $\theta$ . Pour chaque valeur de  $\theta$  correspond une valeur de l'angle  $\theta_1$  déterminé à partir de l'indice de l'air et du prisme connus. D'après la valeur de  $\theta_1$ , trois cas possibles sont mis en évidence en mesurant l'intensité réfléchi par la photodiode.

- $\theta_1 > \theta_L$   $\longrightarrow$  réflexion totale. La photodiode mesure une intensité  $I$  du faisceau réfléchi.
- $\theta_1 = \theta_L$   $\longrightarrow$  premier phénomène de réfraction de réfraction avec un angle  $\theta_2 = 90^\circ$ . La formule de Snell \_ Descartes [4] donne :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Soit } n_2 = n_1 \sin \theta_1 \quad (\text{II.6})$$

- $\theta_1 < \theta_L$   $\longrightarrow$  réfraction normale régie par la loi de Snell–Descartes.

Le prisme utilisé pour les mesures de l'indice de réfraction est un prisme MHETRICON de rutile (figure II.4).

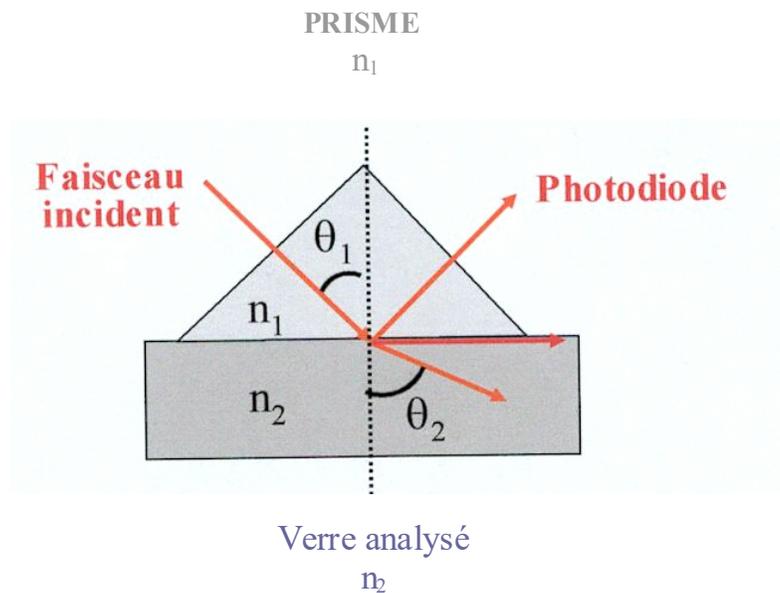


Figure II.4 : Schéma du banc de mesure M – Lines.

**II-2.3 Masse volumique :**

La densité d'un matériau est une de ses propriétés fondamentales. Selon les publications, l'unité indiquée pour un matériau sera sa masse volumique ou la densité. La masse volumique est un rapport établi entre la masse d'un matériau et son volume et les unités seront exprimées en  $\text{g.cm}^{-3}$ . La densité permet de s'affranchir de l'unité puisqu'on rapporte la masse volumique d'un matériau à celle de l'eau qui par définition possède une densité de 1. Cette propriété est rarement prise en compte dans la sélection d'un matériau en clinique [5]. On peut la mesurer par la méthode du pycnomètre qui permet d'atteindre la quatrième décimale. L'autre méthode est celle de la poussée hydrostatique.

**Méthode de pycnomètre :**

Cet appareil (Figure II.5) utilise usuellement trois volumes de chambre (1 cc, 3.5 cc, 10 cc). Le gaz est introduit avec une pression de 19,5 Psi sous température ambiante. L'échantillon pesé (masse > 1 g) est introduit dans la chambre hermétique ou la cellule de mesure, accompagné d'une (ou de deux billes) bille dont le volume est initialement connu. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble et de déduire donc le volume de l'échantillon. La précision usuelle de la mesure est de  $\pm 0.001$  cc soit 0.01% du volume maximum de la chambre.



**Figure II.5** : Pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS.

## II-2.4 - Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie de l'infrarouge sert à mettre en évidence l'effet des vibrations des niveaux d'énergies. Cette technique permet l'analyse et l'identification des molécules complexes par leur signature d'absorption dans l'infrarouge. Dans cette technique, l'énergie incidente dans l'infrarouge fait vibrer les liaisons covalentes entre les atomes et les molécules. Puisque les liaisons entre les atomes de différentes masses ont des différentes forces de liaison [6].

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau vitreux. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques.

La vibration d'une liaison dans un matériau présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde d'après l'expression :

$$\lambda = 2 \pi c \sqrt{\frac{\mu}{f}} \quad (\text{II.7})$$

Avec  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide

$\mu$  : Masse réduite des vibreurs

$f$  : constante de force de la liaison

Les bandes de vibration du verre sont ainsi généralement attribuées en fonction des unités structurales existant dans le cristal présentant les mêmes entités. En s'appuyant sur la similarité entre l'origine des modes vibrationnels dans les verres et les cristaux, le spectre IR d'un verre peut être reproduit de façon satisfaisante en utilisant les fréquences et les intensités des bandes des cristaux. Les spectres des verres et des cristaux voisins correspondants sont généralement similaires avec un élargissement systématique des bandes pour le système vitreux [7]. Habituellement, l'analyse en spectroscopie infrarouge se fait en mode de transmission.

Les spectres de transmission ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Bomem Michelson 100 dans un domaine de mesure qui s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## II.2-5 Spectroscopie dans l'UV-Vis

Les spectres d'absorption optique ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau CARY 5 et du logiciel CARY Win UV opérant entre 200 nm et 3000 nm ‘



**Figure II.12 :** Spectrophotomètre UV-V-NIR Carry 5

Dans la plupart des cas, les spectrophotomètres sont conçus pour être utilisés sans aucune connaissance particulière ou de formation, L'échantillon préparé se présente sous forme d'un verre plat poli, d'épaisseur 1-2mm [8].

L'expérience consiste à mesurer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde lorsqu'un faisceau de rayons lumineux monochromatique d'intensité  $I_0$  traverse le matériau étudié [9]. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande donc le verre n'est alors plus transparent [10]. Pour déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite il suffit d'appliquer la formule :

$$E_g = hc / \lambda \quad (\text{II.8})$$

$E_g$  l'énergie du gap,  
 $h=6.62 \cdot 10^{-34}$  j.s : Constante de Plank.

$C = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  : vitesse de la lumière le visible.

$\lambda$  : longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètre.

### II-2.6 Mesure des modules élastiques

On a procédé à la mesure des propriétés élastiques par échographie ultrasonore en utilisant un montage dit : Pulse-echo. Cette technique est basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversale  $V_T$  d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10KHz et quelques centaines de MHz.

Dans la méthode pulse-écho, les transducteurs piézoélectriques (émetteurs et récepteurs à la fois) (Voir la figure II-14) génèrent une impulsion mécanique d'excitation de 15 MHz transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'une graisse. Sur l'écran de l'oscilloscope; le signal composé d'une séquence d'échos d'amplitudes correspondant aux réflexions successives de l'onde ultrasonore sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur. La mesure du  $\Delta T$  (temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs) permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation:

$$V = \frac{2e}{\Delta T}$$

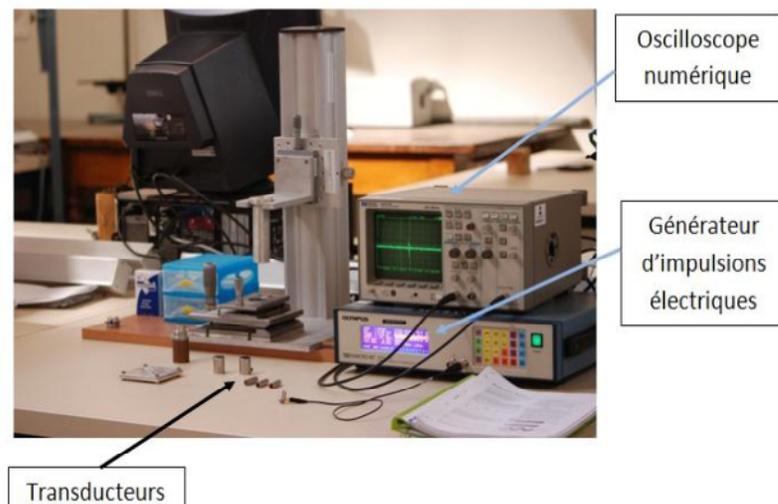


Figure (II-14): Montage des mesures élastiques

Les modules élastiques E, G, K,  $\nu$  sont calculés à partir des mesures des vitesses de propagation longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  en utilisant les expressions suivantes:

Module de Young: 
$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2}$$

Module de cisellement: 
$$G = \rho V_T^2$$

Module longitudinale 
$$L = \rho V_L^2$$

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

Coefficient de Poisson: 
$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)}$$

Ou :  $V_L$  est la vitesse de propagation longitudinale

$V_T$  est la vitesse de propagation transversale

$\rho$  est la masse volumique.

**Référence**

- [1] M. R. Lionel, Thèse de l'Université Bordeaux 1, (2010).
- [2] F. Rahal, mémoire de magistère de l'Université de Biskra,
- [3] B. Dubois, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1984).
- [4] S. Ungar, Fibres Optiques, Théorie et application, Bordas, Paris, (1989).
- [5] P. Millet, P. Weiss, Propriétés physique des matériaux dentaires, cours, (2009).
- [6] M. Csele, Fundamentals of light sources and laser, Wiley-Interscience publication (2004).
- [7] V. Nazaball, Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1999).
- [8] H. Keppler, Am. Min., 77, (1992) 62-75.
- [9] L. Petit, Thèse de l'Université de Bordeaux (2002).
- [10] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).

### III -1-1 Synthèse des verres

Le verre est préparé par un mélange de 3g ou 5g (selon la taille de l'échantillon) des produits de départ selon les compositions choisies mixés dans des creusets en verre sodocalcique ou silice. Ce dernier est chauffé à température voisinant 800°C. Les oxydes alcalins ajoutés sont sous forme de carbonates qui donnent lieu à des composés oxydes par dégagement de CO<sub>2</sub> lors de la fusion du verre.

La durée de maintien de la température de fusion est choisie en fonction de composition [1] ; (3-5 minutes environ). Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton. L'obtention de matériaux vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu, on utilise généralement deux processus de trempes :

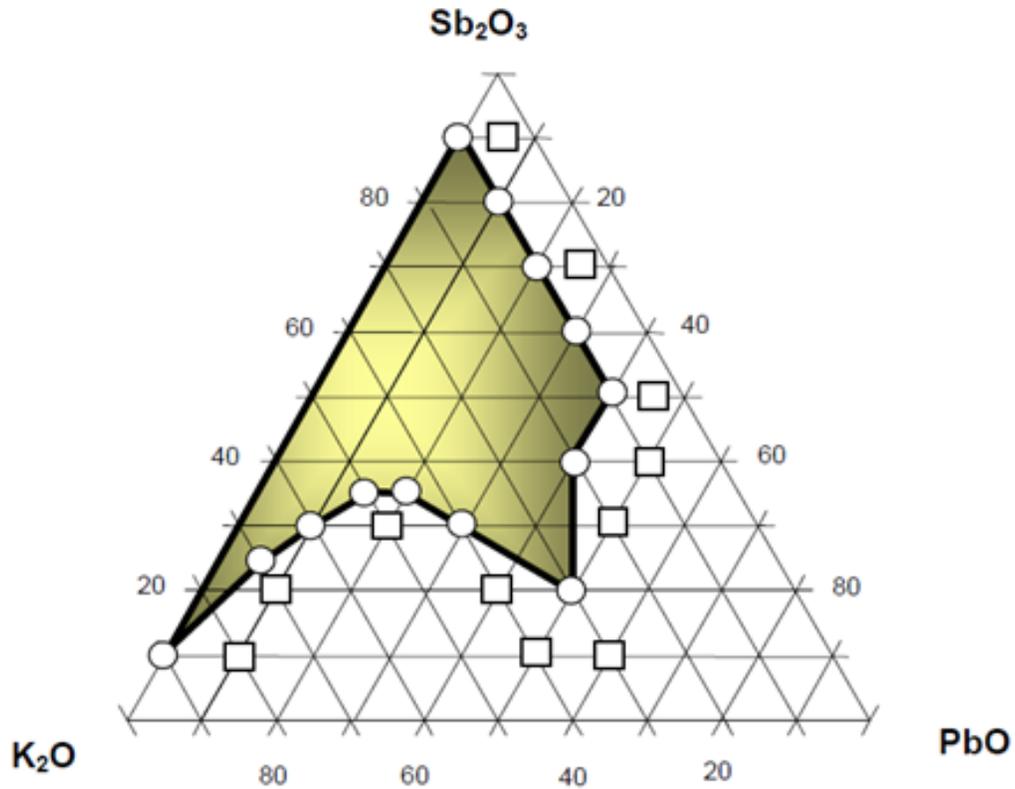
- ✓ Le liquide est coulé sur une plaque de laiton. Le verre obtenu est sous forme de bille de 0.5-1mm épaisseur.
- ✓ Le liquide est coulé sur une plaque de laiton chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse ( $T_g - 10$ ), suivie instantanément d'un recuit dans un four d'environ plusieurs heures à cette même température. Pour obtenir un verre massif dans différentes formes, le bain fondu est coulé dans des moules en laiton préchauffé.

### III -1-2 Recuit des verres :

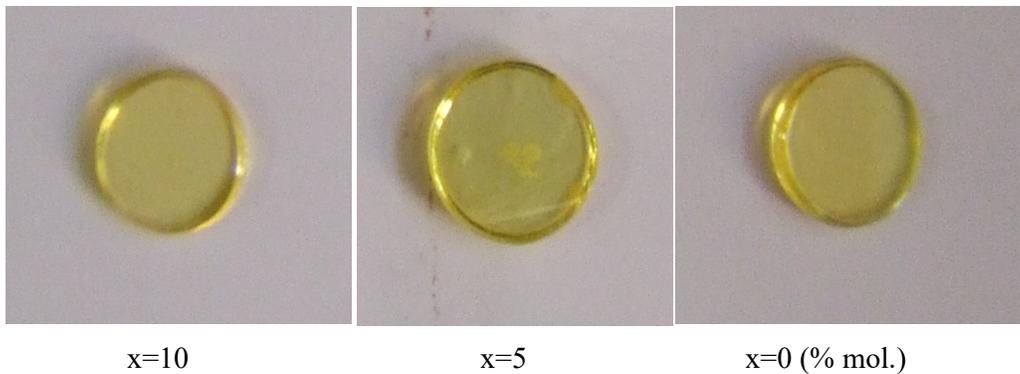
Le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes résiduelles est le recuit. La méthode consiste à réchauffer le verre à une température uniforme dans un domaine de température inférieure à la température de transition vitreuse-ou domaine de recuit- pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Le verre est ensuite refroidi dans le four coupé. La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la température de transition vitreuse du verre.

### III-1-3 Domaine vitreux de système ternaire (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-PbO)

Dans ses travaux, M.T.Soltani [2] rapporte, l'existence de verres ternaires stables dans les systèmes Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-k<sub>2</sub>O-PbO. La figure (III.2) montre les domaines vitreux de ce système. Dans notre travail, nous nous sommes basé sur ce système en ajoutant un quatrième oxyde en occurrence le ZnO selon la composition : (70-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20K<sub>2</sub>O-10PbO-x ZnO.

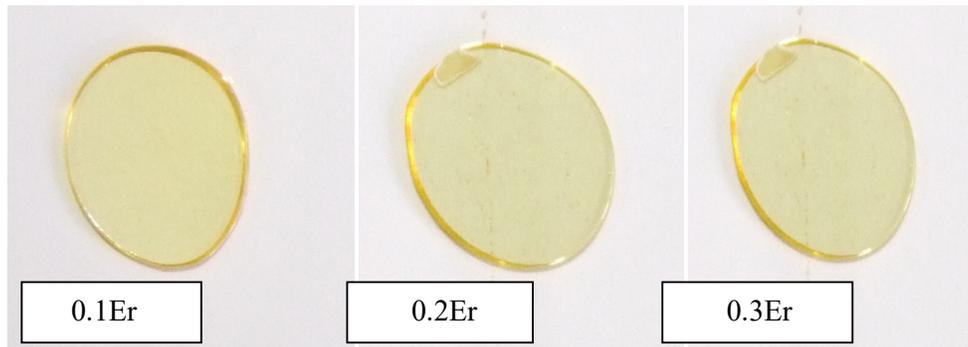


La figure III. 2 illustre les photos des verres dans les compositions  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-10\text{PbO}-x\text{ZnO}$ .



**Figure III. 2 :** Verres dans la composition :  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-10\text{PbO}-x\text{ZnO}$ .

Nous nous proposons d'étudier le système quaternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{ZnO}$  et préparé La série d'échantillons de verres dans les compositions **Fig (III.3)**  $(65\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}-10\text{PbO}-5\text{ZnO})$ . Les verres sont dopés par des quantités en oxyde d'erbium avec les Concentrations molaires (0.1 %, 0.2 % et 0.3%)

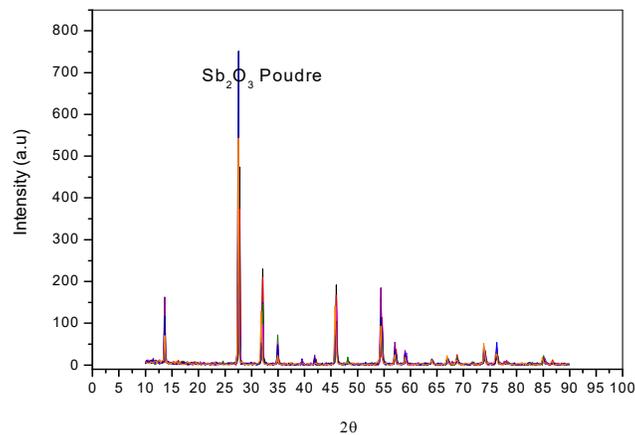


**Figure III.3:** (65  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -20  $\text{K}_2\text{O}$  -10 $\text{PbO}$ -5 $\text{ZnO}$ )

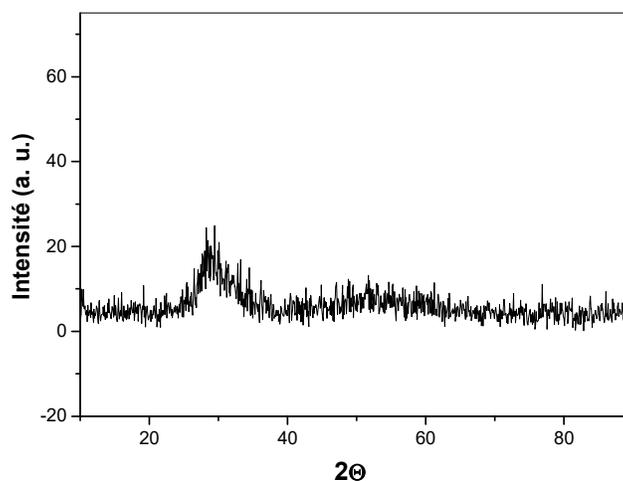
### III-2 Caractérisation des verres

#### III-2-1 Diffraction de rayon X

Les figure III.4 et montre le spectre DRX pour le produit de départ d'oxyde d'antimoine. La figure III.6 montre le spectre DRX pour le verre de la composition (65 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 20  $\text{K}_2\text{O}$  -10  $\text{PbO}$ -5 $\text{ZnO}$ )



**Figure III.4 :** diffractogramme des rayons X pour la poudre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$



**Figure III.5** : diffractogramme d'un verre 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15 K<sub>2</sub>O-10PbO-5ZnO

Le spectre de la figure III.5 confirme la nature amorphe de notre verre et montre l'absence des pics de cristallisation caractéristiques des phases cristallines [3,4]. On remarque la présence d'un halo à  $\sim 30^\circ$  qui est positionné à proximité du pic le plus intense du produit de départ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5].

### III-2-2 Caractéristiques optiques

#### III-2-2-1 Les spectres infrarouges

Les spectres FTIR en mode de transmission des verres de la composition 65Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 PbO-20K<sub>2</sub>O-5ZnO dopé en Erbium sont montrés sur la figure III.6.

Tous les spectres sont pratiquement identiques et présentent les mêmes bandes d'absorption. Donc le dopage en erbium n'a d'effet sur les bandes d'absorption vu les faibles concentrations utilisées. Les spectres montrent une bande d'absorption large vers 3500 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est originaire du groupement OH<sup>-</sup> présente dans la poudre de départ [6] ou durant la synthèse du verre par absorption de molécules d'eau du laboratoire. Une deuxième bande située vers 2600 cm<sup>-1</sup> est due aux modes de vibration de CO<sub>2</sub> présent dans la cellule du spectrophotomètre. Une autre bande d'absorption extrinsèque est observée entre 1700 et 1900 cm<sup>-1</sup>, qui correspond aux vibrations de la molécule d'eau. Une dernière bande extrinsèque aussi à 984cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration fondamentale des liaisons Si-O et qui résulte à des anions de silicate due au creuset de silice utilisé [4].

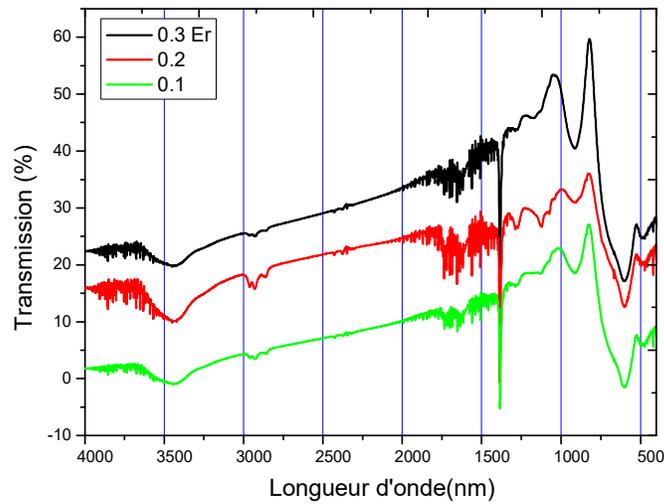


Figure III.6 : Spectres infrarouges des verres  $65\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{PbO}\text{-}20\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{ZnO}$  dopé (0.1 ,0.2, 0.3). par Er

### III-2-2-2 Les spectres d'absorptions

Les spectres d'absorptions ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 5 opérant entre 200 et 2500  $\mu\text{m}$ . La figure III.7 représente les spectres d'absorption entre 400 et 2500 nm des verres dans les systèmes de composition  $65\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{PbO}\text{-}20\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{ZnO}$  dopé par Er.

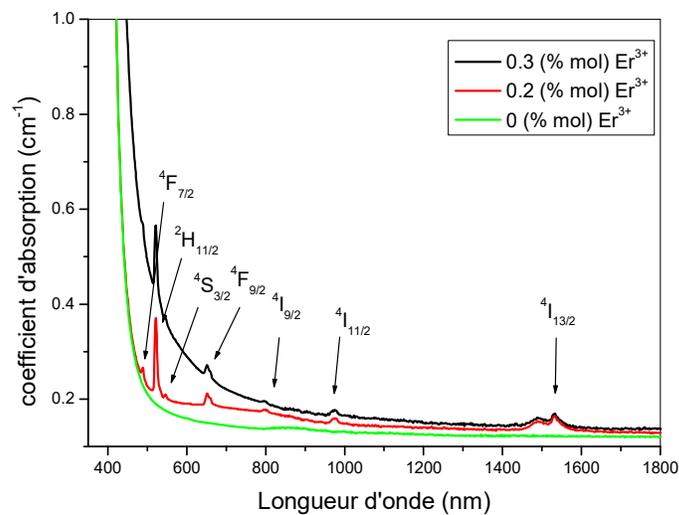


Figure III. 7 : Spectre d'absorption des verres dopés dans la matrice  $65\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{PbO}\text{-}20\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{ZnO}\text{-}(0\text{-}0.2\text{-}0.3)\text{Er}$

Sur ces spectres, on distingue 7 bandes d'absorption dans les verres dopés erbium. Ces bandes correspondent à l'absorption de photons des ions  $E_r^{3+}$  dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les différents niveaux de la configuration 4f de l'ion erbium [7]. On remarque aussi qu'il y a un élargissement de raie des bandes d'absorption qui est due essentiellement à la nature vitreuse l'ion occupe une distribution de sites se traduisant alors par un élargissement inhomogène des bandes d'absorption.

Notant aussi que l'intensité des bandes d'absorption augmente avec la teneur de l'ion d'erbium. Cette constatation est due à l'augmentation du coefficient d'absorption selon la loi de BEER-LAMBERT.

On peut remarquer aussi le déplacement de la coupure de transmission du rayonnement vers le rouge lorsque la concentration en oxyde de l'erbium augmente. Cela pourrait bien être dû à l'augmentation des oxygènes non-pontant induit par les ions d'erbium introduits dans le verre [8].

L'assignement des bandes d'absorption de l'ion d'erbium dans la matrice vitreuse des verres  $65Sb_2O_3-10PbO-20K_2O-5ZnO$  est le suivant :

$\curvearrowright$ $^4I_{15/2} \rightarrow$	$^4I_{13/2}$	Correspond à la longueur d'onde	$\lambda = 1530$ nm
$\curvearrowright$ $^4I_{15/2} \rightarrow$	$^4I_{11/2}$		$\lambda = 976$ nm
$\curvearrowright$ $^4I_{15/2} \rightarrow$	$^4I_{9/2}$		$\lambda = 798$ nm
$\curvearrowright$ $^4I_{15/2} \rightarrow$	$^4F_{9/2}$		$\lambda = 653$ nm
$\curvearrowright$ $^4I_{15/2} \rightarrow$	$^4S_{3/2}$		$\lambda = 544$ nm
$\curvearrowright$ $^4I_{15/2} \rightarrow$	$^2H_{11/2}$		$\lambda = 522$ nm
$\curvearrowright$ $^4I_{15/2} \rightarrow$	$^4F_{7/2}$		$\lambda = 489$ nm

### III.2.3 Rappel d'élasticité :

Les ondes élastiques sont des ondes de matière résultante des déplacements de particules, elles n'existent que dans les milieux fluides ou solides [2]. Le passage d'une onde acoustique dans un matériau provoque des déformations dans le milieu. Ces déformations sont élastiques (c.a.d. réversible). La propagation d'une onde sonore dans un solide est régie par

deux lois : loi de Hooke et loi de Newton. De plus si le milieu est un solide isotrope (matériau amorphe), le déplacement apparaît comme la somme d'un vecteur sans divergence et d'un vecteur irrotationnel. Ces vecteurs donnent lieu à une décomposition de l'équation de propagation en deux parties indépendantes :

- L'une décrit une onde transversale (mouvement de cisaillement) ;
- L'autre décrit une onde longitudinale (suite de compressions et d'allongements).

La résolution des équations de transport de l'onde acoustique donne lieu à une vitesse de propagation longitudinale et deux vitesses transversales égales; elles s'expriment par les relations :

$$V_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad \text{et} \quad V_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$$

La contrainte appliquée à un solide isotrope provoque une déformation réversible du milieu. Le module de Young E souvent exprime le rapport de ces deux grandeurs. En utilisant les relations de transformations entre les coefficients  $C_{ij}$  et  $S_{ij}$  [2]. E s'écrit :

$$E=1/S_{11}=(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})(C_{11}+C_{12})^{-1}$$

Le coefficient de Poisson  $\nu$  exprime le rapport entre la déformation longitudinale et la déformation transversale. Il est égale à :

$$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}} = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}}$$

En combinant ces relations, les modules élastiques E, G, K,  $\nu$  sont déduits par les vitesses de propagation longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  d'après les expressions suivantes [9]:

Module de Young:  $E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2}$

Module de cisaillement:  $G = \rho V_T^2$

Module longitudinale  $L = \rho V_L^2$

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

Coefficient de Poisson:  $\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)}$

Ou :  $V_L$  est la vitesse de propagation longitudinale

$V_T$  est la vitesse de propagation transversale

$\rho$  est la masse volumique.

A part le coefficient de Poisson qui une grandeur sans dimension, toutes les autres modules élastiques sont exprimées en GPa ;  $\rho$  représente la densité du matériau. Les données essentielles à la mesure des paramètres élastiques sont rassemblées dans le tableau 1. Ainsi, les vitesses  $V_L$  et  $V_t$  des ultrasons dans les verres (70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-15K<sub>2</sub>O-5ZnO) et (65Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-20K<sub>2</sub>O-5ZnO) dope par Er<sup>+3</sup> sont regroupés dans le tableau III.1.

Verres		L (mm)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	T <sub>L</sub> ( $\mu$ s)	T <sub>T</sub> ( $\mu$ s)	V <sub>L</sub> (m/s)	V <sub>t</sub> (m/s)	V <sub>L</sub> /V <sub>t</sub>
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15K <sub>2</sub> O- 10PbO-5ZnO	0 Er	1.95	4.836	1.47	2.25	2653	1733	1.53
	0.1 Er	1.56	4.836	1.09	1.86	2862	1677	1.71
	0.2 Er	1.46	4.836	1.04	1.74	2808	1678	1.67
65Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20K <sub>2</sub> O- 10PbO-5ZnO	0.1 Er	1.59	4.9	1.06	1.73	3000	1883	1.63
	0.2 Er	1.26	4.9	0.88	1.54	2863	1636	1.75
	0.3 Er	1.41	4.9	0.98	1.66	2877	1699	1.69

**Tableau III.1** : les vitesses de propagation des ondes ultrasons dans les verres étudiés.

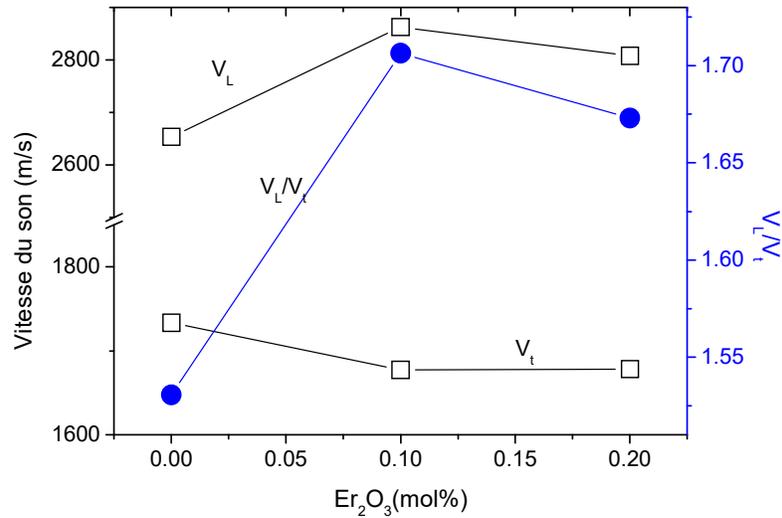
Pour bien voir l'évolution des vitesses du son dans ces verres, on a tracé les courbes des vitesses en fonction de la concentration en Er<sup>+3</sup>. Bien sûr les vitesses longitudinales sont supérieures aux vitesses transversales. En utilisant les relations des vitesses en fonction de E et  $\nu$  on obtient :

$$V_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad \text{et} \quad V_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}}$$

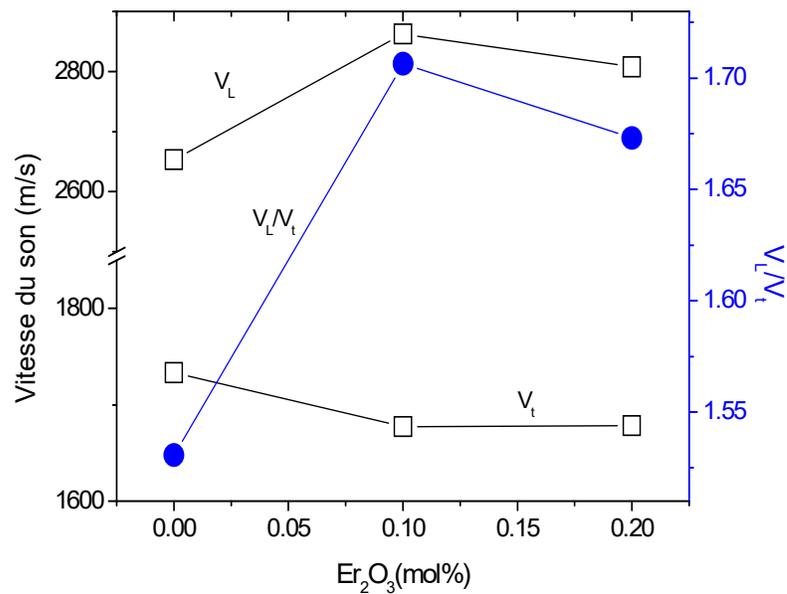
En faisant le rapport  $V_L/V_t$  on obtient :

$$V_L V_t = \sqrt{\frac{1}{1-2\nu} + 1}$$

Le calcul du rapport  $V_L/V_t$  s'est avéré très utile puisque sur les courbes on voit que l'évolution de  $V_L/V_t$  en fonction de l'augmentation des  $Er^{+3}$  dans les verres ( $70Sb_2O_3-10PbO-15K_2O-5ZnO$ ) et ( $65Sb_2O_3-10PbO-20K_2O-5ZnO$ ) augmente en passant par un maximum.



**Figure III.8 :** Vitesses longitudinale  $V_L$ , transversales  $V_t$  et  $V_L / V_t$  des verres :  $(65Sb_2O_3-10PbO-20K_2O-5ZnO)$ .



**Figure III.9 :** Vitesse longitudinale  $V_L$ , transversales  $V_t$  et  $V_L / V_t$  des verres :  $(70Sb_2O_3-10PbO-15K_2O-5ZnO)$ .

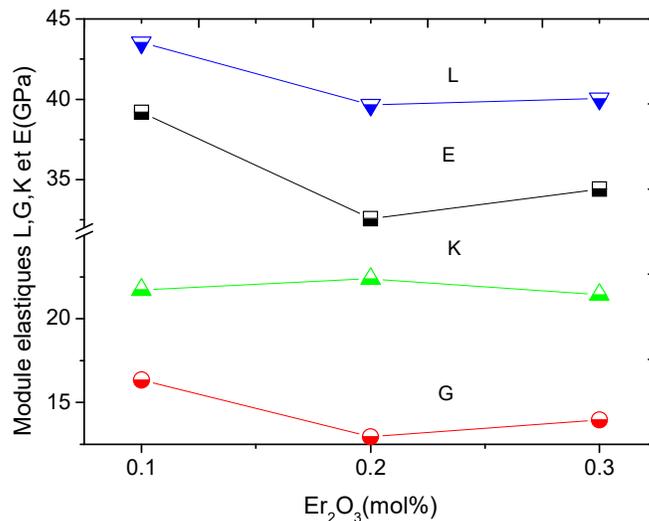
### III-2-3-2- Les modules élastiques :

Les modules élastiques calculés à partir des équations d'élasticité établis ci-dessus sont rassemblés dans le tableau III.2.

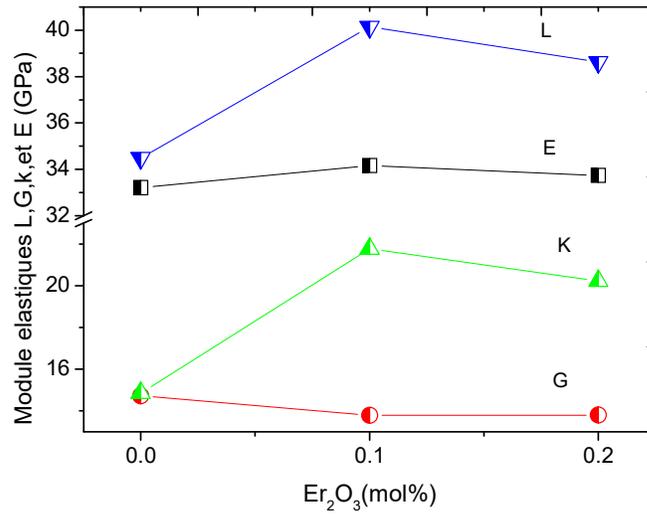
Verres		E(GPa)	L(GPa)	G(GPa)	K(GPa)	$\nu$
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15K <sub>2</sub> O-10PbO-5ZnO	0 Er	33.2	34.5	14.7	14.8	0.250
	0.1 Er	34.1	40.1	13.8	21.7	0.238
	0.2 Er	33.7	38.6	13.8	20.2	0.222
65Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20K <sub>2</sub> O-10PbO-5ZnO	0.1 Er	39.2	43.5	16.3	21.7	0.260
	0.2 Er	32.6	39.6	12.9	22.4	0.257
	0.3 Er	34.4	21.4	13.9	21.4	0.232

**Tableau III. 2 :** Les modules élastiques E, L, G, K le coefficient de Poisson des verres (70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-15K<sub>2</sub>O-5ZnO) et (65Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-20K<sub>2</sub>O-5ZnO).

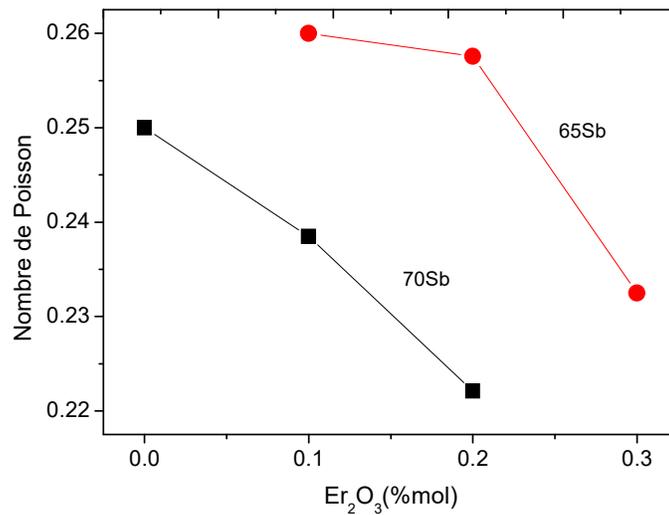
Tous les modules élastiques E, L et G diminue ensuite augmente lorsque le concentration Er<sup>+3</sup> augmente dans les verres (70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-15K<sub>2</sub>O-5ZnO) et (65Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-20K<sub>2</sub>O-5ZnO) mais le module élastique K augmente ensuite diminue dans les mêmes verres. L'évolution de ces modules en fonction de la concentration d'Er<sup>+3</sup> sont schématisés dans les courbes de la figure III.10 et la figure III.11.



**Figure III.10** : Modules élastiques L, G, K et E des verres (65Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-20K<sub>2</sub>O-5ZnO).



**Figure III.11** : Modules élastiques L, G, K et E des verres (70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-15K<sub>2</sub>O-5ZnO)



**Figure III.12** : Coefficient de Poisson des verres des verres (70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-15K<sub>2</sub>O-5ZnO) et (65Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10PbO-20K<sub>2</sub>O-5ZnO) dopés erbium.

Le coefficient de poisson dans des verres des verres ( $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{PbO}\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{ZnO}$ ) et ( $65\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{PbO}\text{-}20\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{ZnO}$ ) est présenté dans la figure III.12. On remarque que  $\nu$  diminue avec l'augmentation de la concentration d' $\text{Er}^{+3}$ . Le coefficient de Poisson  $\nu$  est considéré comme bon indicateur de la structure vitreuse et sa valeur indique directement la dimensionnalité de réseau de verre. Comme l'a signalé, le coefficient de Poisson est égale à 0.4 et 0.3 ou 0.15 pour un réseau de verre ayant une dimension de un, deux, trois respectivement. Un verre avec  $\nu < 0.17$  est principalement 3D, alors que pour  $\nu > 0.27$  unité chaînes dominé. D'autre part la diminution du coefficient de Poisson est attribuée aussi à l'augmentation de degré de réticulation de réseau vitreux.

L'analyse des données montre que, lorsque la quantité d' $\text{Er}_2\text{O}_3$  augmente, le coefficient de Poisson diminue linéairement de 0.25 à 0.22, ce qui signifie l'évolution de la structure de verre à partir d'une structure des chaînes à une structure tridimensionnel.

A partir que l'oxyde d'antimoine forme un réseau vitreux basé sur des pyramides trigonales  $[\text{SbO}_3]$  qui consiste les unités structurales d'une double chaîne infinie connectée par les coins et formant une structure de feuillets, tels que la structure valentinite. On peut déduire que l'ajout d' $\text{Er}_2\text{O}_3$  occupe le vide dans le verre et on pourra penser que les ions d'Er se placent dans le vide existant entre les feuillets des chaînes infinies de  $[\text{SbO}_3]$ .

### III.5 Reference

- [1] C.K. Linda, Mémoire de Magister l'Université Biskra (2010).
- [2] M.T. Soltani. Thèse de doctorat d'état, Université de Biskra, (2005).
- [3] T.Som and B.Karmakar, J.Phys, Condens.Matter 22 (2010) 035603.
- [4] Y.Taibi, M.poulain, R.Lebullenger, L.Atoui, M.Leguera, Journal of optoelectronics and advanced materials, vol.11, No, January 2009, P, 34-40.
- [5] T.Belkhir, Mémoire de Magister, Université de Biskra (2010).
- [6] M. Legouera, Petr.Kostka, Marcel.Poulain. Journal of physics and chemistry of solid 65(2004)901-906.
- [7] Q.Qian, C.Zhao, G.F.Yang, Q.Y.Zhang, Z.H.Jiang Spectrochimique Acta part A 71(2008)280-285.
- [8] Laeticia .Petit. Thèse de l'Université de Bordeaux (2002)
- [9] T. Rouxel, C. R. Mécanique 334 (2006) 743–753.

**VI-1 Introduction :**

Le modèle de Judd-Ofelt a été développé pour calculer les probabilités de transition radiative 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  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , 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.

Le but de ce chapitre est d'évaluer d'un point de vue spectroscopique la matrice de verre d'antimoine dans la perspective de développement d'amplificateurs optiques fonctionnant autour de certaines longueurs d'ondes. Il est connu que l'erbium possède une bande d'émission à 1,53  $\mu\text{m}$ , plusieurs études ont été faites dans ce domaine. Les systèmes lasers à fibre basés sur les bandes d'émission 1530 nm de l'ion  $\text{Er}^{+3}$  peuvent être développés pour des applications d'amplification optique ou même dans des dispositifs médicaux.

Plusieurs paramètres spectroscopiques aussi bien d'absorption que l'émission sont essentiels pour la prédiction des paramètres de l'amplificateur. Notre étude a été basée sur la possibilité de dopage à l'erbium des verres d'antimoine dans le système (65 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -20 $\text{K}_2\text{O}$ -10 $\text{PbO}$  -5 $\text{ZnO}$ ), (65 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -15 $\text{K}_2\text{O}$ -10 $\text{PbO}$  -5 $\text{ZnO}$ ) et d'étudier les paramètres d'absorption, telle que la section efficace, les forces d'oscillateurs, les forces de transitions. Cette étude a été faite par le biais de la théorie de Judd-Ofelt. Cette théorie permet aussi de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  ainsi que les paramètres radiatifs comme la durée de vie, le rapport de branchement et la section efficace radiative. L'étude théorique se base sur les spectres d'absorption des verres dopés à l'erbium.

## VI.2 Rappel de la théorie de Judd-Ofelt

Dans un ion, les transitions électroniques observées peuvent être de plusieurs natures : il peut s'agir de transitions dipolaires électriques ou de transitions dipolaires magnétiques. Pour un ion libre, les transitions dipolaires électriques entre configurations de même parité sont interdites par la règle de parité de Laporte. Elles sont pourtant observées entre les électrons 4f dans les terres rares, il s'agit de transitions forcées. En effet si l'ion se trouve dans un milieu qui ne possède pas de centres de symétrie, ces transitions sont alors permises. C'est le cas en particulier lorsque l'ion est incorporé dans une matrice vitreuse pour laquelle le champ cristallin local ne possède pas de centres de symétrie [1]. Il existe certaines règles de sélection imposées pour ces transitions [2] :

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L \leq 2 l$$

$$\Delta J \leq 2 l$$

De plus, pour  $J = 0$ , seules les transitions pour lesquelles  $\Delta J = 2, 4, 6$  sont permises.

Dans le cas des transitions dipolaires magnétiques, elles peuvent avoir lieu entre états de même parité. Dans ce cas les règles de sélection sont [3]:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{avec la transition } J = 0 \text{ vers } J' = 0 \text{ interdite.}$$

On peut cependant noter qu'elles sont en général beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques et peuvent souvent être négligées [4-5-6]. Elles sont indépendantes de la matrice d'accueil.

En 1962, Judd et Ofelt ont présenté une théorie qui permet de prévoir les propriétés radiatives entre niveaux d'énergie des ions de terres rares [7-8]. En particulier il est possible de déterminer des grandeurs physiques telles que la probabilité d'émission

radiative entre deux niveaux d'énergie ou la durée de vie d'un état excité. Cette théorie, couramment appelée théorie de Judd-Ofelt, ne fait que des prévisions radiatives, c'est à dire qu'elle ignore les phénomènes de relaxation non radiative. Par exemple la détermination par cette théorie de la durée de vie d'un état excité est exacte si l'on considère que les processus de désexcitation de ce niveau seront seulement radiatifs.

Cette théorie se base sur l'étude des bandes d'absorption de l'ion de terre rare pour déterminer les forces d'oscillateur des transitions issues du niveau fondamental. Ces forces d'oscillateur caractérisent comme l'indique leur nom la force d'une transition entre deux niveaux. On les détermine expérimentalement à partir du spectre d'absorption.

### VI.3 Structure électronique des ions terres-rares

Parmi les différents dopants présentant des propriétés optiques intéressantes, les ions terres-rares (TR) se caractérisent par :

- ✓ de nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet
- ✓ des bandes d'émission et d'absorption étroites
- ✓ des niveaux d'énergie avec de longues durées de vie.

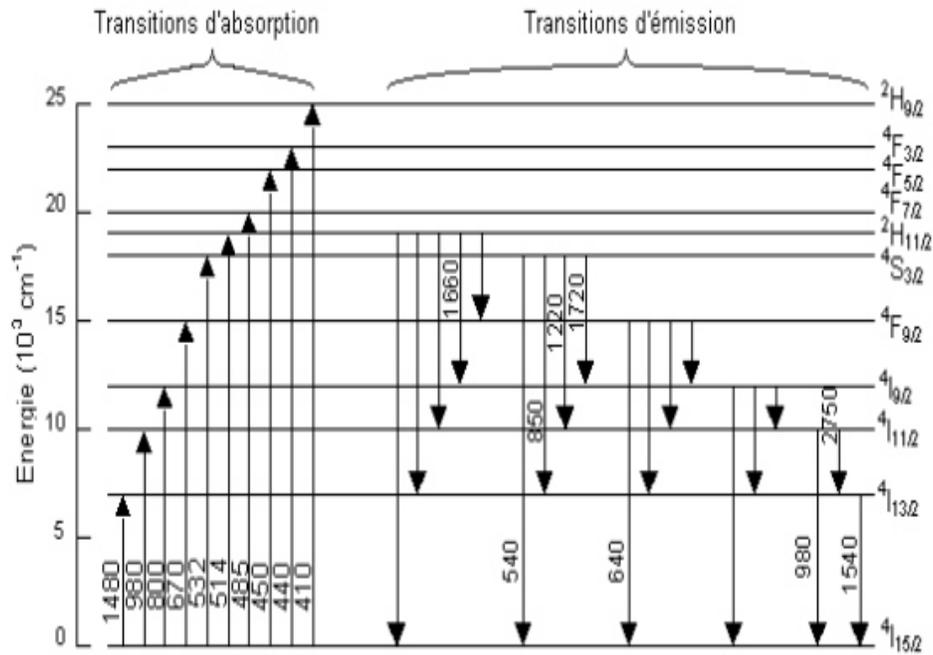
La configuration électronique de l'ion terre-rare trivalent au repos correspond à celle du xénon à laquelle s'ajoute de 0 à 14 électrons dans la couche 4f. Les transitions optiques dans les ions TR ont lieu entre les différents niveaux d'énergie de la configuration 4f. La figure III.1 représente les niveaux d'énergie de l'ion Erbium ainsi que les principales transitions observables dans une matrice vitreuse. Chaque niveau d'énergie correspond à une configuration électronique particulière de la couche 4f et est désignée sous la forme :  $^{2S+1}L_J$ .

Avec S : Spin

L : Moment angulaire orbital

J : Moment angulaire total

D'une manière générale, lorsqu'un ion est inclus dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est soumis à un champ électrique, appelé champ cristallin, créé par les ions voisins. Dans le cas des ions TR, l'interaction est faible car ces ions présentent la particularité d'avoir leur couche 4f protégée du champ cristallin par les couches saturées 5s et 5p. Cet effet d'écran perturbe peu les niveaux électroniques et est appelé "contraction des lanthanides".



**Figure VI.1 :** Diagramme d'énergie partiel de l'ion erbium dans une matrice de verre [9].

#### VI.4 Les hypothèses de Judd-Ofelt

La population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark. Si les écarts entre les niveaux Stark sont grands, les erreurs relatives peuvent s'avérer importantes. Les auteurs de cette théorie ont fait deux approximations :

- ✓ Une différence d'énergie entre les états  $\Delta J' >$  et  $\Delta J >$  faible devant la différence moyenne d'énergie entre les configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1} 5d$ .
- ✓ Les états de la configuration  $4f^{n-1} 5d$  mélangés aux états de la même configuration  $4f^n$  dégénérés.

#### VI.5 Différentes étapes de calculs

##### VI.5.1 Intensités de transition d'absorption dipolaire électrique expérimentales

Pour le calcul de la durée de vie, il faut, tout d'abord, déterminer les intensités de transitions d'absorption dipolaire électrique expérimentale. Le niveau fondamental de l'ion  $Er^{3+}$  est le niveau  $4I_{15/2}$ . Les transitions d'absorption à partir de cet état sont :

- $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$  avec  $J'=13/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$  avec  $J'=11/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$  avec  $J'=9/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$  avec  $J'=9/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$  avec  $J'=3/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 4H_{11/2}$  avec  $J'=11/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$  avec  $J'=7/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{5/2}$  avec  $J'=5/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{9/2}$  avec  $J'=9/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 2G_{11/2}$  avec  $J'=11/2$
- $4I_{15/2} \rightarrow 2G_{9/2}$  avec  $J'=9$

Chaque intensité de transition d'absorption dipolaire électrique est exprimée, en  $\text{cm}^{-2}$ , à partir des spectres d'absorption à partir de la relation suivante [10] :

$$\int K(\lambda)d\lambda = \rho \frac{8\pi^3\lambda e^2(n^2+2)^2}{3hc(2J+1)\times 9n} S_{ed}(J' \rightarrow J)$$

$$S_{ed}(J' \rightarrow J) = \frac{3hc(2J+1)\times 9n \times \int K(\lambda)d\lambda}{\rho \times 8\pi^3\lambda e^2 \times (n^2+2)^2}$$

avec  $n$  : indice de réfraction. L'évolution de l'indice linéaire a été considérée, dans les calculs, comme nulle. En effet, l'erreur relative aux calculs des intensités de transition varie de 20 à 40% selon les compositions et les transitions considérées. L'erreur relative sur l'indice linéaire est estimée à 4%, ce qui justifie cette approximation. La valeur de l'indice est celle mesurée à  $\lambda=632$  nm.  $h$ : constante de Planck

$c$ : vitesse de la lumière dans le vide ( $3,10^{10}$  m.s<sup>-1</sup>)

$e$ : charge de l'électron ( $4,8 \cdot 10^{-10}$  c.g.s)

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

$k(\lambda)$  : coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\rho$  : nombre d'ions optiquement actifs ( $\text{ions}/\text{cm}^3$ ).

### VI.5.2 Intensités de transition dipolaire magnétique calculées

Les intensités de transition d'absorption dipolaire magnétique expérimentale sont définies par la relation suivante :

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

Avec  $\left| \langle J || L + 2S || J' \rangle \right|$  : élément de matrice réduit de l'opérateur de l'élément L+2S qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition  $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$  considérée. L'intensité des transitions dipolaires magnétique des ions ne dépend donc pas de la matrice hôte.

La seule transition dipolaire magnétique pour  $\text{Er}^{3+}$  est la transition  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ . Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle. La relation qui permet de calculer  $S_{DM}^{calc}$  est :

$$S_{DM}^{calc} = 4547.68 \times \lambda 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$$

### VI.5.3 Paramètres $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$

La résolution d'un système de n équations à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d'accéder aux paramètres  $\Omega_2, \Omega_4$  et  $\Omega_6$ . Un programme informatique permet d'ajuster ces paramètres pour satisfaire la relation suivante [11] :

$$S_{ed}^{calc} = \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left| \langle J' || U^{(k)} || J \rangle \right|^2$$

Les  $\Omega_k$  sont des coefficients phénoménologiques traduisent l'influence de la matrice hôte sur les probabilités de transitions radiatives. Ils sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt, et ils reflètent les effets de la matrice vitreuse, les fonctions d'ondes électroniques, et des séparations entre niveaux d'énergie.

Les  $U^{(k)}$  sont les composantes de l'opérateur tensoriel réduit reflétant l'approximation du couplage intermédiaire.

Lors d'un mélange de transitions, l'élément de matrice réduit correspondant est la somme des éléments de matrice de toutes les transitions participant au mélange. Chaque transition d'absorption ou d'émission observée donne lieu à l'équation :

$$[S] = [U] \cdot [\Omega] \Rightarrow [\Omega] = ([U]^T \cdot [U])^{-1} \cdot [U]^T \cdot [S]$$

Ces paramètres s'expriment en  $cm^2$ .

#### VI.5.4 Qualité de l'ajustement

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

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (S_{ed}^{calc} - S_{ed}^{mes})^2}{q - p}}$$

avec q : nombre de transitions considérées expérimentalement soit q=10

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

#### VI.5.5 Durée de vie

La durée de vie est déterminée par la relation [12]:

$$\tau_{rad, J'(j' \rightarrow j)} = \frac{1}{A_{J'}} = \frac{1}{\sum_{j'} [A_{ed}(J' \rightarrow J) + A_{md}(J' \rightarrow J)]}$$

Avec ADE : probabilité d'émission radiative dipolaire électrique définie par

$$A_{ed}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^2 e^2 n(n^2 + 2)^2}{3hc(2J' + 1) \times 9\lambda^3} S_{ed}^{calc}(J' \rightarrow J)$$

ADM : probabilité d'émission dipolaire magnétique définie par

$$A_{md}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^2 e^2 n^3}{3h(2J' + 1)\lambda^3} S_{md}^{calc}(J' \rightarrow J)$$

### VI.6 Résultats des calculs de la théorie de Judd-Ofelt

L'objectif de cette étude est de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_k$ , dans les différents verres ( $65\text{Sb}_2\text{O}_3$   $20\text{K}_2\text{O}$   $10\text{PbO}$   $5\text{ZnO}$ ) dopés aux ions  $\text{Er}^{+3}$ , ce qui nous permet de trouver les autres grandeurs. Nous donnerons les résultats de calculs de différentes grandeurs, puis on fera une interprétation estimative des résultats obtenus.

#### VI.6.1 Forces de transitions $S_{ed}^{mes}$ et $S_{md}$ :

Les valeurs des forces de transition d'absorption dipolaire électrique mesurée  $S_{ed}^{mes}$  et dipolaire magnétique  $S_{md}$ , des différentes matrices vitreuses sont regroupées dans le tableau VI.1.

Verres	${}^4I_{15/2} \rightarrow$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{9/2}$	${}^4S_{3/2}$	${}^4H_{11/2}$	${}^4F_{7/2}$
<b>0.2 Er</b>	$S_{ed}^{mes} (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	2.113	0.770	0.262	1.808	0.713	5.845	0.749
	$S_{md} (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.6962	0	0	0	0	0	0
<b>0.3 Er</b>	$S_{ed}^{mes} (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	2.070	0.698	0.238	1.732	0.623	4.457	0.729
	$S_{md} (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	0.6962	0	0	0	0	0	0

**Tableau VI.1 :** Forces de transitions dipolaire électrique et magnétique mesurées.

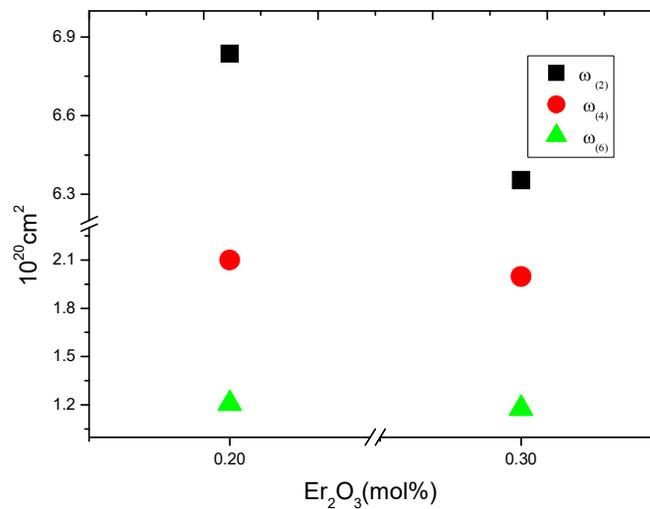
#### VI.6.2 Les paramètres de Judd-Ofelt $\Omega_2, \Omega_4$ et $\Omega_6$ :

Rappelons que les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt  $\Omega_2, \Omega_4$  et  $\Omega_6$  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. Ils donnent des indications sur les performances spectroscopiques de la matrice vitreuse hôte de la terre rare afin d'obtenir les meilleures émissions spontanées des ions activateur.

Les paramètres de Judd-Ofelt obtenues pour différentes matrices sont regroupés dans le tableau VI.2

$\Omega_i$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.2Er	0.3Er
$\Omega_2$	6.837	6.354
$\Omega_4$	2.099	1.997
$\Omega_6$	1.209	1.178
$\Omega_4 / \Omega_6$	1.736	1.695
<i>RMS</i>	0.290	0.252

**Tableau VI.2:** Paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  des verres d'antimoine dopés aux ions  $\text{Er}^{+3}$



**Figure VI.2 :** Variation des paramètres de Judd-Ofelt dans les verres d'antimoine.

Ce changement de valeurs des paramètres de judd-ofelt est dû au changement de structure du verre. Ce qui reflète le changement de l'environnement des ions erbium de sites tétraédriques vers des sites octaédriques.

### VI. 6.3 Forces de transition et forces d'oscillateur calculées

A partir les résultats de paramètre de Judd-Ofelt on déduira les valeurs des forces de transition et forces d'oscillateur calculées par les relations avent.

Nous exposerons ces résultats obtenus ainsi que la différence entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées, avec la qualité d'ajustement pour les différentes matrices dans les tableaux suivants :

Absorption	$\lambda_{max} (nm)$	$S_{ed}^{mes}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$S_{md}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$S_{ed}^{cal}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$\Delta S_{ed}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1530	2.113	0.6962	2.110	0.003
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	977	0.770	0	0.671	0.099
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	800	0.262	0	0.376	-0.114
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	652	1.808	0	1.682	0.126
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	544	0.713	0	0.267	0.446
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	522	5.845	0	5.849	-0.004
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	489	0.749	0	1.066	-0.317

R MS ;  $0.076 \cdot 10^{-20} cm^2$

**Tableau VI.3 :** Valeurs des forces  $S_{ed}^{mes}$ ,  $S_{ed}^{cal}$  et  $S_{md}$  des ions  $0.2 Er^{+3}$ .

Absorption	$\lambda_{max} (nm)$	$f^{mes}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$f_{ed}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$f_{md}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$f^{cal}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$\Delta f$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1530	2.44	1.83	0.612	1.85	0.59
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	977	1.07	1.07	0	0.94	0.13
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	800	0.45	0.45	0	0.65	-0.2
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	652	3.89	3.89	0	3.62	0.27
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	544	1.86	1.86	0	0.70	1.16
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	522	16.08	16.09	0	16.10	-0.02
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	489	2.22	2.22	0	3.15	-0.93

**Tableau VI.4:** Valeurs des forces  $f^{mes}$ ,  $f_{ed}$ ,  $f_{md}$  et  $f^{cal}$  des ions  $0.2Er^{+3}$ .

Absorption	$\lambda_{max} (nm)$	$S_{ed}^{mes}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$S_{md}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$S_{ed}^{cal}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$\Delta S_{ed}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1530	2.070	0.6962	2.045	0.024
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	977	0.698	0	0.646	0.052
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	800	0.238	0	0.358	-0.12
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	652	1.732	0	1.613	0.119
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	544	0.623	0	0.260	0.363
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	522	5.457	0	5.460	-0.003
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	489	0.729	0	1.032	-0.303

RMS ;  $0.0673 \cdot 10^{-20} cm^2$

**Tableau VI.5 :** Valeurs des forces  $S_{ed}^{mes}$ ,  $S_{ed}^{cal}$  et  $S_{md}$  des ions  $0.3 Er^{+3}$ .

Absorption	$\lambda_{\max}$ (nm)	$f^{mes}$ ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )	$f_{ed}$ ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )	$f_{md}$ ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )	$f^{cal}$ ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )	$\Delta f$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1530	2.40	1.79	0.612	1.79	0.61
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	977	1.97	0.97	0	0.90	1.07
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	800	0.41	0.41	0	0.62	-0.21
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	652	3.72	3.72	0	3.47	0.25
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	544	1.63	1.63	0	0.68	0.95
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	522	15.02	15.02	0	15.03	-0.01
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	489	2.15	2.15	0	3.05	-0.90

**Tableau VI.6:** Valeurs des forces  $f^{mes}$ ,  $f_{ed}$ ,  $f_{md}$  et  $f^{cal}$  des ions 0.3  $\text{Er}^{+3}$ .

#### VI. 6.4 Les paramètres radiatifs :

En utilisant les valeurs  $\Omega_k$ , on peut extraire les diverses importantes propriétés radiatives d'une transition radiative, tels que les probabilités des transitions radiatives d'émission spontanée ( $A_r$ ), la durée de vie de transition radiative ( $\tau_r$ ), on également été calculés calculés sur la base de la théorie de Judd-Ofelt. Toutes ces grandeurs, sont exposées sur les tableaux suivants :

Absorption	$\lambda_{\max}$	$A_r$ ( $s^{-1}$ )	$A_{r,ed}$ ( $s^{-1}$ )	$A_{r,md}$ ( $s^{-1}$ )	$\tau_f$ ( $s^{-1}$ )
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1530	146.3	49.29	97.01	$10.98 \times 10^{-3}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	977	71.82	71.82	0	$8.55 \times 10^{-3}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	800	89.76	89.76	0	$11.24 \times 10^{-3}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	652	757.93	757.93	0	$8.52 \times 10^{-4}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	544	531.51	531.51	0	$4.86 \times 10^{-4}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	522	4480.50	4480.50	0	$1.532 \times 10^{-4}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	489	1446.00	1446.00	0	$6.37 \times 10^{-4}$

**Tableau VI.7 :** Probabilités des transitions radiatives d'émission spontanée ( $A_r$ ), la durée de vie de transition radiative ( $\tau_r$ ), du verre 0,2  $\text{Er}^{+3}$ .

Absorption	$\lambda_{\text{max}}$	$A_r (s^{-1})$	$A_r ed (s^{-1})$	$A_r md (s^{-1})$	$\tau_f (s^{-1})$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1530	144.78	47.77	97.01	$7.4 \times 10^{-3}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	977	69.14	69.14	0	$6.3 \times 10^{-3}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	800	85.46	85.46	0	$8.26 \times 10^{-3}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	652	726.84	726.84	0	$5.84 \times 10^{-4}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	544	517.58	517.58	0	$3.72 \times 10^{-4}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	522	4182.52	4182.52	0	$1.10 \times 10^{-4}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	489	1399.88	1399.88	0	$4.42 \times 10^{-4}$

**Tableau VI.8:** Probabilités des transitions radiatives d'émission spontanée ( $A_r$ ), la durée de vie de transition radiative ( $\tau_r$ ), du verre  $0,3\text{Er}^{+3}$ .

## VI. 7 CONCLUSIO

Cette étude nous a permis de développer de nouveaux verres d'oxyde d'antimoine dopés à l'Erbium. Les résultats obtenus selon la théorie de Judd-Ofelt montrent que ces verres peuvent être des candidats pour l'amplification optique. Les valeurs des caractéristiques radiatives ( $A_r$ ,  $\beta_c$  et  $\tau_R$ ) sont comparables avec les autres travaux publiés.

L'étude spectroscopique de l'ion erbium dans ces verres a permis d'avoir les résultats suivants :

- 1- L'apparition de 7 niveaux énergétiques d'absorption dans les deux séries de verres.
- 2- Les paramètres de Judd-ofelt  $\Omega_i$  ( $i=2, 4$  et  $6$ ) ont des valeurs assez moyennes et diminue avec l'augmentation de l'ion erbium. Avec des valeurs dans l'ordre  $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ .
- 3- Les valeurs de  $\Omega_2 > 6.2$  prouve que les liaisons Er-O dans ces verres est plus ionique.
- 4- Les durées de vie trouvé pour le niveau  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  donne les meilleurs résultats puisque on trouve  $11.24 \times 10^{-3}$  et  $8.26 \times 10^{-3}$  pour les verres  $65\text{Sb}_2\text{O}_3$   $20\text{K}_2\text{O}$   $10\text{PbO}$   $5\text{ZnO}$  dopé 0.2 et 0.3 (% mol.) respectivement.

Ces résultats montrent que propriétés radiatifs dépendent énormément de la composition des verres alkali-antimonate et le taux de dopage.

## VI.8 Reference

- [1] G. F. Imbush, R. Kopelman, « Laser spectroscopy of Solids », *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, 49 (1986) 1-37.
- [2] F. Auzel, *Annales des Télécommunications*, 24, n°5-6 (1969) 199.
- [3] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 4412.
- [4] Y. Jestin, Thèse de l'Université du Maine, (2002).
- [5] P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press (1983).
- [6] M. J. F. Digonnet (Ed), *Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker, New York, 1993
- [7] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127, 750 (1962).
- [8] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37, 511 (1962).
- [9] T. Belkhire. Memoire de Magistère, Université de Biskra (2010).
- [10] L .Petit. Thèse de l'Université de Bordeaux (2002).
- [11] D.Sardar ,Kelly, L.Nash,Raylon,M.yow.and John,B.G ruber ,*Journal of applied physics* 100,083108 (2006)
- [12] K.S.V Sudhakar, M. Srinivasa Reddy,L.Srinivasa Rao,N.Veraiah ,*Journal of luminescence* 128 (2008) 1791-1798.

# Sommaire

<b><u>Introduction General</u></b> .....	1
<b><u>Chapitre I : Généralité sur les verres</u></b> .....	3
<u>I-1-1 Historique</u> .....	4
<u>I-1-2 Les verres</u> .....	5
<u>I-1-3 Définition du verre</u> .....	5
<u>I-1-4 La transition des vitreuse</u> .....	6
<u>I.1.5. Primaire structurale des verres</u> .....	7
<u>I-1-6 les règles de Zacharianen pour la Formation des verres</u> .....	7
<u>I-2 Type de verre</u> .....	9
<u>I-2-1 Verre de Phosphat</u> .....	9
<u>I-2-2 verres d'oxydes lourds</u> .....	9
<u>I-2-3 verres de calogènes</u> .....	9
<u>I-2-5 verre de fluorés</u> .....	10
<u>I- 2-6 autres verres</u> .....	10
<u>I-3 Les verre d'oxyde d'antimoine</u> .....	10
<u>I-3-1 Historique</u> .....	10
<u>I-3-2 Structure d'oxyde d'antimoine</u> .....	11
<u>I-3-3 Propriétés physique et chimiques</u> .....	13
<u>I-4 La spectroscopie des ions terres rares</u> .....	13
<u>I-4-1 Définition des ions terre</u> .....	13
<u>I-4-2 Interaction du rayonnement avec les ions terres rares</u> .....	16
<u>I-4-2-1 Absorption</u> .....	16
<u>I-4-2-2 Emission</u> .....	17
A) Emission spontanée .....	17
B) Emission stimulées .....	17
<u>I-4-2-3 La relaxation multi phonon</u> .....	18

I-4-2-4 Absorption dans l'état excite.....	18
I-4-2-5 Les transferts d'énergie.....	19
A) L'ion accepteur se trouve initialement dans son éta fondamental.....	19
B) L'ion accepteur se trouve initialement dans son éta excite.....	20
I-4-2-6 durée de vie.....	20
<u>I-5 Référence.....</u>	22
<b><u>Chapitre II : Méthode et caractérisation.....</u></b>	<b>24</b>
<u>II-1 Synthèse des verres.....</u>	25
II-1-1 Produits de départ.....	25
II-1-2 Choix du creuset.....	25
<u>II-2 Méthodes de caractérisation des verres.....</u>	25
II-2-1 Diffraction aux rayons x.....	25
II-2-2 L'indice de réfraction.....	27
a) Méthode de la lame à face parallèle.....	28
b) La technique de M-liens.....	29
II-2-3 Masse Volumique.....	30
Méthode de pycnomètre.....	30
II-2-4 Spectroscopie infrarouge.....	31
II-2-5 Spectres d'absorption.....	32
II-2-6 mesure ultrasonores.....	33
<u>II-3 Référence.....</u>	35
<b><u>Chapitre III : Résultat et interprétation.....</u></b>	<b>36</b>
<u>III-1 Synthèse des verres.....</u>	37
<u>III-2 Recuit des verres.....</u>	37
<u>III-3 Domaine vitreux de système ternaire (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> K<sub>2</sub>O PbO).....</u>	37

<u>III-4 Caractérisation des échantillons</u> .....	39
III-4-1 Diffraction de rayon x.....	39
III-4-2 Caractéristique optique.....	40
III-4-2-1 Les spectres infrarouge.....	40
III-4-2-2 les spectres d'absorption.....	41
III-4-3 Rappel d'élasticité.....	42
III-4-3-1 Les modules élastiques.....	46
III-5 Référence.....	59
<b><u>Chapitre VI : Spectroscopie de l'ions Er<sup>+3</sup> dans les verres d'antimoine</u></b> .....	50
<u>VI-1</u>	
<u>Introduction</u> .....	51
<u>VI-2 Rappel de la théorie de Judd-Ofelt</u> .....	52
<u>VI-3 structure électronique des ions terres rares</u> .....	53
<u>VI-4 Les hypothèses de Judd-Ofelt</u> .....	54
<u>VI-5 Différentes étapes de calculs</u> .....	54
VI-5-1 intensités de transition d'absorption dipolaire électrique expérimentales.....	54
VI-5-2 intensités de transition dipolaire magnétique calculées.....	56
VI-5-3 Paramètres $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ .....	56
VI-5-4 Qualité de l'ajustement.....	57
VI-5-5 durée de vie.....	57
<u>VI-6 Résultats des calculs de la théorie de Judd-Ofelt</u> .....	58
VI-6-1 Forces de transition $S_{ed}^{mes}$ et $S_{md}$ .....	58

VI-6-2 Les paramètres de Judd-Ofelt.....	58
VI-6-3 Forces de transition et forces d'oscillateur calculees.....	59
VI-6-4 Les paramètres radiatifs.....	61
<u>VI-7 Conclusion</u> .....	62
<u>VI-8 Référence</u> .....	63
<b><u>Conclusion General</u></b> .....	64