



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière
Filière de Physique
Spécialité Physique de la matière condensée
Réf. :

Présenté et soutenu par :

SEGHIRE Joumana

Le : 11-6-2024

Elaboration et étude de luminescence de verre dope Pr^{+3} dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

Jury :

Dr.	BELAMRI Djamel	M.C. A	Université Med Khider- Biskra	Président
Dr.	SOLTANI M. Toufik	Prof	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Dr.	HAMZAOUI Majda	M.C. A	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2023/2024



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

"وَأَنَّ لَيْسَ لِلْإِنْسَانِ إِلَّا مَا سَعَىٰ وَأَنَّ سَعْيَهُ سَوْفَ يُرَىٰ"



Dédicace

À ceux qui m'ont toujours inspiré et soutenu à chaque étape de ma vie, j'offre ce travail en guise de remerciement et d'appréciation :

À ma mère bien-aimée, source de miséricorde et de générosité, merci pour votre amour et vos nombreux sacrifices. Tu as toujours été un soutien et une lumière pour me guider dans les moments sombres.

A mon cher père, modèle et idéal d'ambition et de persévérance, merci pour tout ce que vous m'avez apporté. Tu étais et tu es toujours le pilier sur lequel je m'appuie à chaque étape de ma vie.

A mes chers frères, compagnons de route et bons amis, merci pour chaque moment partagé et chaque mot d'encouragement. Tu as toujours été à mes côtés, que les moments aient été bons ou mauvais, et je sais que tu seras toujours là.

À mes chers amis, qui n'ont pas hésité à m'offrir leur soutien, merci pour chaque moment de joie et de bonheur que vous avez partagé avec moi.

À tous ceux qui m'ont enseigné et guidé, et à tous ceux qui m'ont aidé à apprendre et à grandir, merci de croire en moi et de me pousser à faire mieux.

À tous ceux qui ont parié sur mon échec, merci, car vous m'avez incité à prouver que la volonté et la détermination peuvent surmonter tous les défis.

Et enfin, pour moi, parce que je ne cesse de travailler pour réaliser mes rêves et mes objectifs.



Remerciements

Louange à Dieu qui m'a permis d'accomplir ce travail

J'adresse tous mes remerciements et ma gratitude au professeur Med Toufik Soltani, qui a supervisé la réalisation de cette recherche et son achèvement dans toute la mesure du possible. J'adresse également mes sincères remerciements au professeur Belamri Djamel pour avoir accepté de présider le comité de discussion, ainsi qu'au professeur. HAMZAOUI Majda d'avoir accepté de discuter du mémorandum. Je remercie également tous nos distingués professeurs du Département des Sciences des Matériaux pour tous leurs efforts déployés tout au long de mon parcours universitaire.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, notamment les doctorants du laboratoire de physique photonique et des nanomatériaux, notamment Benhouria Basma, Bouthan Hanan, Rizgi Al-Sayeh, Baghdadi Lina, et tous mes collègues dans le domaine de la physique de la matière condensée, en particulier cheni chaima, Sayhi Manal, Hamza Kawthar...





SOMMAIRE

SOMMAIRE

Dédicace.....	III
Remerciements.....	IV
Liste des figures	XI
Liste des Tableaux	XIII
Introduction générale.....	2

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralité sur les verres et l'état vitreux :	4
I.1.1. Qu'est-ce que le verre ?	4
I.1.2 Histoire du verre:	4
I.1.3. Définition sur les verres:	5
I.1.4. Système vitreux:	5
I.1.5. La transition vitreuse :	6
I.2. Formation des verres :	7
I.2.1. Formation à partir d'une phase liquide :	7
a - Trempe :	7
b - Synthèse par Sol-gel :	7
c - Dépôt électrolytique :	8
d - Elimination du solvant (Réaction chimique) :	8
e - Réaction d'amorphisation:	9
I.2.2. Formation à partir d'une phase vapeur:	9
I.2.3. Formation à partir d'une phase solide:	9
a - Action des radiations:	9
b - Actions mécaniques :	9
I.3. Structure des verres :	10
I.3.1. Modèle de Goldschmidt:	10
I.3.2. Modèle de Zachariasen:	10

a - Les oxydes Formateurs de réseau :	11
b - Les oxydes modificateurs de réseau :	11
c - Les oxydes intermédiaires :	12
I.3.3. Modèle de Poulain (Modèle de l'empilement compact désordonné):	13
I.4. Type des verres:	14
I.4.1. Les verres naturels:	14
I.4.2. Les verres artificiels:	14
a - Les verres d'oxydes:	14
b - Verres de chalcogénures :	14
c - Verres d'halogénures :	15
d - Verres fluorés :	15
e - Verres d'oxydes lourds :	17
I.5. Le verre d'oxyde d'antimoine :	17
I.5.1. Historique:	17
I.5.2. Le trioxide d'antimoine:	18
I.5.3. Intérêt des verres d'antimoine :	18
I.6. Les ions terres rares :	19
I.7. Praséodyme:	19
 Chapitre II : Synthèse des verres et méthodes expérimentales	
II.1. Synthèse et préparation des verres :	23
II.1.1. Produits de départs:	23
II.1.2. Les températures de fusion des produits de départ :	23
II.1.3. Choix de Creuset:	24
II.1.4. Synthèse des verres:	24
a - Poids des échantillons :	24
b - Séchage des 'échantillons:	25
c - La fusion de verre:	26
d - Recuit des verres :	26
e - Polissage des verres :	27

II.2. Méthodes de caractérisation du verre :	29
II.2.1. Analyse thermique :	29
a - Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) :	29
❖ Le Principe expérimentale :	29
❖ Étude la stabilité du verre:	31
II.2.2. propriétés physique:	31
a - La densité :	31
❖ Le Principe expérimentale :	32
II.2.3. Mesures optiques :	33
a - Spectroscopie UV-Visible :	34
b - Spectroscopie IR:	35
c - Technique de Réflexion d'Atténuation Totale (ATR):	36
II.2.4. Mesure de photoluminescence :	36
❖ Principe expérimentale :	37

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Résultats expérimentaux :	40
III.1.1. Les verres obtenus :	40
a - Épaisseur d'échantillon:	40
III.1.2. Propriétés thermiques :	40
a - Les températures caractéristiques :	40
III.1.3. Propriétés physiques :	42
a - La densité :	42
III.1.4. Propriétés optiques :	43
a - Spectroscopie UV-Visible :	43
b - Spectroscopie IR :	45
III.1.5. Propriétés structurales :	46
III.1.6. Mesure de photoluminescence :	47
a - Spectre d'excitation :	47
b - Spectre d'émission :	48

c - Durée de vie :.....	49
d - Coordonnées de chromaticité CIE :.....	51
Liste des références	53
Conclusion générale	58



Listes des figures & des Tableaux.

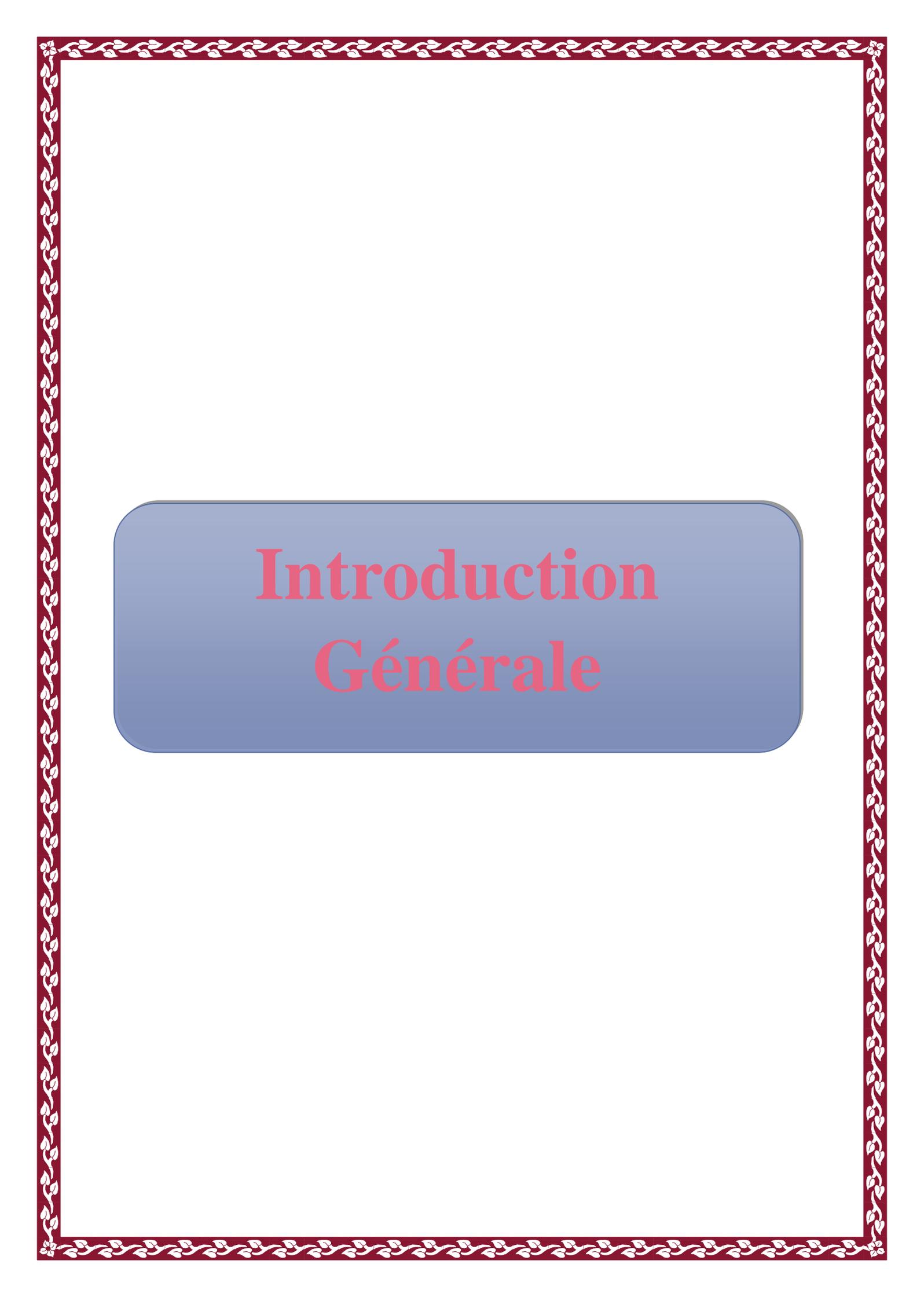
Liste des figures

Figure I-1: Spectre de diffraction X d'un verre et d'une phase cristalline correspondante.	4
Figure I-2: Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux	5
Figure I-3: Schématisation de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin.....	6
Figure I-4: Phénomène de transition vitreuse.	6
Figure I-5: Verres monolithiques par moulage (procédé Sol-Gel).....	8
Figure I-6: Un réseau de verre bidimensionnel de composition A_2O_3	11
Figure I-7: Graphique expliquant la rupture des liens entre Si-O et la formation de liens ioniques entre Na-O.	11
Figure I-8: Représentation schématique bidimensionnelle de la structure d'un verre (Si_2O-Na_2O).....	12
Figure I-9: Le rôle joué par les différents constituants du verre (soude-chaux) : Si (formateur) ; Ca^{+2} , Na^+ (modificateur) ; Al(intermédiaire).	12
Figure I-10: Verres de chalcogénures et leurs différentes applications.....	15
Figure I-11: Verres fluorés et leurs différentes applications.....	16
Figure I-12: Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénures	16
Figure I-13: Verres de Sb_2O_3 élaborés au labo LPPNM.....	17
Figure I-14: Sites terreux rares dans le tableau périodique.....	19
Figure I-15 : : Diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme (Pr^{+3}).	21
Figure II-1: produits de départ utilisés.....	23
Figure II-2: Balance de précision.	25
Figure II-3: Fours de séchage.....	26
Figure II-4: Bec benzène de fusion	26
Figure II-5 Phases de traitement thermique.	27
Figure II-6: Four de traitement thermique.....	27
Figure II-7: Procédé de polissage des échantillons.	28
Figure II-8 : Dispositif DSC et capsules d'alumine	29
Figure II-9 Schéma d'une cellule DSC.	30
Figure II-10 : Courbe DSC (thermogramme) conventionnelle d'un verre.[3].....	30
Figure II-11: Balance de mesure la densité (de type OHAUS).....	32
Figure II-12 : Les trois principales interactions du rayon lumineux avec le matériau.....	33
Figure II-13: Le spectromètre UV-Vis Perkin Elmer lambda35	35

Figure II-14: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.....	35
Figure II-15: Spectromètre Perkin-Elmer (FTIR Spectrum Two).....	36
Figure II-16: Spectrofluorimetre utilisé pour l'enregistrement des spectres d'excitation, d'émission et durée de vie.....	37
Figure II-17: Principe d'excitation et d'émission.	38
Figure III-1 : État final des échantillons.....	40
Figure III-2: Courbe DSC du verre SKB-x%Pr ⁺³	41
Figure III-4: Courbe de variation densité et de la masse volumique en fonction de la concentration de Pr ⁺³	43
Figure III-5: les spectres de transmittance d'UV-Vis du verres (SKB-x%Pr ⁺³).....	44
Figure III-6:les spectres de transmittance d'IR du verres (SKB-x%Pr ⁺³).....	45
Figure III-7: Spectromètres IR pour verres (SKB-x% Pr ⁺³) avec technique ATR.....	46
Figure III-8: Spectre d'excitation des verres SBK-x%Pr ⁺³	47
Figure III-9: Spectre d'émission des verres SBK-x%Pr ⁺³	48
Figure III-10: Diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme (Pr ³⁺) dans les verres étudiés.	48
Figure III-12: Courbe de durée de vie pour l'ion Pr ⁺³	49
Figure III-13: Valeurs de durée de vie en fonction de proportion de dopage.....	50
Figure III-14 : : Diagramme de chromaticité CIE des verres étudiés dopés Pr ⁺³	51

Liste des Tableaux

Tableau I-1: Les techniques de trempes et leurs vitesses de refroidissement caractéristiques. ...	7
Tableau I-2: Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs	13
Tableau I-3: Les propriétés physiques de Sb_2O_3	18
Tableau II-1 : Propriétés de base des produits de départ.	23
Tableau II-2 : température de fusion de produits de départ	24
Tableau II-3 : Masse des produits de départ par gramme.....	25
Tableau III-1 : Épaisseur de l'échantillon obtenue.....	40
Tableau III-2: Verres SKB dopés $x\%Pr^{+3}$ et leurs températures distinctives.....	41
Tableau III-3: Variation densité et de la masse volumique en fonction de la.....	42
Tableau III-4 : Longueurs d'onde de transition pour l'ion Pr^{+3} dans l'intervalle UV-Vis.....	44
Tableau III-5 : Longueurs d'onde de transition pour l'ion Pr^{+3} dans l'intervalle IR.....	45
Tableau III-6: Spectres d'excitation et transitions correspondantes pour les échantillons de verre (SKB- $x\%Pr^{+3}$) à une longueur d'onde d'émission de 612 nm.	47
Tableau III-7: Spectres d'émission et transitions correspondantes pour les échantillons de verre (SKB- $x\%Pr^{+3}$) à une longueur d'onde d'excitation de 444 nm.....	49
Tableau III-8: Valeurs de durée de vie et taux d'erreur des échantillons étudiés.	50
Tableau III-9 : Paramètres calorimétriques d'émission des verres étudiés.	51



Introduction Générale

Introduction générale

Depuis des temps immémoriaux, les besoins humains en matériaux de verre n'ont pas cessé de sorte qu'ils sont en développement constant, étant exploités dans de multiples applications telles que la construction, le transport, la communication, l'optique...[1] Il est également devenu crucial dans le domaine de la technologie moderne et du transfert de l'information[2].

Le verre à base de silice était couramment utilisé dans la fabrication de matériaux optiques, mais récemment, l'accent a été mis sur le verre à oxyde lourd car il a trouvé un grand intérêt en raison de ses propriétés optiques linéaires[3]. Zakariassen a prédit le verre d'oxyde d'antimoine et a été confirmé par d'autres [4]. Il a une faible énergie phonon, un facteur de réfraction élevé et un large spectre de transmission optique [5] stabilité thermique [6] Sa fenêtre optique s'étend dans le champ visible jusqu'au milieu de la lumière infrarouge selon sa composition[7].

D'autre part, le verre antimonial dopé avec des ions d'éléments terreux représente une large gamme de photovoltaïque en raison de ses nombreux avantages qui lui valent de nombreuses utilisations telles que le milieu hôte laser et l'amplification optique[8], [9]

Dans cette recherche, nous abordons la préparation et l'étude du verre antimoine dopé avec un élément des terres rares (Pr^{+3}) à différentes proportions dans le système 70% Sb_2O_3 -20% K_2O -10% B_2O_3 dans le but de l'utiliser dans des applications laser. L'objectif de cette étude est d'examiner l'effet du dopage sur les propriétés mécaniques, optiques et thermiques du verre.

Cette mémoire est divisée en trois chapitres :

Chapitre 1 : Nous abordons une étude théorique sur le verre en général, où nous présentons les concepts de base du verre, donnons un aperçu du verre d'antimoine et discutons des éléments des terres rares, en particulier le Pr^{+3} .

Chapitre 2 : Nous expliquons le travail en laboratoire pour la préparation des échantillons et les méthodes de leur caractérisation thermique, mécanique et optique.

Chapitre 3 : Nous le consacrons à la présentation des résultats du chapitre deux, ainsi qu'à leur analyse et interprétation



Chapitre I :
Etude
bibliographique

I.1. Généralité sur les verres et l'état vitreux :

I.1.1. Qu'est-ce que le verre ?

Les solides sont généralement classés en deux catégories distinctes : les solides cristallins et les solides amorphes. Un solide cristallin est caractérisé par la présence de cristaux dont la disposition des atomes suit un motif régulier et périodique dans l'espace, obéissant à des règles précises. À l'inverse, un solide amorphe présente un arrangement atomique désordonné, tel qu'observé par diffraction des rayons X, où l'ordre à longue distance typique des cristaux est absent. Dans la catégorie des solides amorphes, appelés communément "verres", seul un ordre à l'échelle de la distance interatomique est discernable [10] L'état vitreux reste un état voisin de l'état cristallin qui lui correspond. Ceci est confirmé par les spectres de diffraction X. Le spectre du verre ne comporte que des anneaux concentriques plus ou moins diffus alors que le spectre du cristal donne des cercles de diffraction.

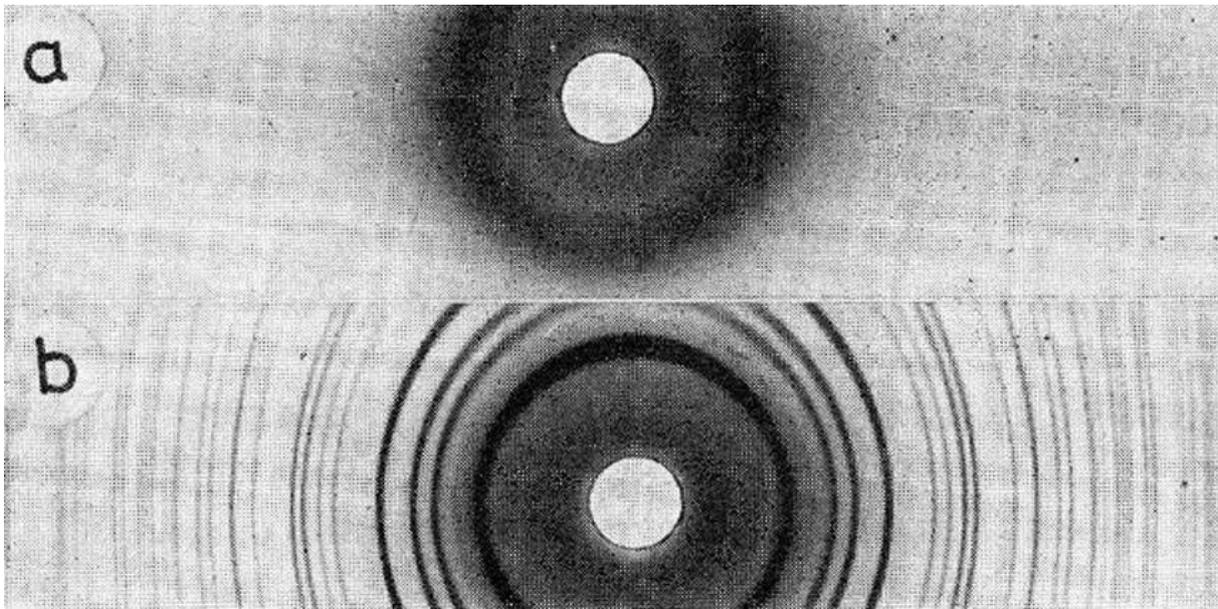


Figure I-1: Spectre de diffraction X d'un verre et d'une phase cristalline correspondante.

a) silice vitreuse

b) cristobalite[11]

I.1.2. Histoire du verre :

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12000 ans avant J.-C. : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J.-C., et le soufflage au premier siècle.

Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVIIIème siècle. Ce procédé, modernisé et optimisé (laminage, polissage...) fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

Dans le domaine scientifique, jusqu'au XXème siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée de connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre n'a pris son essor, en revanche, que dans la seconde moitié du XXème siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple) [12]

I.1.3. Définition sur les verres :

Le verre dans le langage courant, est souvent décrit comme un matériau solide et fragile, qui est transparent à la lumière visible. En langage scientifiques, est caractérisé comme un solide non cristallin, appelé "amorphe", et il présente le phénomène de transition vitreuse [13] mais on peut adopter la définition proposée par Zarzicky qui est : « Le verre est un solide non cristallin qui présente la transition vitreuse »[11].

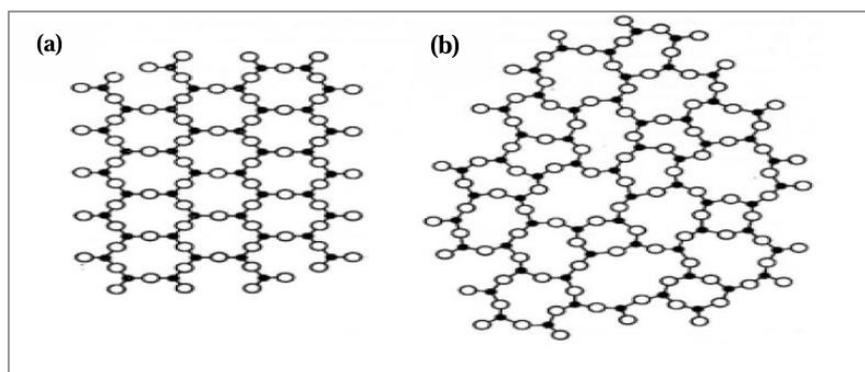


Figure I-2: Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux [14]

I.1.4. Système vitreux :

Il y a des années, une définition simplifiée du verre a été recherchée, elle a été définie en termes de transparence, mais cela ne suffit pas, en fait, il y a des cristaux transparents, comme le quartz, et il y a des bouteilles opaques dans le champ visuel. La différence entre le verre et la cristallisation est évidente lors de la comparaison des courbes différentielles d'analyse thermique ou enthalpie. Il y a deux autres phénomènes dans la courbe du verre.

- Une transformation endothermique : la transition vitreuse.

- Une transformation exothermique : la cristallisation [15].

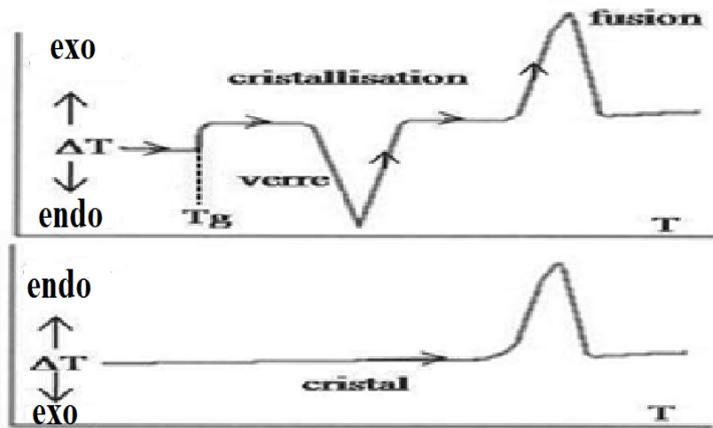


Figure I-3: Schématisation de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin.

I.1.5. La transition vitreuse :

La méthode traditionnelle de produire du verre est de refroidir le liquide assez rapidement pour empêcher la cristallisation. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que la taille spécifique ou encore l'enthalpie en fonction de la température qui se produit pendant la transition de l'état liquide à l'état solide du verre. La température de transition vitreuse du verre (T_g) varie avec le taux de refroidissement, donc si le refroidissement est plus rapide, T_g est légèrement supérieure au taux de refroidissement lent.[16], [17]

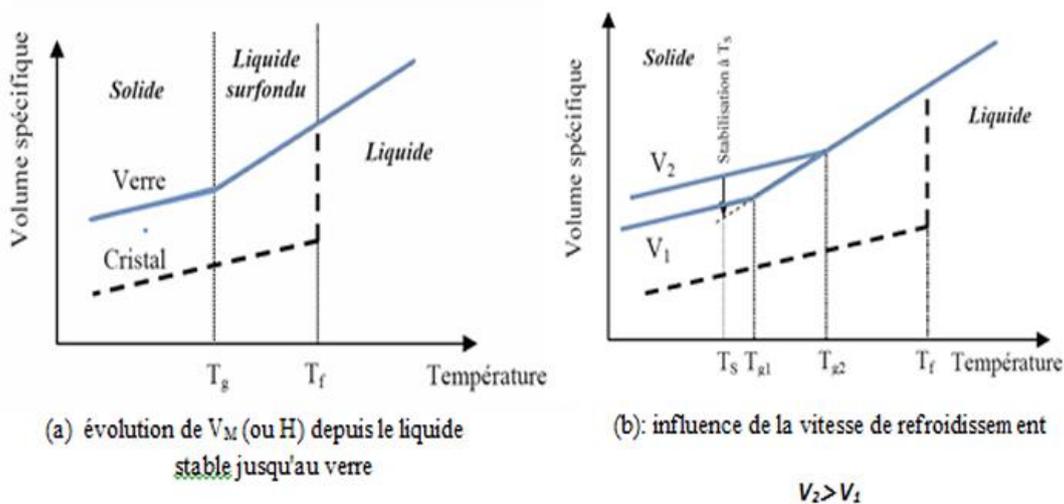


Figure I-4: Phénomène de transition vitreuse.[17]

I.2. Formation des verres :

Nous pouvons obtenir du solide amorphe de trois façons différentes :

I.2.1. Formation à partir d'une phase liquide :

a - Trempe :

C'est la plus ancienne façon de former du verre à partir de l'état liquide, en refroidissant un liquide fondu assez rapidement. Il existe plusieurs méthodes de refroidissement qui varient en fonction de la vitesse de refroidissement.

Technique	Vitesse de refroidissement (Ks-1)
Recuit	/
Large miroir de télescope	10^{-5}
Verre optique	$3 \cdot 10^{-4}$
Verre ordinaire	$10^{-3} - 10^{-2}$
Trempe à l'air	1 – 10
Trempe liquide	$10^2 - 10^3$
Hypertrempe	10^5
Melt-spinning	$10^6 - 10^8$

Tableau I-1: Les techniques de trempe et leurs vitesses de refroidissement caractéristiques.

b - Synthèse par Sol-gel :

Cette méthode est basée sur des réactions multi-condensation qui ont lieu dans certaines conditions que nous appelons chimie douce à des températures beaucoup plus basses que les méthodes conventionnelles.

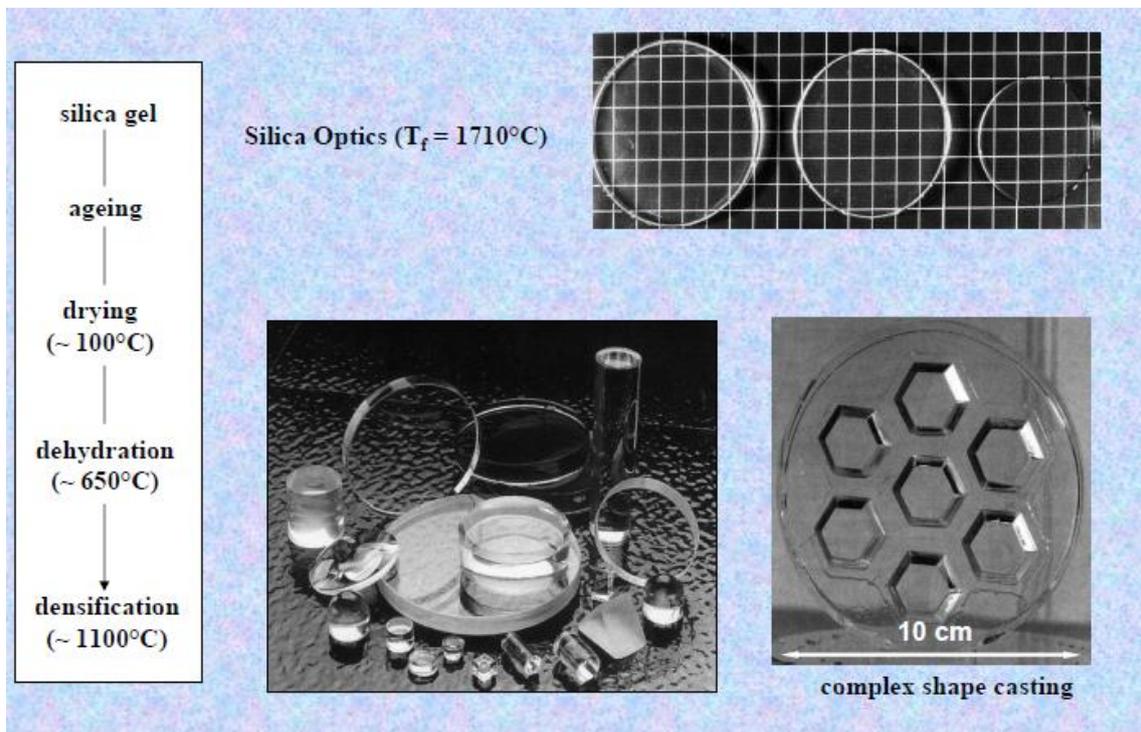


Figure I-5: Verres monolithiques par moulage (procédé Sol-Gel)

Ce procédé utilise des précurseurs moléculaires dans la solution où elle est polymérisée en deux étapes :

- **Hydrolyse** et nous obtenons une solution appelée sol.
- **Condensation** qui conduit au gel.

Ensuite, le séchage donne des poudres de transmission sol-gel, des matériaux condensés, des couches minces ou de l'air.

L'avantage le plus important de la technique de séchage est que les matériaux thermiques peuvent être préparés de manière homogène à basse température par rapport à la température de fusion.

c - Dépôt électrolytique :

Cette technique est utilisée pour placer de fines couches de matériaux souhaités sur des surfaces conductrices à l'aide de solutions contenant ces matériaux. Cependant, le principal problème avec cette technique est la contamination de la solution et l'interaction du produit.

d - Elimination du solvant (Réaction chimique) :

Cette méthode est basée sur une réaction chimique qui se produit lorsqu'une solution contenant la substance spécifique est mélangée avec un gaz, par exemple dans le cas d' As_2O_3 non cristallin consistant en une solution diluée d' As_2O_3 dans de l'acide HCl en utilisant du gaz H_2S , le produit final d' As_2S_3 est cristallin qui est un matériau en verre. L'une des

caractéristiques les plus importantes de cette technique est qu'elle montre le comportement de transition vitreuse.

e - Réaction d'amorphisation:

De cette façon, nous formons une fine couche de verre de silice sur la surface du silicium en l'oxydant par anode et en utilisant un électrolyte non aqueux pour éviter les couches poreuses, le processus d'oxydation du silicium peut entraîner la formation de fines couches de SiO₂ avec de l'oxygène sec ou de la vapeur à haute température.

I.2.2. Formation à partir d'une phase vapeur:

Ce processus se fait en créant des structures non arrangées (turbulentes) par l'intensification d'un état de vapeur sur une surface froide, et se fait à basse température pour rendre le mouvement des atomes précipités rare.

Les matériaux en verre obtenus à partir de cette étape sont généralement sous la forme de couches minces appliquées à différentes gammes de matériaux tels que la silice, les métaux, le germanium, les alliages métalliques et les semi-métaux.

Il existe deux types de Dépôts : actif et inactif.

- **Dépôts actifs** : comprend une réaction chimique entre les éléments de l'état de vapeur et la surface de base.
- **Dépôts inactifs** : Obtenu en intensifiant la phase vapeur essentiellement sans réaction chimique significative.

I.2.3. Formation à partir d'une phase solide :

En perturbant l'ordre des cristaux de l'état solide, nous obtenons cette perturbation par rayonnement ou par des procédures mécaniques:

a - Action des radiations:

Les cristaux sont exposés à l'influence des particules de haute énergie (telles que les particules α , β , les neutrons rapides) pour modifier la structure de la grille cristalline, déplaçant les atomes de leur position d'origine, En créant des défauts dans la structure de la grille et en accumulant cette dernière, nous obtenons une structure non cristalline.

b - Actions mécaniques :

➤ **Amorphisation par cisaillement**: La structure cristalline se transforme en une forme turbulente par un processus de broyage mécanique ou une pression mécanique qui peut entraîner la formation de verre.

➤ **Transformation par onde de choc** : Le verre peut être formé par des ondes de choc, et le verre de l'impact du choc maintient les limites du cristal original sans points de fusion et l'appelle diaplectiques [15].

I.3. Structure des verres :

Pour expliquer la formation des verres, plusieurs approches, très empiriques, ont été proposées. Ils sont basés sur des critères cristallographiques, thermodynamiques ou sur des considérations concernant la nature de la liaison. Parmi ces modèles on citera les suivants :

I.3.1. Modèle de Goldschmidt :

En 1926, Goldschmidt, influencé par les recherches sur les cristaux, cherchait à prédire l'existence de verres monocomposants d'oxyde en calculant le rapport entre les rayons cationiques et anioniques, noté R_g :

$$R_g = R_c/R_a$$

Pour des valeurs élevées de R_g (> 0.30), la vitrification est difficile. Cependant, pour des valeurs inférieures, la formation de verres est plus facile. L'oxyde de béryllium (BeO), bien que difficile à vitrifier, constitue une exception à cette observation.[18]

I.3.2. Modèle de Zachariasen:

Six ans après, Zachariasen et al[17] émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes. Un oxyde simple A_xO_y donne naissance à un verre, si :

- Chaque atome de A est entouré par un faible nombre d'atomes d'oxygène (3 ou 4) formant ainsi un polyèdre.
- Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par leurs sommets et non par une arête ou une face.
- La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.
- Un atome d'oxygène échange au maximum deux liaisons avec le cation A.
- Si la composition comporte un autre oxyde et en particulier un oxyde alcalin M_2O , Les oxygènes liés à deux cations A n'échangent pas de liaison avec un cation M.

A partir de ces règles, Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes.[18]

a - Les oxydes Formateurs de réseau :

Les formeurs de verres (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , As_2O_3 , P_2O_5) sont des éléments qui peuvent former un verre par eux-mêmes en se construisant les uns aux autres en « pontant » l'oxygène avec des liaisons purement covalentes.

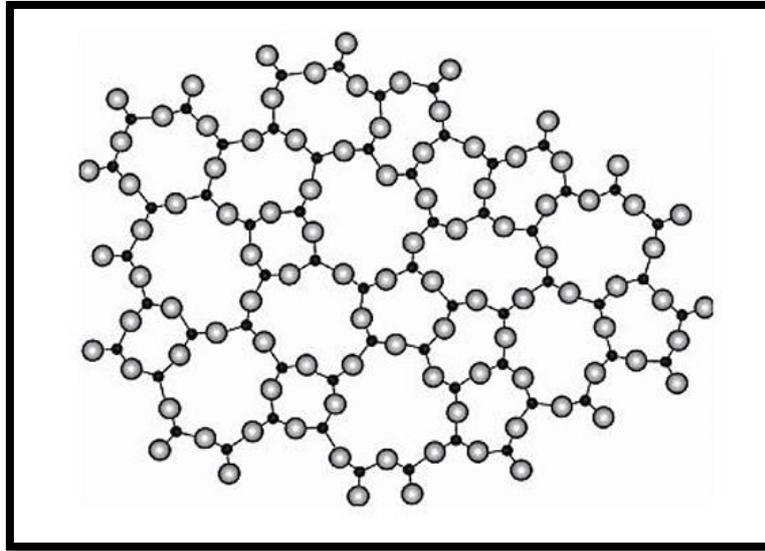


Figure I-6: Un réseau de verre bidimensionnel de composition A_2O_3 . [6]

Les points noirs sont A et les cercles gris sont O. notez que le réseau est entièrement connecté à tous les atomes d'oxygène qui sont partagés entre deux atomes A, ainsi qu'à des anneaux de tailles différentes qui peuvent être observés.

b - Les oxydes modificateurs de réseau :

Les non-formateurs sont des éléments qui ne peuvent pas former du verre seuls. Ce sont principalement les alcalins (Li_2O , Na_2O et K_2O), les alcalino-terreux (CaO , BaO) et certains éléments de transition ou terres rares.

Leur introduction dans le réseau de verre a pour effet de dépolymériser le réseau vitreux en brisant les ponts pour former des entités.

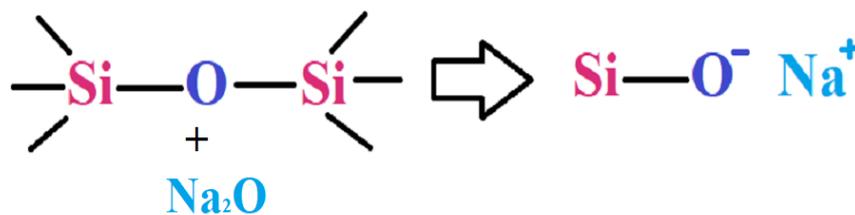


Figure I-7: Graphique expliquant la rupture des liens entre Si-O et la formation de liens ioniques entre Na-O.

L'oxygène, transportant une charge électronique excédentaire, n'établit plus la connexion entre les tétraèdres voisins. C'est de l'oxygène "non pontant" [6]

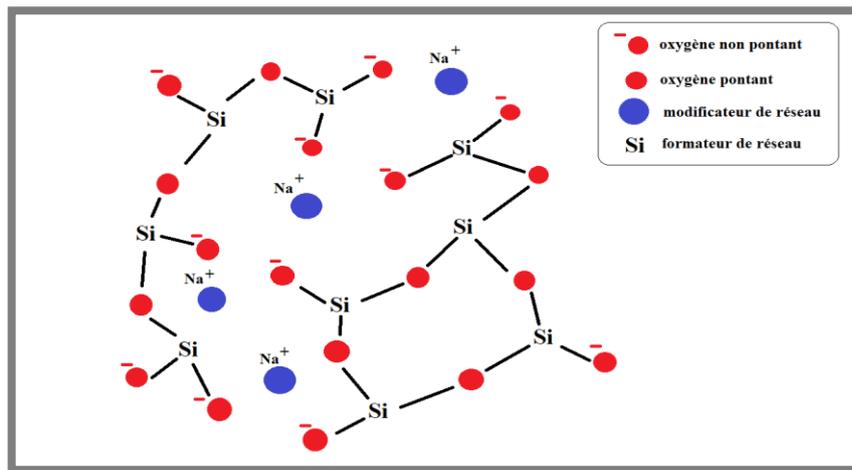


Figure I-8: Représentation schématique bidimensionnelle de la structure d'un verre (Si_2O-Na_2O)[6]

Ils ont généralement un rayon plus grand que les diamètres des éléments constitutifs du réseau et sont mal chargés et les liens qu'ils créent avec l'oxygène sont plus ioniques que ceux créés par les composants.

c - Les oxydes intermédiaires :

Certains oxydes métalliques selon la composition du verre agissent soit comme un formateur de réseau ou comme un modificateur de réseau : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 pour les plus connus.

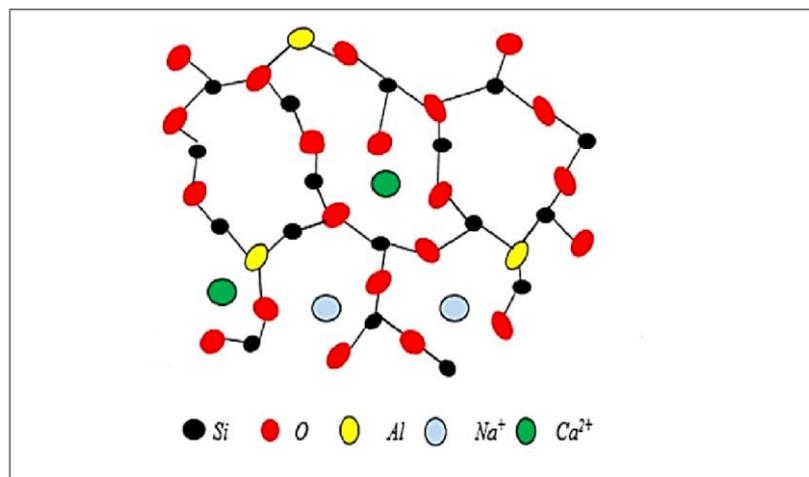


Figure I-9: Le rôle joué par les différents constituants du verre (soude-chaux) : Si (formateur) ; Ca^{2+} , Na^+ (modificateur) ; Al(intermédiaire).[6]

I.3.3. Modèle de Poulain (Modèle de l'empilement compact désordonné):

En 1989, après des recherches approfondies sur le verre fluoré, M. Poulain a proposé un nouveau modèle pour le verre halogéné multi composants, dont le modèle est basé sur le concept d'une pile de verre intégrée, c'est-à-dire qu'il considérait le verre comme un empilement d'anions et de cations. Ce modèle est assujéti aux conditions suivantes :

- **Configuration énergétique proche du cristal correspondant** : Les interactions énergétiques entre les atomes dans l'empilement désordonné doivent être similaires à celles présentes dans le cristal correspondant. Cela garantit une stabilité énergétique suffisante pour maintenir la structure sans cristallisation.
- **Arrangement des atomes pour une faible mobilité ionique** : L'agencement des atomes doit être tel qu'il limite la mobilité ionique, empêchant ainsi la cristallisation même à des vitesses de refroidissement relativement modérées. Cela assure que la structure reste amorphe plutôt que cristalline.
- **Ordre cristallographique à courte distance, désordre à longue distance** : À une échelle de courte distance, il doit y avoir un certain degré d'ordre cristallographique pour maintenir la cohérence locale dans la structure. Cependant, à une échelle plus large, l'empilement doit être désordonné pour éviter la cristallisation et garantir les propriétés amorphes du verre.

En respectant ces conditions, le modèle cherche à créer une structure amorphe stable pour les verres multi composants halogénés, offrant ainsi des propriétés spécifiques nécessaires pour diverses applications.

La formation du verre dépend donc des forces cationiques et anioniques d'après le critère suivant :

$$2.5 < F_c/F_a < 10$$

Dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (Tableau 2). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques [18], [19].

Formateur	BeF ₂	ZnCl ₂	BiBr ₃	CdI ₂
F _c /F _a	9.6	6	6.1	4.8

Tableau I-2: Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs [18].

I.4. Type des verres :

I.4.1. Les verres naturels :

Le verre naturel se forme dans la nature lorsque la lave fondue sur la surface du sol est soumise à un refroidissement rapide. Le verre naturel contient des ingrédients tels que SiO_2 , Na_2O et CaO et sa composition est similaire au verre industriel, bien que la plupart des types de verre couramment connus soient formés industriellement [20]

I.4.2. Les verres artificiels :

a - Les verres d'oxydes :

C'est-à-dire que les oxydes sont les ingrédients de base du verre oxyde, que l'on trouve dans de nombreuses applications quotidiennes, telles que les fenêtres et les bouteilles. Ces verres sont formés en ajoutant des oxydes. Zachariassen a classé les oxydes qui composent ce type de verre en trois catégories en fonction de leur fonction structurelle lors du vitrage (mentionné précédemment).[21]

b - Verres de chalcogénures :

On appelle un calogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tous seules ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As). Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogénures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu\text{m}$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100\text{-}300\text{C}^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie...)[22]

Les verres de chalcogénures

Verres de chalcogénures : S, Se, Te + éléments tels que As, Ge, Sb, ...

- Large transparence : du visible au moyen infrarouge



- Propriétés viscoplastiques : moulage, étirage, pressage, ...



Lingots, fibres, couches...

- Applications variées

- Sources lasers
- amplificateurs optiques
- Sources (dans l'IR)
- Lentilles pour caméra IR
- optique non-linéaires
- Guides planaires
- Capteurs ...

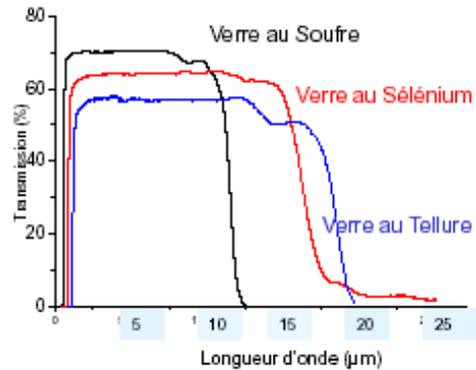


Figure I-10: Verres de chalcogénures et leurs différentes applications.

c - Verres d'halogénures :

Cette grande classe de verre se compose principalement d'éléments halogènes tels que le chlore, le brome, l'iode et le fluor. Le verre décapé est connu sous le nom de chlore tels que le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), le chlorure de bismuth ($BiCl_3$), et le chlorure de cadmium ($CdCl_2$), et il existe également d'autres types de verre décapé avec des halogènes comme le bromure de zinc ($ZnBr_2$) et l'iodure de plomb (PbI_2). Tous ces types de verre sont transparents dans l'infrarouge, cependant, leurs utilisations sont encore supposées.[22]

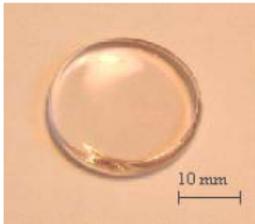
d - Verres fluorés :

Le verre fluoré est très important dans les systèmes optiques en raison de sa structure spéciale, qui donne tétraèdre et basse énergie phonon. Cette caractéristique le rend plus transparent que le verre de silice dans l'infrarouge moyen.

Sa capacité à transmettre la lumière à des longueurs d'onde de 6 à 10 micromètres en fait un filtre primaire pour la fabrication laser comme le montre la figure I-9 et 10.

Le verre fluoré est divisé en plusieurs familles : le verre à métaux lourds HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses) et le modèle le plus populaire de ce système est ZBLAN ($53ZrF_4-20BaF_2-4LaF_3-3AlF_3-20NaF$). Le verre métallique de transition TMFG (Transition Metal Fluoride Glasses) et le modèle mensuel de ce système est BYZIT ($BaF_2-YbF_3-InF_3-ThF_4$).

Glass	Composition	T _g (°C)	T _x (°C)	T _m (°C)	n _d	
ZBLAN	ZrF ₄ – BaF ₂ – LaF ₃ – AlF ₃ – NaF	262	352	455	1.498	Optical fibers
ZBLA	without NaF	307	392	548	1.516	Channel waveguides
PZG	39 PbF ₂ - 29 ZnF ₂ - 32 GaF ₃	266	304	543	1.574	



Fonction active

➡ Dopage terre rare Ln³⁺:
(Nd³⁺, Pr³⁺, Tm³⁺, Er³⁺)

Figure I-11: Verres fluorés et leurs différentes applications.

En outre, le verre fluoré peut absorber des éléments de terres rares dans sa matrice grâce à l'Association ionienne du fluor minéral. Il leur donne des propriétés optiques uniques, ce qui en fait un filtre idéal pour la fabrication de laser à fibre et d'amplificateurs optiques.

En bref, le verre fluoré offre une combinaison de propriétés optiques et structurales uniques, ce qui en fait un matériau de prédilection pour une large gamme d'applications optiques.[19]

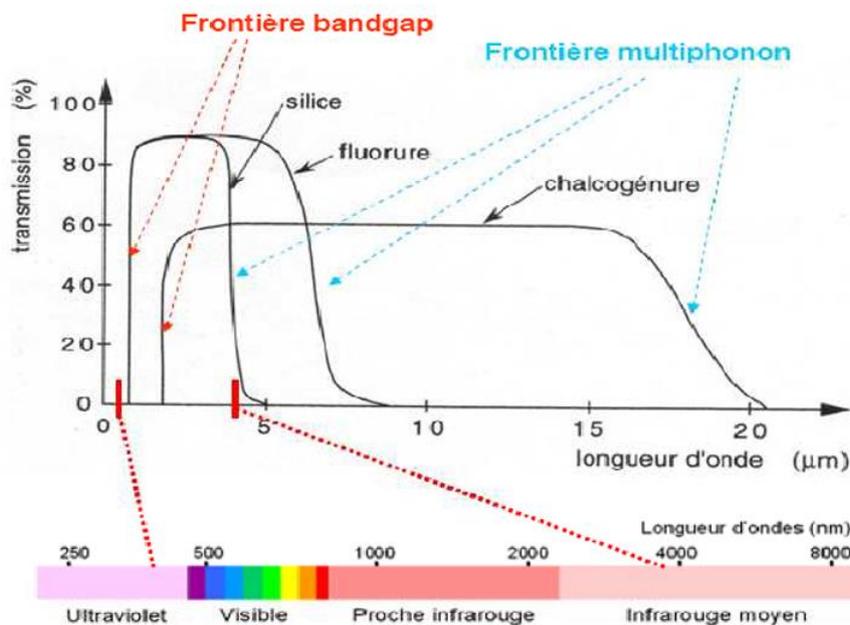


Figure I-12: Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénures [19]

e - Verres d'oxydes lourds :

Les verres d'oxydes lourds sont principalement constitués d'oxydes tels que le PbO, le WO₃, le Sb₂O₃, l'As₂O₃, le GeO₂ et le TeO₂. Ils offrent des propriétés optiques remarquables, avec des indices de réfraction plus élevés et une transmission accrue dans l'infrarouge, s'étendant jusqu'à 8 μm. Ces verres sont largement utilisés dans la fabrication d'instruments optiques de haute précision, comme les lentilles d'objectif. En outre, ils peuvent être employés comme filtres, notamment en tant que verres de protection, ou comme guides d'ondes pour la transmission des signaux.[23]

I.5. Le verre d'oxyde d'antimoine :

I.5.1. Historique :

En 1939, on a réussi à obtenir des fragments de verre Sb₂O₃ dans certaines conditions (fusion rapide et hypertrophie) et en combinant Sb₂O₃ et B₂O₃ (où B₂O₃ < 5%) des échantillons de verre ont également été obtenus. Dans les années 1960, le verre d'oxyde d'antimoine a été acquis en ajoutant de petites proportions d'éléments alcalins, et le verre d'oxyde d'antimoine a été développé dans des systèmes tripartites.

En 1982, Winter a étudié le verre d'antimoine dans des systèmes binaires et a déjà introduit Sb₂O₃ dans certaines formulations de verre soit comme additif au verre d'oxyde pour améliorer sa transparence dans la lumière infrarouge, soit comme formulation de verre essentielle. De nombreuses formulations de verre d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence et de nouveaux verres d'antimoine ont été explorés à ce jour comme le montre la figure I-11.[24][25], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34]

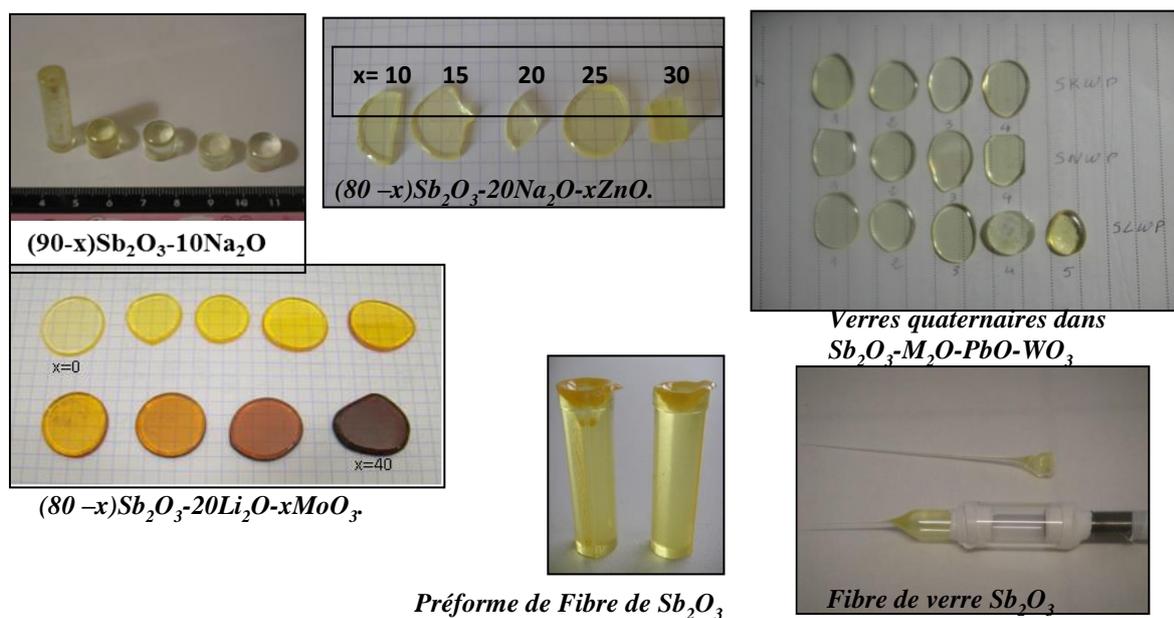


Figure I-13: Verres de Sb₂O₃ élaborés au labo LPPNM

I.5.2. Le trioxyde d'antimoine :

L'antimoine de trioxyde, Sb_2O_3 , apparaît sous la forme d'une poudre blanche très fine, sans odeur. Dans sa forme commerciale, il peut contenir des traces d'arsenic sous forme d'impuretés, généralement moins de 1%, mais ce rapport peut être réduit à moins de 0,1% dans une certaine qualité. Il est insoluble dans les solvants organiques et présente une très faible solubilité dans l'eau, environ 0,014 g/l à 30 °C. Néanmoins, il se dissout dans des solutions acides et des bases solides. Ses principales caractéristiques physiques sont résumées dans le tableau suivant [35]

Les propriétés physiques les plus importantes de Sb_2O_3	
Masse molaire	291.52
Température de fusion	656 °C (en l'absence d'oxygène)
Point d'ébullition	1 425 °C
Densité	5.2 (cubique)

Tableau I-3: Les propriétés physiques de Sb_2O_3 [35].

Il existe également d'autres formes d'oxyde d'antimoine, y compris l'antimoine tétr oxyde (Sb_2O_4) et l'antimoine pentoxyde (Sb_2O_5) qui peut s'attendre à former le « réseau aléatoire continu » décrit par Zachariasen[36].

I.5.3. Intérêt des verres d'antimoine :

L'intérêt pour la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine repose sur plusieurs points :

- La température de synthèse, généralement entre 700 et 900°C, est relativement basse par rapport aux verres d'oxyde de silice qui nécessitent des températures atteignant 1700°C.
- Le processus de synthèse classique se déroule à l'air, contrairement aux verres fluorés qui impliquent plusieurs étapes et parfois l'utilisation de boîtes à gants.
- Ces verres offrent une durabilité chimique sans effet toxique, contrairement à des concurrents tels que l'arsenic trioxyde (As_2O_3) ou le dioxyde de tellure (TeO_2).
- Ils présentent une qualité optique optimale, avec une transparence jusqu'à 8µm dans le spectre infrarouge et des indices de réfraction supérieurs à deux, ce qui ouvre la voie à diverses applications.
- Ils peuvent être utilisés comme matériaux actifs ou passifs dans des applications telles que les lasers et les amplificateurs [18].

I.6. Les ions terres rares :

Le groupe des lanthanides, composé de quinze éléments, inclut également le scandium (Sc) et l'yttrium (Y), et est collectivement appelé les terres rares. Lorsqu'ils sont intégrés dans un matériau hôte, les ions des terres rares agissent comme des centres de luminescence. Les verres sont reconnus comme de bons matériaux hôtes pour les ions des terres rares, ce qui les rend utiles dans les lasers à fibre, les amplificateurs optiques, les télécommunications, ainsi que dans la mémoire optique à haute densité.

Les caractéristiques principales de ces ions proviennent principalement de la protection fournie par les orbitales $5S_2$ et $5P_6$, qui couvrent en grande partie les orbitales $4f$. Ainsi, les électrons de valence sont seulement légèrement perturbés par l'environnement, et leurs transitions électroniques produisent des lignes fines et intenses [37], [38]

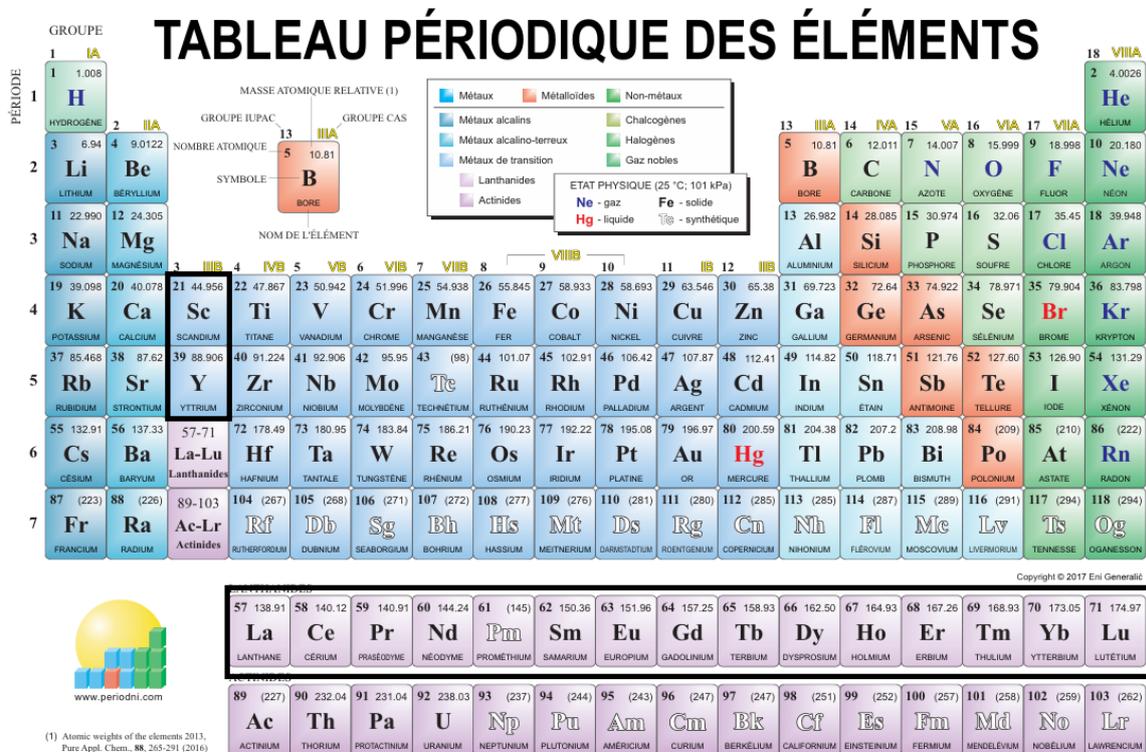


Figure I-14: Sites terreux rares dans le tableau périodique.

I.7. Praséodyme :

L'ion Pr^{+3} (praséodyme +3) est important dans les applications optiques en raison de son spectre d'émission riche s'étendant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Le diagramme énergétique de cet ion comprend 13 multiplets, incluant trois triplets (3H_4 , 3H_5 , 3H_6 , 3F_2 , 3F_3 , 3F_4 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2) et quatre singlets (1G_4 , 1D_2 , 1I_6 , 1S_0).

Les transitions intra-configurationnelles $4f-4f$ de l'ion Pr^{+3} sont particulièrement intéressantes en raison de la présence de 16 transitions laser observées dans le domaine visible et infrarouge, provenant des niveaux 3P_1 , 1D_2 , 1G_4 , 3F_3 .

L'ion Pr^{+3} est utilisé efficacement dans de nombreux dispositifs optiques, tels que les dispositifs de conversion ascendante (up-conversion) bleus basés sur la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, les lasers à semi-conducteurs en verre émettant dans le visible ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) ou proches de l'infrarouge ($^1G_4 \rightarrow ^3H_5$) dopés au praséodyme.

Lors du pompage des ions Pr^{+3} vers les niveaux 3P_J ($J = 0, 1, 2$) et 1I_6 , qui sont étroitement groupés, plusieurs émissions laser dans les régions spectrales rouge, orange, verte et bleue ont été démontrées, le niveau 3P_0 agissant comme niveau laser supérieur.

Les lasers à fibre bleus peuvent être réalisés en dopant des fibres de verre avec du praséodyme ou du thulium, permettant à ces dopants de produire des dispositifs émettant à 492 nm, 480 nm et 455 nm. L'ion Pr^{+3} a l'avantage de pouvoir émettre des lasers dans les régions rouges, verte et bleue.

Dans le proche infrarouge (NIR), les transitions $^1D_2 \rightarrow [^3F_3, ^3F_4]$ à $\sim 1,06 \mu\text{m}$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ à $\sim 1,31 \mu\text{m}$, $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ à $1,48 \mu\text{m}$ et $[^3F_3, ^3F_4] \rightarrow ^3H_4$ à $\sim 1,60 \mu\text{m}$ ont été largement étudiées dans divers hôtes, et l'amplification optique basée sur ces transitions a été prouvée. Les verres phosphatés dopés au Pr^{+3} sont utilisés pour des amplificateurs fonctionnant dans la plage de $1,38$ à $1,53 \mu\text{m}$ de la cinquième fenêtre de télécommunication optique. X. Han et al. ont observé une émission $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ à $1,47 \mu\text{m}$ dans des verres de fluorotellurite et de gallate de bismuth. Dans les amplificateurs optiques, le praséodyme est pompé à $1,01 \mu\text{m}$ et émet à $1,3 \mu\text{m}$. Bien que les amplificateurs à fibre dopée au praséodyme aient une bande de gain mieux centrée sur la fenêtre de communication, ils souffrent d'une faible efficacité.[39]

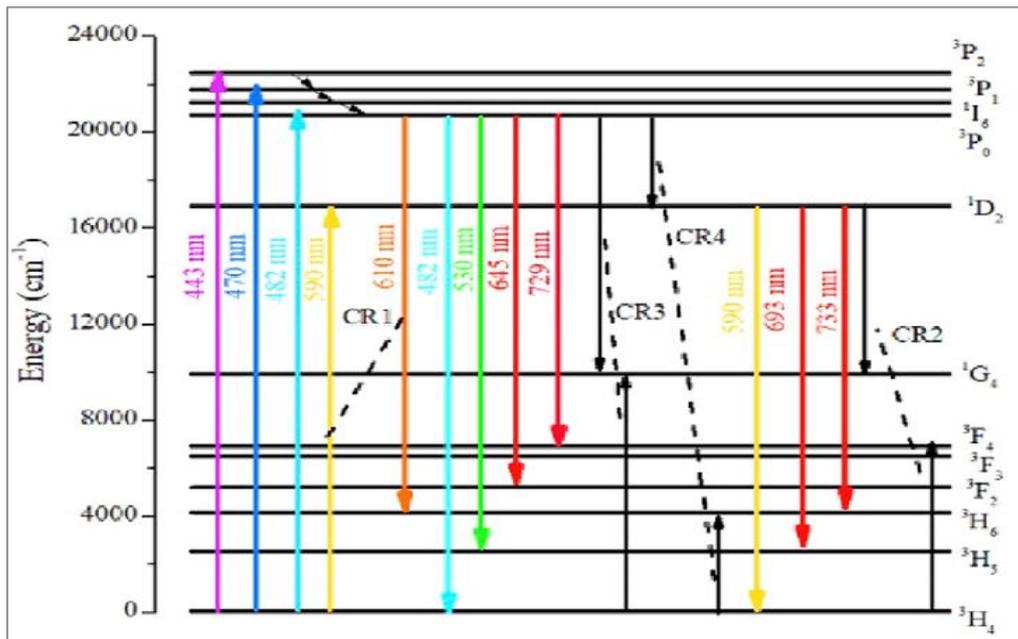


Figure I-15 : : Diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme (Pr⁺³).



Chapitre II :
Synthèse des verres
et méthodes
expérimentales

II.1. Synthèse et préparation des verres :

II.1.1. Produits de départs :

Les matières premières utilisées dans la préparation du verre sont des produits chimiques sous forme de poudre cristalline.

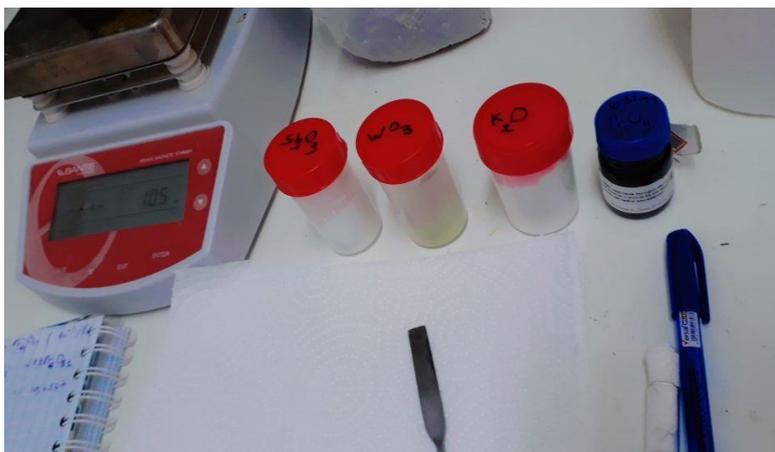


Figure II-1: produits de départs utilisés.

La liste des substances et leurs caractéristiques de base sont résumées dans le tableau suivant:

Produits	Origine	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)
Sb_2O_3	Accros	99.6	291.42
K_2CO_3	WWR-Merck	99	134.196
H_3BO_3	Assay (+)	99.5-100.5	61.831
Pr_6O_{11}	/	99.95	1021.46

Tableau II-1 : Propriétés de base des produits de départs.

II.1.2. Les températures de fusion des produits de départ :

Dans le tableau suivant, nous avons résumé les différentes températures de fusion des produits de départ :

Produits	Température de fusion (°C)
Sb_2O_3	656
K_2CO_3	891
H_3BO_3	160
Pr_6O_{11}	2183

Tableau II-2 : température de fusion de produits de départ

II.1.3. Choix de Creuset :

Il existe plusieurs types de creusets dans l'informateur pour le mélange de fusion, y compris : silice, quartz, sodocalcique, borosilicate...

Le choix du creuset approprié est associé à la température et à la durée de fusion du mélange, car le creuset doit être choisi pour supporter une température proportionnelle à la température de fusion du mélange, tenant également compte de l'interaction des matières premières avec le creuset lui-même.

Nous avons utilisé le creuset borosilicate pour préparer les bouteilles, et nous avons choisi ce type de creuset car il est peu coûteux et peut être dissous par flamme.

Ils sont jetés après la première utilisation car ils sont déformés après la dissolution du verre.

II.1.4. Synthèse des verres :

Lors de la synthèse du tigre de verre en plusieurs étapes :

a - Poids des échantillons :

La méthode de préparation des échantillons de verre dépend de la composition spécialement étudiée, la température de fusion du mélange varie en fonction des proportions de matières premières utilisées dans le mélange, la masse de l'échantillon dans son ensemble est de 4g et la matrice de verre est de 70% Sb_2O_3 -20% K_2CO_3 -10% B_2O_3 , et la masse des matériaux dans les échantillons varie en proportion du Praséodyme.

Résumé dans les tableaux suivants la masse molaire et la masse des matières premières selon leur proportion dans le mélange.

- L'échantillon 1 :0% Pr^{+3} .
- L'échantillon 2 :0.1% Pr^{+3} .
- L'échantillon 3 :0.2% Pr^{+3} .
- L'échantillon 4 :0.3% Pr^{+3} .
- L'échantillon 5 :0.4% Pr^{+3} .

	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-
Sb_2O_3	3.4427	3.4279	3.4133	3.3988	3.3844
K_2CO_3	0.4530	0.4510	0.4491	0.4472	0.4453
H_3BO_3	0.1043	0.1039	0.1035	0.1030	0.1026
Pr_6O_{11}	0	0.0172	0.0342	0.511	0.0678

Tableau II-3 : Masse des produits de départ par gramme.

Après avoir pesé les échantillons, nous mélangeons les composants de chaque échantillon et les versons dans le creuset pour nous assurer que le mélange est complètement fondu et éviter la cristallisation.

Une balance de type 10^{-4} est utilisée KERN ABJ-NM/ABS-N.



Figure II-2: Balance de précision.

b - Séchage les échantillons :

Après avoir placé les échantillons dans le creuset, les placer dans le four pour les sécher à une température de 250°C pendant 4 heures, en attendant qu'ils refroidissent et deviennent à température ambiante avant de se dissoudre.



Figure II-3: Fours de séchage.

c - La fusion de produits de départ :

Après séchage, les échantillons sont chauffés sur une flamme de brûleur à essence, qui a une température d'environ 900°C pendant environ 10 minutes (figure II.4).

Pendant la période de fusion des ingrédients, nous remarquons la libération de gaz CO_2 sous forme de bulles, en même temps que l'induction mécanique permet l'homogénéisation des matériaux, la disparition des bulles et la dissolution de toute la poudre jusqu'à ce qu'elle soit collée sur les parois du creuset.



Figure II-4: Bec benzène de fusion

d - Recuit des verres :

Après avoir s'assurer que toute la poudre est fusionnée et que le liquide obtenu est très bien homogène et la disparition des bulles d'air, le fondu est versé dans des moules précédemment polis et chauffés à une température inférieure à la température de la transition vitreuse (T_g) appelée température de recuit, où $T_r = T_g - 20$ est ensuite rapidement placé directement dans le four pendant 4 heures.

Nous appelons ce processus le traitement thermique du verre pour éliminer les pressions résiduelles de trempe restantes. Une fois le four éteint et la durée du recuit expirée, les échantillons de verre sont récupérés. Toutes ces opérations sont décrites dans les photos de la figure II.5 et 6.



Figure II-5 Phases de traitement thermique.



Figure II-6: Four de traitement thermique.

e - Polissage des verres :

Le processus de polissage est nécessaire pour donner aux verres l'éclat et à la forme appropriée des échantillons pour les mesures optiques en utilisant les papiers abrasifs numérotés 400 (pour donner la forme de disque homogène avec des faces bien parallèles) et 1200 (pour le polissage fin et donner l'éclat du verre).



Figure II-7: Procédé de polissage des échantillons.

II.2. Méthodes de caractérisation du verre :

II.2.1. Analyse thermique :

L'analyse thermique est l'une des techniques d'inspection des matériaux qui permet de décrire le comportement de la substance en fonction de la température en mettant en évidence les variables physiques et chimiques qui se produisent à cette substance en déterminant des valeurs de température distinctes. Lorsqu'elle est soumise à une transformation physique ou chimique, la substance est soit accompagnée d'une expulsion de chaleur, appelée une transformation exothermique, soit accompagnée d'une absorption thermique, dite une transformation endothermique.

a - Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) :

L'analyse thermique réalisée dans ce travail est la mesure calorimétrie différentielle à balayage DSC (Differential Scanning Calorimetry) par laquelle les déplacements thermiques au cours du chauffage se produisant à l'échantillon tels que la transition vitreuse, la cristallisation, la fusion peuvent être détectés.

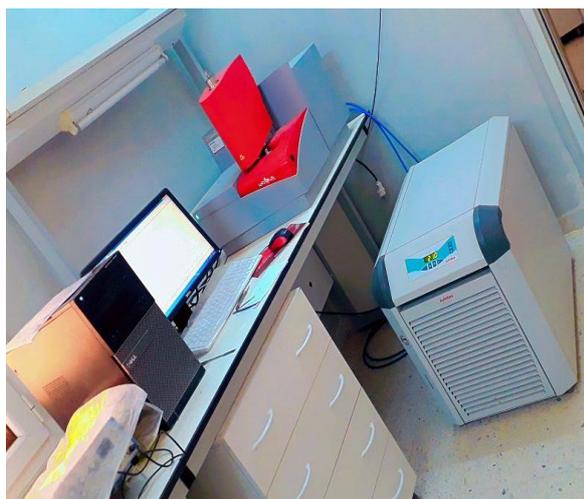


Figure II-8 : Dispositif DSC et capsules d'aluminium

❖ Le Principe expérimentale :

L'échantillon (pesé au départ avec une masse $< 50\text{mg}$) est placé dans le porte capsule réservé à l'échantillon tout près avec la capsule référence restée vide (comme le montre le croquis de la DSC de la figure II.9). Les capsules utilisées sont identiques et sont fabriquées en aluminium qui peuvent être opérationnelles à une température $< 550\text{ °C}$ [15]. Après fixation des données de mesures (température maximale à 550 °C avec une vitesse de chauffe 10 °C/min sous atmosphère contrôlé avec le gaz d'argon Ar et démarrage du cycle de refroidissement et de contrôle de la température instantanée. La DSC est mise en marche par la suite et s'arrête automatiquement lorsque le cycle de traitement thermique est achevé. Le

flux thermique libéré ou absorbé durant le cycle est enregistré (en enregistrant la plus petite différence thermique entre l'échantillon et la référence et cette différence définit les différents changements d'enthalpies et les températures caractéristiques du verre.

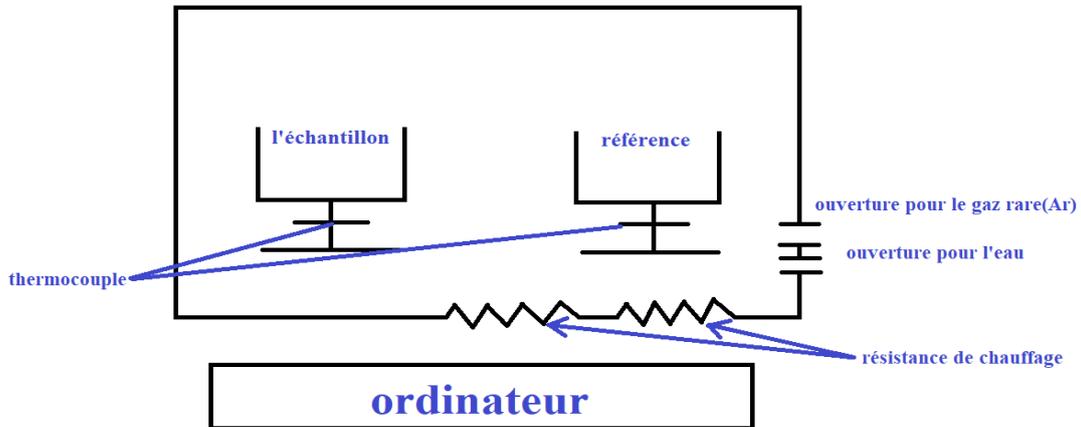


Figure II-9 Schéma d'une cellule DSC.

La courbe de DSC ainsi obtenue est enregistrée pour déterminer les différentes étapes du verre au cours du chauffage et déterminer les températures caractéristiques du verre selon la courbe de la figure II.10. T_g , T_x , T_p et T_f sont définies comme suit :

- T_g : température de transition vitreuse.
- T_x : température de début de cristallisation.
- T_p : température du pic de cristallisation.
- T_f : température de fusion.

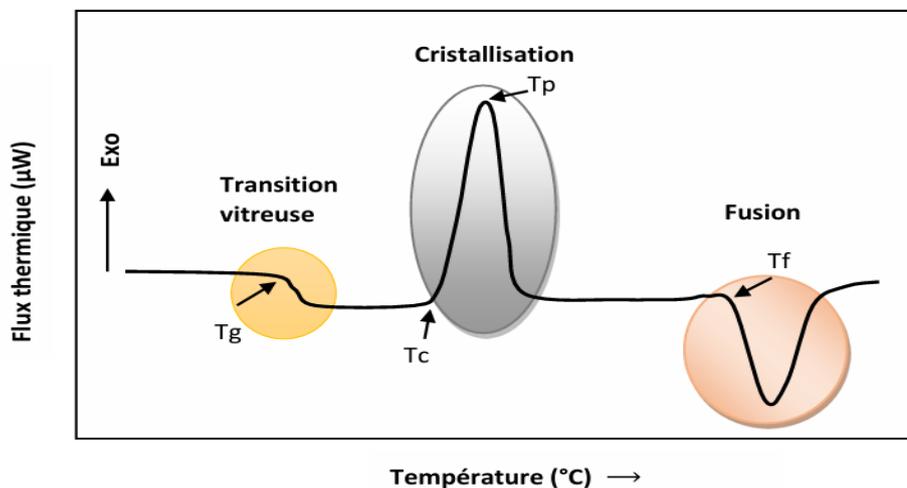


Figure II-10 : Courbe DSC (thermogramme) conventionnelle d'un verre.[3]

Il faut garder à l'esprit que certains facteurs influent sur les températures distinctives, notamment :

- Homogénéisation.
- Température de synthèse.
- La rapidité de la trempe.
- Masse réduite de l'échantillon.

Pour la stabilité thermique du verre en termes de rayon ionique, la charge ou la force de polarisation des différents composés insérées dans la matrice de verre peuvent être pris en compte après la lecture de la courbe de DSC [40]

❖ Étude la stabilité du verre :

Les températures caractéristiques sont utilisées pour évaluer la stabilité du verre, c.-à-d. sa résistance à la dégradation et à la cristallisation, en tenant compte de la capacité du verre à résister à des températures supérieures à la température de transition du verre (T_g).

- Le premier critère pour étudier la stabilité du verre est le standard de Hruby (H_r) et sa formule de forme :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x}$$

Plus la valeur (H_r) est élevée, plus le verre est stable[41].

- Le deuxième critère est le standard de stabilité relevé par Saad et Pauline, qui tient compte du pic de cristallisation plus la différence T_p est grande $T_p - T_x$ est plus grand et donc le verre est plus stable, Il est formulé comme suit :

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} [24]$$

- Le troisième critère, le plus simple, est de calculer la différence ΔT entre la température de la transition vitreuse et la température du début de cristallisation. Si la différence est supérieure à 100°C , le verre a un effet stable.

$$\Delta T = T_g - T_x [42]$$

C'est le facteur de stabilité le plus utilisé que l'on a aussi calculé dans nos résultats.

II.2.2. Propriétés physiques :

a - La densité :

La densité n'est pas une propriété majeure des matériaux, mais elle joue un rôle important dans le calcul de nombreuses autres propriétés optiques des verres. Ces propriétés optiques jouent également un rôle important dans le contrôle de la qualité des verres produit, où l'impact de divers composants dans la matrice de verre peut être évalué. Parmi les méthodes de calcul de la densité nous citant :

- Méthode de pycnomètre.
- Méthode de poussée hydrostatique [35]

La densité des verres est mesurée par la méthode de **poussée Archimède dans un solvant** (eau distillée).

❖ **Le Principe expérimentale :**

Le principe de mesure est simple : l'échantillon est pesé dans l'air et pesé dans le liquide, pour pouvoir déterminer le volume et calculer la densité automatiquement par l'appareil.

Les mesures ont été effectuées par le dispositif de mesure de densité OHAUS (selon les photos de la figure II.11). Chaque valeur résulte du calcul d'une moyenne de 5 mesures expérimentales sur le même échantillon pour éviter l'erreur de l'appareil de 0,0001 g/cm³.



Figure II-11: Balance de mesure la densité (de type OHAUS)

Nous avons mesuré la densité par la méthode d'Archimède à température ambiante. Ce dispositif dépend de la relation suivante pour mesurer la densité :

$$\rho = \frac{M_{air}}{M_{air} - M_{eau}} \rho_{eau}$$

Avec : M_{air} : masse de l'échantillon à l'air.

M_{eau} : masse de l'échantillon dans le solvant.

ρ_{eau} : Densité de l'eau distillée .

Le volume molaire est calculé selon la relation suivante :

$$Vm = \frac{Mv}{\rho}$$

Avec : Mv : la masse molaire du verre[43], [44].

$$Mv = 70\% * M(Sb_2O_3) + 20\% * M(K_2CO_3) + 10\% * M(H_3BO_3) + x\% * M(Pr^{+3})$$

M : la masse molaire de produits.

II.2.3. Mesures optiques :

La transparence dont jouit le verre devant l'œil nu est la caractéristique bien connue de notre vie quotidienne qui a fourni une définition préliminaire en termes de couleur. Mais Marie-Hélène Chopinet a fourni une autre définition en termes de propriétés optiques : « Le verre contenant des éléments absorbants interposés entre une source lumineuse blanche et l'œil de l'observateur soustrait des parties du spectre visible et induit une perception de la couleur. Les facteurs produisant l'atténuation sont la réflexion aux interfaces verre-air, l'absorption dans le verre et la dispersion de la lumière dans le verre »[39].

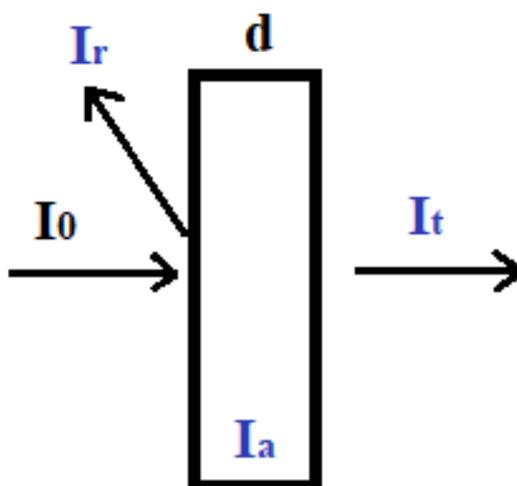


Figure II-12 : Les trois principales interactions du rayon lumineux avec le matériau

A partir de cette définition, nous étudions la fenêtre optique des échantillons par deux dispositifs :

- Perkin Elmer lambda 35 UV-Vis spectromètre pour étudier la transmission optique des échantillons dans la gamme de longueur d'onde UV-Vis dans la gamme [200 - 1100 nm] (figure II.13 et 14).

- Spectromètre Perkin-Elmer (FTIR Spectrum Two) pour étudier la transmission optique des échantillons en infrarouge IR à des longueurs d'onde comprises dans la plage [1200 – 10000 nm]. (figure II.14)

Nous connaissons la relation entre la longueur d'onde et l'énergie par la loi suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda} [35]$$

E : Énergie de gap optique en eV.

λ : Longueur d'onde du gap optique en μm .

c : Vitesse de la lumière dans le vide.

h : Constante de Planck.

Dans l'étude de la fenêtre optique, nous pouvons également détecter les plages d'absorption distinctives des additifs dans la matrice de verre.

a - Spectroscopie UV-Visible :

La technologie de spectroscopie ultraviolette et visible est utilisée pour étudier comment le matériau réagit à la lumière dans cette gamme optique. Cette technologie permet de mesurer la transparence du matériau en connaissant la quantité de lumière transitoire, réfléchiée ou absorbée sur la surface du matériau.

Lorsque l'échantillon est exposé à ces rayonnements, l'énergie correspondante peut créer des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie où chaque électron se déplace d'un niveau d'énergie faible à un niveau d'énergie plus élevé en fonction de la valeur énergétique qu'il gagne de l'excitation.

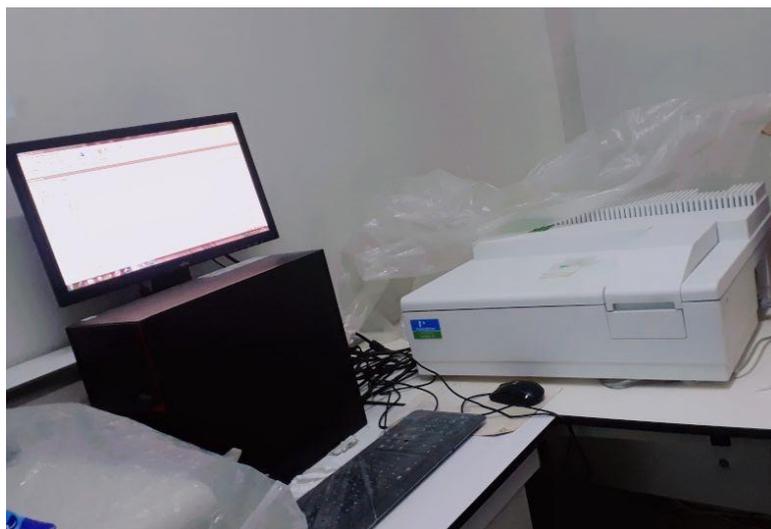


Figure II-13: Le spectromètre UV-Vis Perkin Elmer lambda35

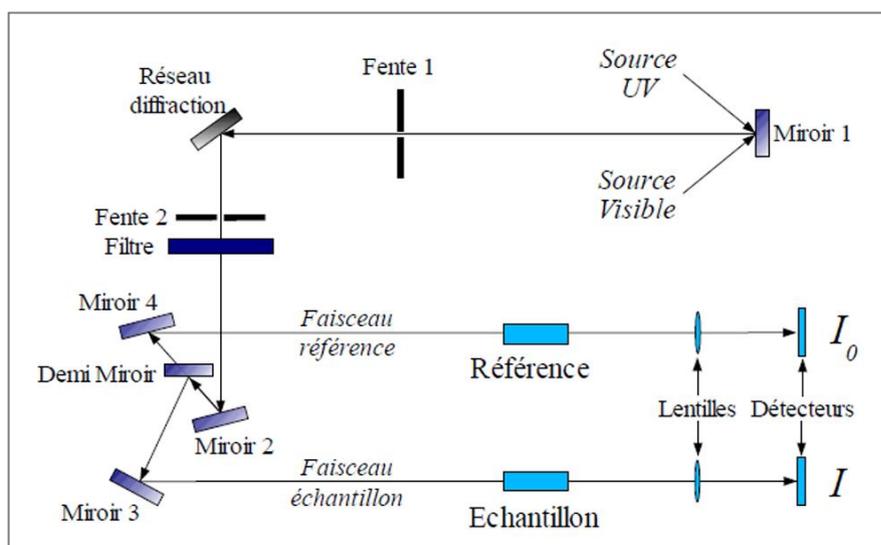


Figure II-14: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible

b - Spectroscopie IR:

La technique de spectrométrie infrarouge est utilisée dans l'étude car c'est l'une des méthodes les plus faciles dans les laboratoires non destructifs par rapport à l'analyse physique de la substance étudiée. Cette technique se concentre sur l'absorption des particules matérielles pour la lumière infrarouge, car l'énergie de ces rayonnements est insuffisante pour créer des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie, mais cible plutôt les connexions interatomiques et les vibrations des liens de grille.

Le champ infrarouge par longueur d'onde est divisé en trois régions :

- Rayonnement proche infrarouge.
- Rayon de rayonnement infrarouge moyen.
- Rayon de rayonnement infrarouge lointain.

La plupart des analyses spectrales sont effectuées dans le domaine de la lumière infrarouge centrale, car cette zone correspond au champ d'énergie vibratoire de la plupart des matières étudiées et est suffisante pour déterminer sa structure [45].



Figure II-15: Spectromètre Perkin-Elmer (FTIR Spectrum Two).

c - Technique de Réflexion d'Atténuation Totale (ATR) :

La technique de réflexion totale atténuée (ATR) est considérée comme une technique non destructive, car elle repose sur le principe de la réflexion totale interne des rayons infrarouges à la surface d'un cristal à indice de réfraction élevé, ce qui génère une onde évanescente qui pénètre la surface de l'échantillon en contact avec le cristal. Cette onde interagit avec les molécules de l'échantillon, où les liaisons chimiques absorbent certaines longueurs d'onde correspondant à leurs vibrations. Les rayons résultants sont collectés et analysés pour obtenir le spectre infrarouge de l'échantillon, permettant ainsi de déterminer facilement et précisément sa composition moléculaire. La technique ATR est utilisée pour analyser des échantillons solides et liquides sans nécessiter de préparation complexe.

II.2.4. Mesure de photoluminescence :

La technique de photoluminescence est utilisée pour étudier les transitions électroniques et la durée de vie des centres luminescents dans les matériaux. Cette technique repose sur l'excitation de la matière par une source lumineuse telle qu'un laser, permettant ainsi aux photons d'être absorbés et aux électrons de la matière d'être élevés à des niveaux d'énergie

supérieurs. Lorsque ces électrons retournent à leur état fondamental, ils émettent de la lumière qui peut être mesurée et analysée. Les spectres d'émission, d'excitation et durée de vie ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre de type FluoroMax®-4 (figure (II.16) piloté au moyen du programme origin®. La source d'excitation est une lampe au xénon de 450 W qui permet des excitations en continu de 200 à 1150 nm et le spectre d'émission est mesuré dans la gamme [300-1150 nm]. Pour plus d'informations, voir la référence suivante

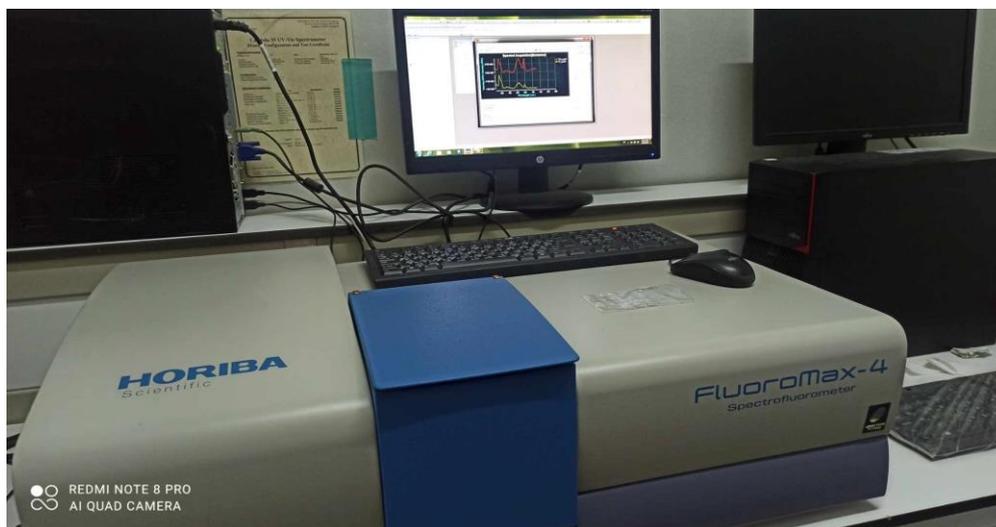


Figure II-16: Spectrofluorimètre utilisé pour l'enregistrement des spectres d'excitation, d'émission et durée de vie.

❖ Principe expérimentale :

Le principe de mesure de la photoluminescence repose sur l'excitation d'un matériau par une source lumineuse, généralement un laser ou une lampe à décharge, qui provoque l'absorption de photons par le matériau. Lorsque les électrons de ce matériau sont élevés à des niveaux d'énergie plus élevés, ils peuvent retomber à leur état fondamental en émettant de la lumière. Cette lumière émise, appelée photoluminescence, est ensuite mesurée et analysée pour fournir des informations sur les propriétés électroniques et optiques du matériau.

Le processus de mesure de la photoluminescence comprend généralement les étapes suivantes :

- **Excitation de la matière :** Un faisceau lumineux est dirigé vers l'échantillon, ce qui entraîne l'absorption de photons par le matériau, et l'excitation des électrons à des niveaux d'énergie plus élevés.
- **Émission de lumière :** Les électrons excités retombent à leur état fondamental, libérant de l'énergie sous forme de lumière (photons) lors de leur transition. Cette lumière émise est détectée pour analyse.

➤ **Détection et analyse** : La lumière émise est recueillie à l'aide d'un détecteur sensible, tel qu'un spectromètre ou un photomultiplicateur, puis analysée pour déterminer les caractéristiques de la photoluminescence, telles que l'intensité, la longueur d'onde et la durée de vie.

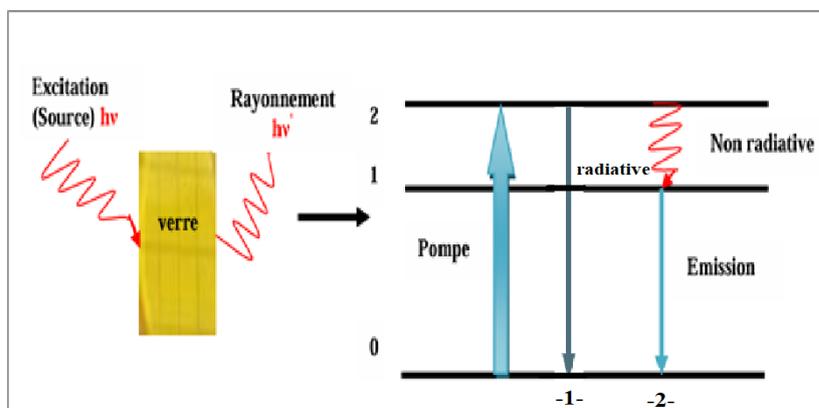
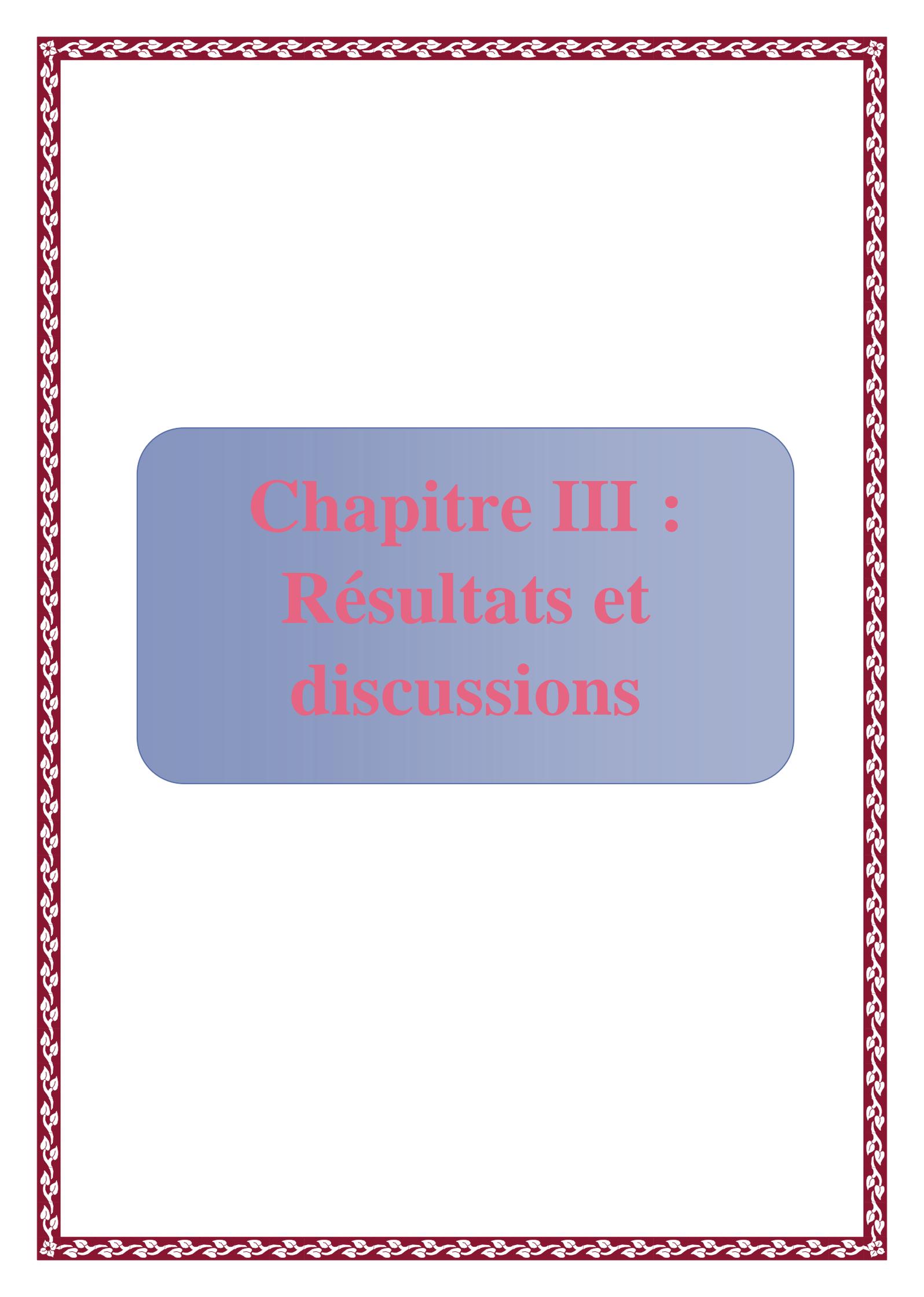


Figure II-17: Principe d'excitation et d'émission.

En résumé, le principe de mesure de la photoluminescence implique l'excitation d'un matériau par la lumière, la génération de lumière émise pendant la relaxation des électrons, et la détection et l'analyse de cette lumière émise pour fournir des informations sur les propriétés du matériau (selon le schéma de la figure II.17). Lors de l'envoi d'un faisceau lumineux sur la matière, les électrons de celle-ci sont excités pour passer du niveau énergétique fondamental à un niveau énergétique supérieur. Dans cet exemple, l'électron passe du niveau 0 au niveau 2. Mais les électrons reviennent rapidement à leur niveau fondamental et ils ont deux façons de le faire :

- Soit l'électron revient directement à son niveau fondamental et émet un rayonnement (comme dans l'exemple dans le cas -1-, l'électron revient directement du niveau 2 au niveau 0), ce passage est appelé transition radiative.
- Soit il revient progressivement d'un niveau à un niveau inférieur jusqu'à atteindre son niveau fondamental (comme dans le cas -2-, l'électron passe du niveau 2 au niveau 1 et revient enfin au niveau 0), ce passage est appelé transition non radiative.



Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Résultats expérimentaux :

III.1.1. Les échantillons obtenus :

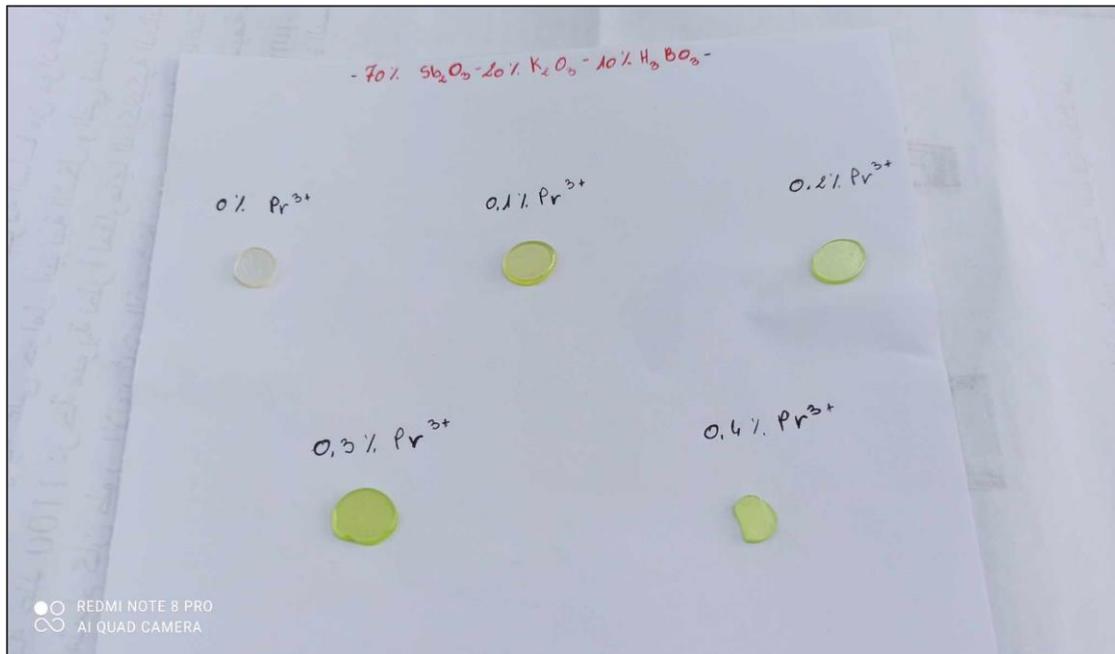


Figure III-1 : État final des échantillons.

Dans la série de verre 70% Sb_2O_3 -20% K_2O -10% B_2O_3 dopé Pr^{3+} avec de proportions différentes, nous notons que la couleur des échantillons change progressivement du vert très clair au vert en raison de l'augmentation du taux de dopé avec Pr^{3+} . Sachant que la couleur de l'oxyde de praséodyme après fusion devient de couleur verte.

a - Épaisseur des échantillons :

Échantillon	-1-	-2-	-3-	-4-	-5-
Pr^{+3} (x%)	0	0.1	0.2	0.3	0.4
Épaisseur(mm)	0.96	1.34	0.94	0.9	1.29

Tableau III-1 : Épaisseur de l'échantillon obtenue.

III.1.2. Propriétés thermiques :

a - Les températures caractéristiques :

Les températures caractéristiques des verres déterminées à partir des courbes de DSC de la figure III-2 et rassemblées dans le tableau III-2.

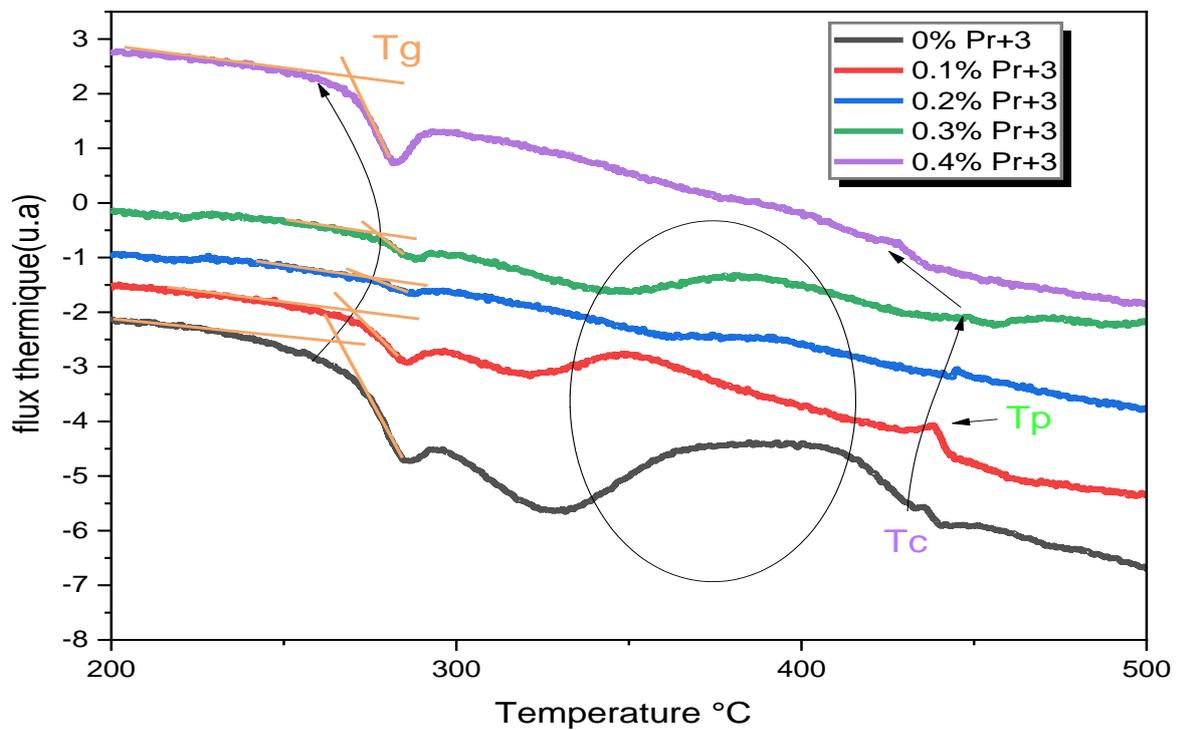


Figure III-2: Courbe DSC du verre SKB-x%Pr⁺³

Les températures du pic de cristallisation sont presque inaperçues. Pour ne pas dire qu’il n’existe pas et donc les verres étudiés sont très stables thermiquement puisque ΔT est largement supérieure à 150°C. Par ailleurs, le large pic endothermique qui apparait entre 350 et 400°C n’est pas un pic de cristallisation du verre, mais il est dû à l’interaction du verre avec les capsules d’aluminium. Quant à T_g, il est observé dans la figure III-3 qu’elle augmente légèrement avec l’augmentation aussi légère du taux de Pr⁺³ dans le verre. T_g présente un maximum pour le verre contenant 0.3 % de Pr⁺³. Les résultats thermiques ainsi obtenu sont très satisfaisantes pour les différentes applications de ces verres.

Nous résumons les résultats des courbes dans le tableau suivant :

70%Sb ₂ O ₃ -20%K ₂ O-10%B ₂ O ₃ -x% Pr ⁺³						
Échantillons	x%Pr ⁺³	T _g (°C)	T _c (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	ΔT (°C)
-1-	0	266	432	433	-	166
-2-	0.1	270	432	436	-	152
-3-	0.2	274	443	445	-	169
-4-	0.3	277	444	448	-	167
-5-	0.4	269	423	428	-	154

Tableau III-2: Verres SKB dopés x% Pr⁺³ et leurs températures distinctives.

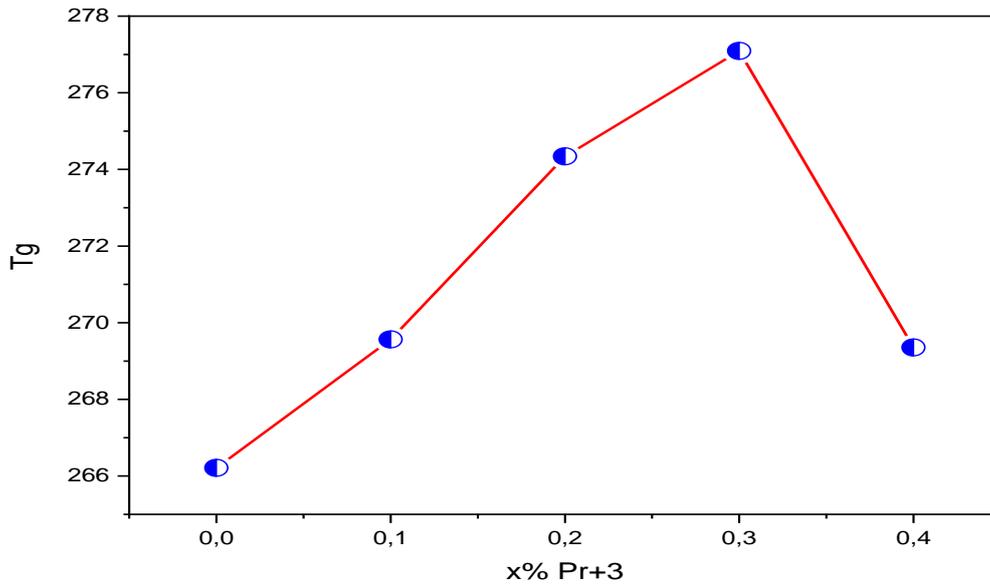


Figure III-3 : courbe de variation température de transition vitreuse en fonction de la concentration de Pr⁺³.

III.1.3. Propriétés physiques :

a - La densité :

Le tableau suivant montre l'influence de la dope Pr⁺³ sur la densité et le volume molaire :

X% Pr ⁺³	Masse molaire du verre(mol)	Densité ρ(g/cm ³)	Volume molaire (cm ³ /mol)
0	226.3817	4.53	49.9738
0.1	227.4031	4.5446	50.0381
0.2	228.4246	4.5531	50.1690
0.3	229.4460	4.5704	50.2026
0.4	230.4675	4.5744	50.3820

Tableau III-3: Variation densité et de la masse volumique en fonction de la Concentration de Pr⁺³.

À partir des résultats du tableau, nous obtenons la courbe suivante :

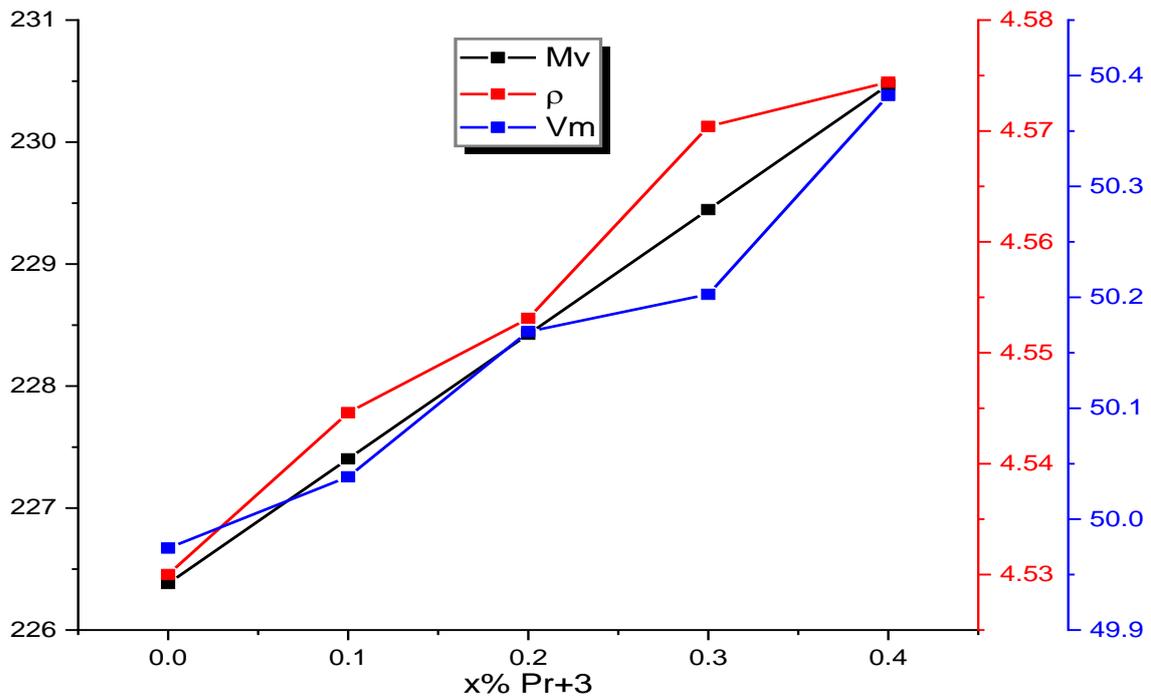


Figure III-3: Courbe de variation densité et de la masse volumique en fonction de la concentration de Pr³⁺

Lors de l'analyse des résultats du tableau et du graphique, nous constatons que la densité et le volume molaire sont liés à la concentration des dopants comme suit :

Le volume molaire, la densité et la masse molaire augmentent tous avec l'augmentation du taux de dopage.

III.1.4. Propriétés optiques :

a - Spectroscopie UV-Visible :

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de spectroscopie UV-Vis à température ambiante, dans la plage [200-1100 nm], sur des échantillons de verre d'une épaisseur allant de 0,9 à 1,34 mm avec des faces parallèles. La figure (III.5) présente les spectres de transmission UV-Visible des différents échantillons.

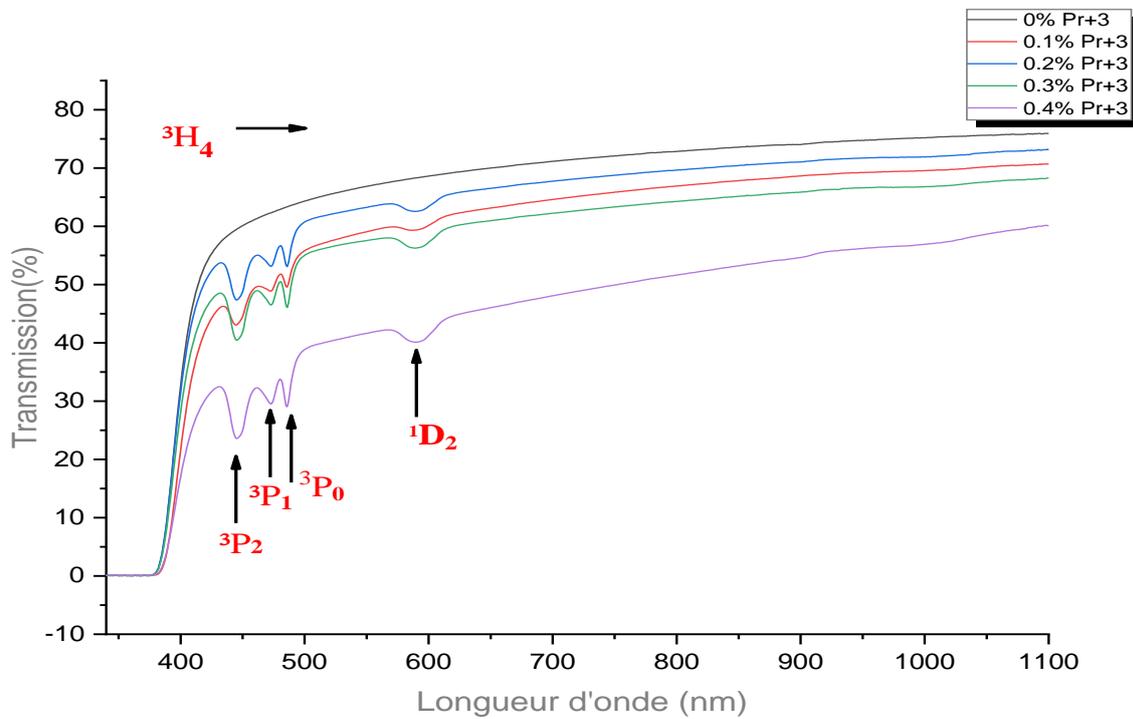


Figure III-4: les spectres de transmittance d'UV-Vis du verres (SKB-x% Pr⁺³).

La transparence des échantillons dépend de la composition du verre. Un maximum de 75 % de lumière transmise a été obtenu pour ces verres. Ce pourcentage est principalement dû à l'indice de réfraction des verres d'antimoine, qui est supérieur à 2[46].

La figure(III-4) montre les transferts électroniques entre les niveaux d'énergie du Pr⁺³ ion, que nous résumons dans le tableau suivant :

Longueur d'onde (nm)	La transition électronique
444	${}^3H_4 \longrightarrow {}^3P_2$
473	$\longrightarrow {}^3P_1$
486	$\longrightarrow {}^3P_0$
590	$\longrightarrow {}^1D_2$

Tableau III-4 : Longueurs d'onde de transition pour l'ion Pr⁺³ dans l'intervalle UV-Vis[16].

Les résultats des courbes de figure(III-5) montrent les longueurs d'onde des transitions électroniques des ions Pr⁺³ dans l'intervalle UV-Vis. En absorbant de l'énergie fournie par le spectrophotomètre, l'électron saute de l'état fondamentale 3H_4 aux états excités 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 qui correspondent aux longueurs d'onde 444nm, 473nm, 486nm, 590nm respectivement [16].

b - Spectroscopie IR :

Les mesures ont été effectuées à partir de spectroscopie IR à température ambiante l'aide du Spectrum Two dans l'intervalle [1250-10000nm] sur des échantillons de verre d'une épaisseur de 0.9à 1.34 mm avec des faces parallèles. La figure (III.6) représente les spectres de transmission IR des différents échantillons.

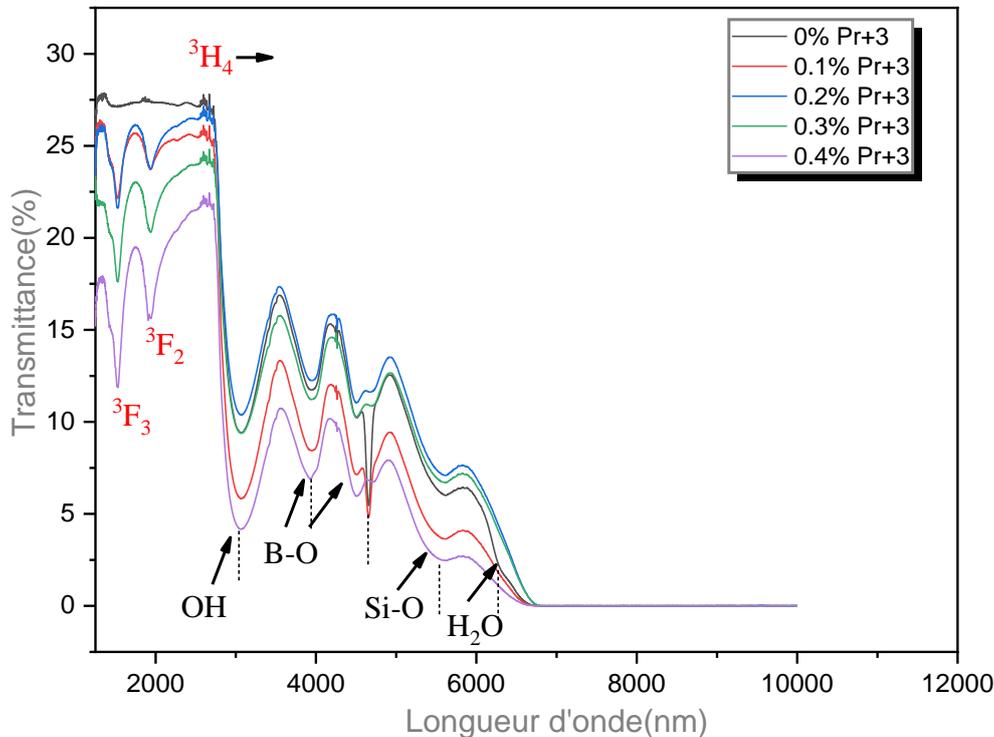


Figure III-5:les spectres de transmittance d'IR des verres (SKB-x% Pr⁺³).

La figure(III-5) montre les transferts électroniques entre les niveaux d'énergie du Pr⁺³ ion, que nous résumons dans le tableau suivant :

Longueur d'onde (nm)	La transition électronique
1543	$^3H_4 \longrightarrow ^3F_3$
1970	$\longrightarrow ^3F_2$

Tableau III-5 : Longueurs d'onde de transition pour l'ion Pr⁺³ dans l'intervalle IR[16]

La transparence de ce verre s'étend jusqu'à 6700 nm, ce qui est une caractéristique du verre d'antimoine. Le spectre de transmission de ces échantillons se distingue par la présence de trois bandes d'absorption : la première se situe autour de 3000 nm, due aux vibrations du groupe hydroxyle O-H, sa présence est liée à l'humidité présente dans les matières premières. La deuxième bande, dans la plage de 3900 nm à 4700 nm, représente les vibrations de la liaison B-O, sa présence est liée aux matières premières et à la fusion du bore dans le creuset pendant le processus de fusion. La troisième bande se situe autour de 5600 nm, due aux

vibrations de la liaison Si-O résultant de la fusion de la silice présente dans les creusets pendant le processus de fusion. Nous notons également la présence d'une faible quantité d'eau.

III.1.5. Propriétés structurales :

Les spectres de vibration moléculaire des verres élaborés ont été mesurés par la technique ATR sur spectrophotomètre Spectrum TWO. A raison du faible dopage des verres en ion Pr^{+3} , il n'y a aucun changement structural sur les verres dopés Pr^{+3} . On a juste mesuré le spectre ATR de l'échantillon pur (sans dopage) dans la gamme $[400-4000 \text{ cm}^{-1}]$. Le spectre est montré dans la figure III-7.

Les bandes de vibration observées sont dues aux constituants principaux du verre qui sont l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de bore. Les deux premières bandes situées à 600 et 690 cm^{-1} sont dues aux modes de vibration de l'oxyde d'antimoine de structure valentinite. La bande apparaissant à 900 cm^{-1} est due aux vibrations de la liaison Si-O formée lors de la fusion des matières premières dans les tubes borosilicate. La présence de bandes d'absorption attribuées aux vibrations des liaisons borate sont situées à 1200 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} . Qui sont attribuées à BO_4^- et à la vibration du boroxole triclinique de BO_3 . En outre, nous observons des bandes d'absorption extrinsèques de très faible intensité, la première dans la plage $[2800-2900 \text{ cm}^{-1}]$, due aux vibrations de la liaison CO_2 de la chambre de mesure du spectrophotomètre, et la liaison O-H à 3300 cm^{-1} qui est due généralement de la poudre d'oxyde de départ contaminée par les molécules d'eau qui se transforme ensuite en liaisons hydroxyles difficiles à éliminer par simple fusion de la poudre de départ.

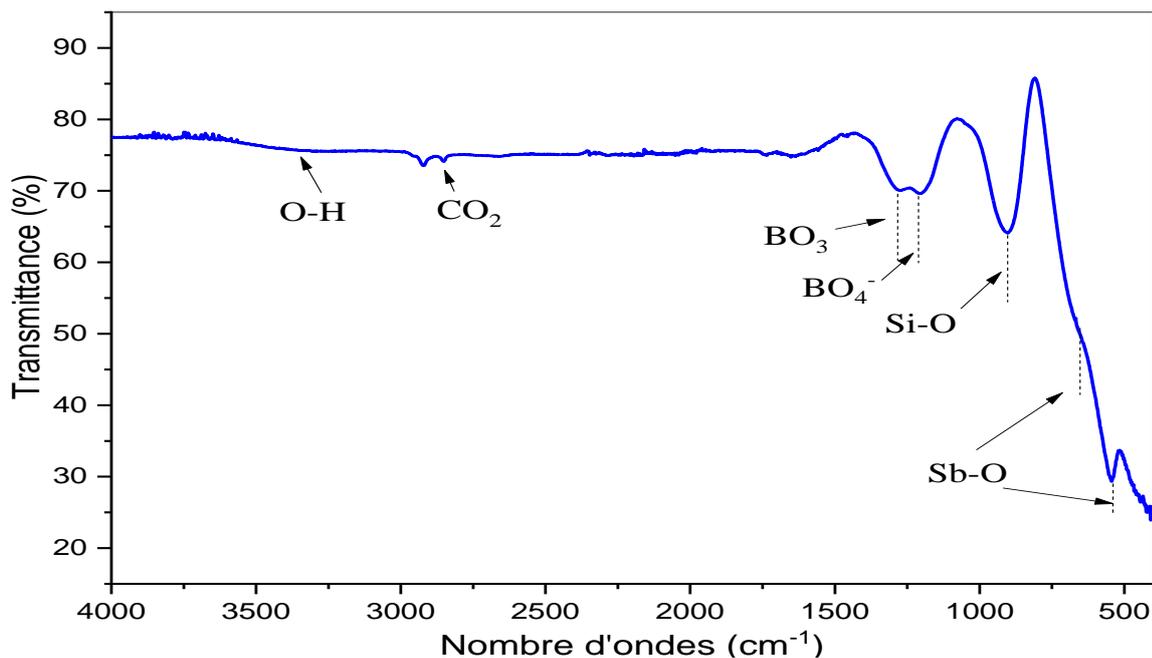


Figure III-6: Spectromètres IR pour verres (SKB-x% Pr^{3+}) avec technique ATR.

III.1.6. Mesure de photoluminescence :

a - Spectre d'excitation :

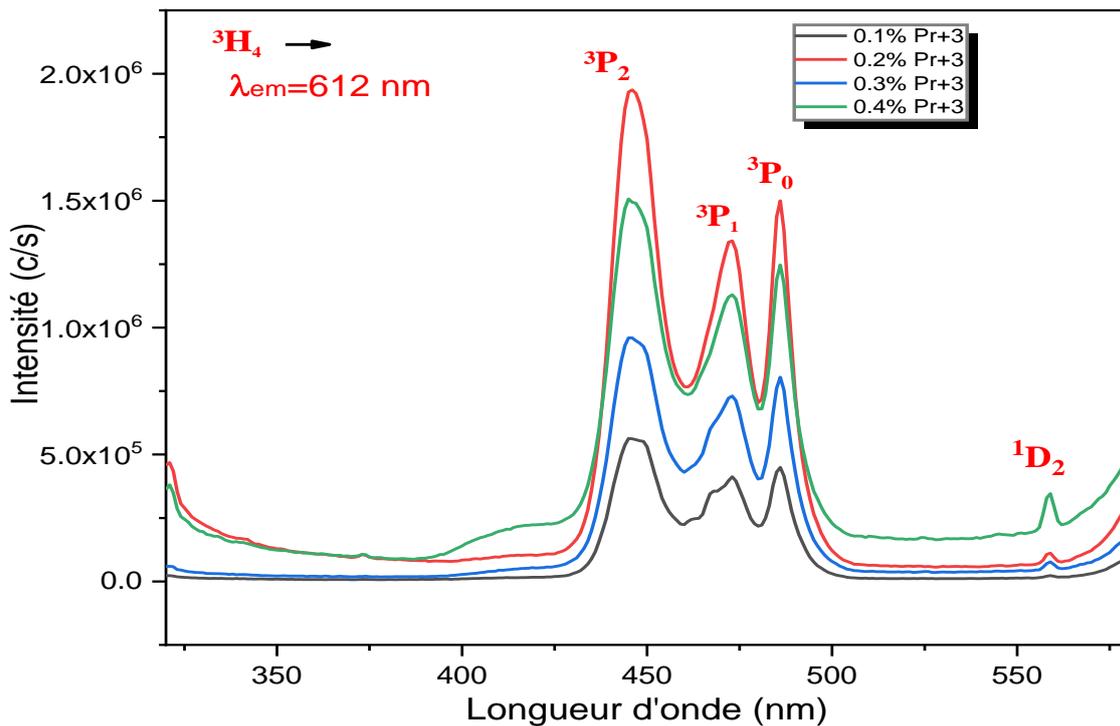


Figure III-7: Spectre d'excitation des verres SBK-x%Pr³⁺.

Dans le tableau suivant, nous résumons les transferts électroniques approuvant la longueur de l'onde d'émission de 612 nm, où nous distinguons l'existence de 4 bandes excitatrices qui peuvent donner l'émission à 612 nm. Nous remarquons que l'intensité maximale correspond au verre dopé avec 0.2% en Pr³⁺. Ce qui laisse dire qu'il y a le phénomène de quenching à cette concentration.

Parmi les transitions d'excitation, il a été observé que le pic à 444 nm est le plus intense et a donc été utilisé comme longueur d'onde d'excitation pour enregistrer les spectres d'émission des échantillons de verre préparés.

Longueur d'onde (nm)	Transition
444	${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$
473	$\rightarrow {}^3P_1$
486	$\rightarrow {}^3P_0$
559	$\rightarrow {}^1D_2$

Tableau III-6: Spectres d'excitation et transitions correspondantes pour les échantillons de verre (SBK-x%Pr³⁺) à une longueur d'onde d'émission de 612 nm.

b - Spectre d'émission :

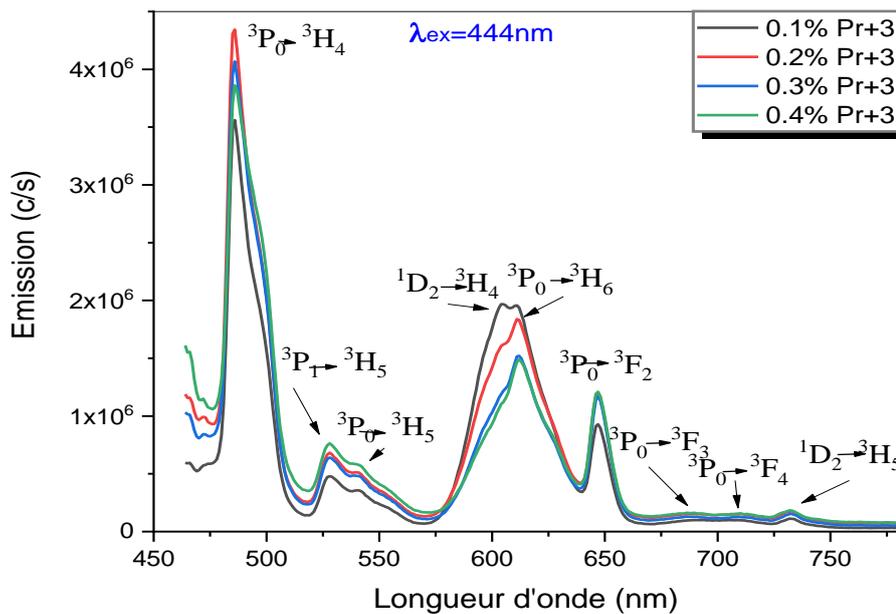


Figure III-8: Spectre d'émission des verres SBK-x%Pr³⁺.

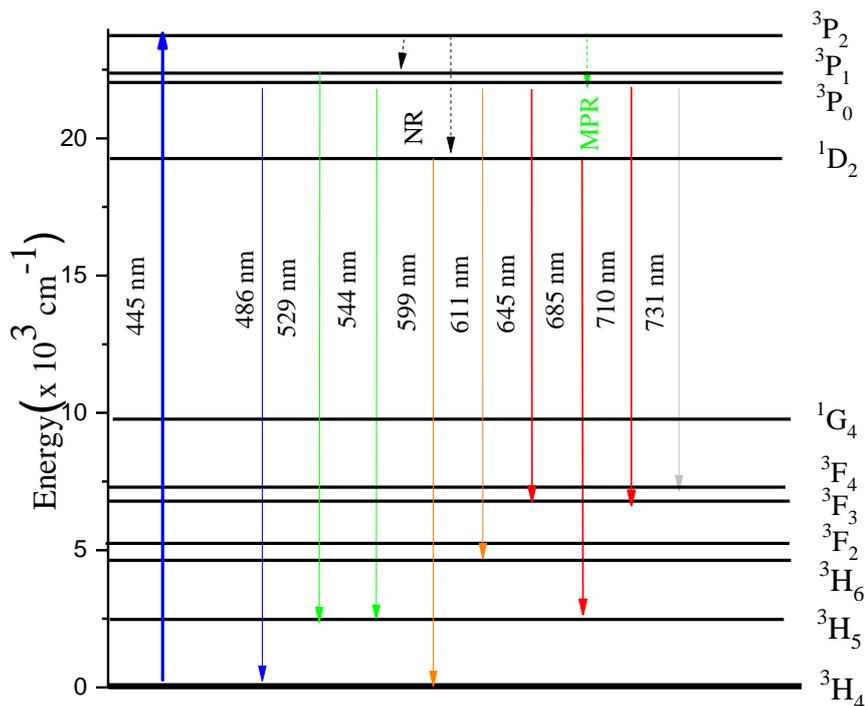


Figure III-9: Diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme (Pr³⁺) dans les verres étudiés.

Par excitation à 444 nm, on a enregistré les spectres d'émission des échantillons de verre préparés. Toutes les émissions observées sont conservées à la même longueur d'onde quel que soit le taux de Pr³⁺. Par contre, l'intensité des bandes change avec le taux de Pr³⁺ tel que le verre dopé avec 0.2 (% mol.) de Pr³⁺ est le plus intense. Donc, le phénomène de quenching est aussi observé à ce taux. Le tableau suivant illustre les spectres d'émission de cinq bandes dans la région visible avec les transitions correspondantes :

Longueur d'onde (nm)	Transition
486	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$
529	$^3P_1 \rightarrow ^3H_5$
544	$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$
599	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$
612	$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$
647	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3$
685	$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$
710	$^3P_0 \rightarrow ^3F_3$
733	$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$

Tableau III-7: Spectres d'émission et transitions correspondantes pour les échantillons de verre (SKB-x%Pr⁺³) à une longueur d'onde d'excitation de 444 nm.

Après les mesures, nous avons constaté que le pic d'émission le plus élevé était à 612 nm de longueur d'onde ce qui nous a mener de mesurer la durée de vie du niveau 3P_0 .

c - Durée de vie :

La figure suivante montre la courbe de durée de vie du verre SKB-x% Pr⁺³. Les calculs ont montré qu'il s'agit d'un fit exponentielle de premier ordre. Ce qui signifie que l'émission observée n'est due qu'au dopant praséodyme formule exponentielle unique.

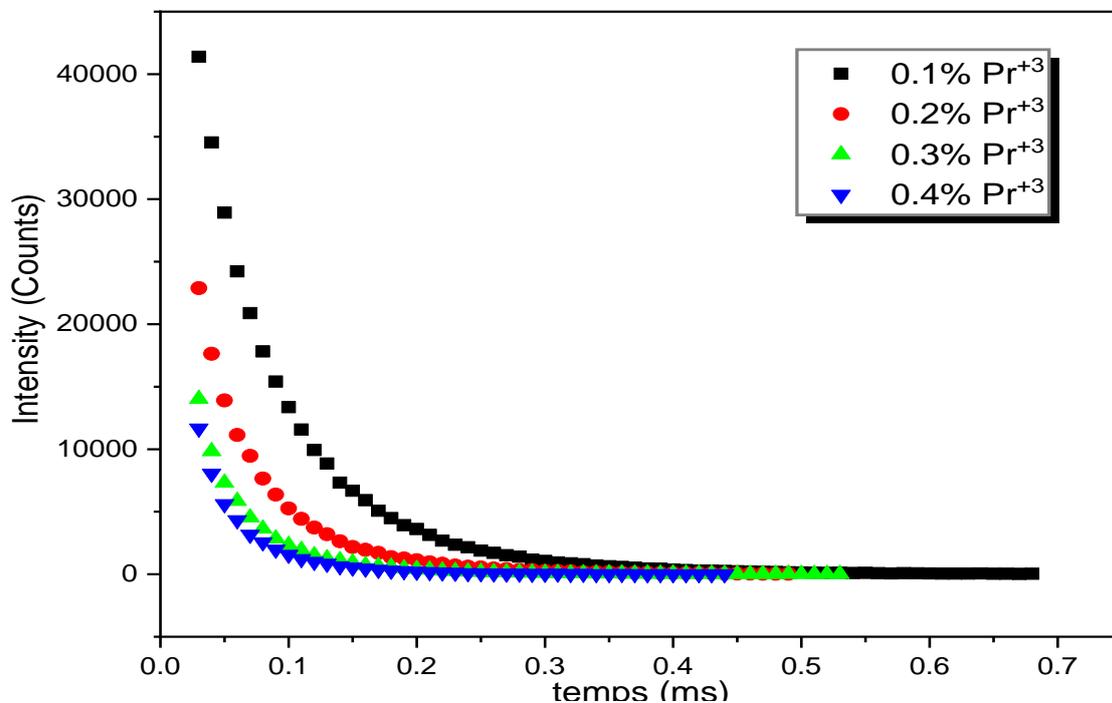


Figure III-10: Courbe de durée de vie pour l'ion Pr⁺³

Après calcul de l'approximation exponentielle des courbes de durée de vie, le tableau suivant montre la durée de vie et le taux d'erreur de chaque échantillon étudié :

Échantillon	Durée de vie(μ s)	Taux d'erreur(Δ t)	Precision R
SKB-0.1%Pr ⁺³	63.77	0.65	0.9984
SKB-0.2% Pr ⁺³	47.49	0.77	0.99729
SKB-0.3% Pr ⁺³	37.41	0.77	0.99521
SKB-0.4% Pr ⁺³	31.95	0.67	0.99572

Tableau III-8: Valeurs de durée de vie et taux d'erreur des échantillons étudiés.

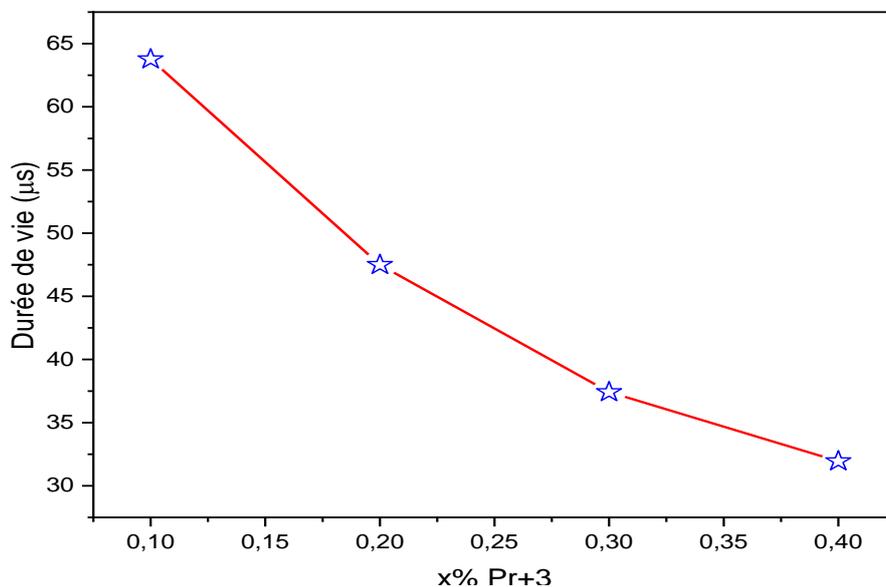


Figure III-11: Valeurs de durée de vie en fonction de proportion de dopage.

La durée de vie de l'état excité est une information fondamentale dans les applications actuelles telles que les lasers et les amplificateurs optiques. Les caractéristiques de chaque échantillon sont clarifiées dans le tableau III-9 où la durée de vie correspondant à la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ a été mesurée à une longueur d'onde de 612 nm sous une excitation à 444 nm. Nous remarquons que la durée de vie diminue avec l'augmentation du dopage en Pr⁺³, et la précision de la mesure reste supérieure à 0,99. Ces résultats suggèrent l'émergence d'un point de quenching à 0.1 (% mol.) Pr⁺³ dans le système étudié. Avec l'augmentation de la concentration en praséodyme, l'échange d'énergie entre les ions devient plus efficace, ce qui entraîne une réduction de l'efficacité de l'émission lumineuse du matériau. Cela peut être le résultat d'une augmentation des transitions non radiatives, telles que le transfert d'énergie entre les ions, réduisant ainsi l'efficacité globale du système optique. Ainsi, il semble qu'il existe un point où l'effet de quenching se produit, où l'efficacité lumineuse des matériaux cesse d'augmenter avec le temps ou avec l'augmentation de la concentration des matériaux luminescents, ce qui reflète l'augmentation des échanges d'énergie non radiatifs entre les ions.

d - Coordonnées de chromaticité CIE :

Il est bien connu que la combinaison des trois couleurs primaires (rouge, vert et bleu (RGB)) ou de deux couleurs complémentaires, telles que le cyan et le rouge, le bleu et le jaune, ou le vert et le magenta, peut produire une émission de lumière blanche [47].

Les coordonnées chromatiques du verre SKB-x% Pr⁺³ sont calculées à partir des spectres d'émission des échantillons en utilisant le programme CIE de la société OSRAM ce qui nous a permis de connaître exactement les coordonnées chromatiques de nos verres et leurs températures.

L'échantillon	X	Y	CCT
SKB-0.1% Pr ⁺³	0.4309	0.3644	2755
SKB-0.2% Pr ⁺³	0.3772	0.3633	3986
SKB-0.3% Pr ⁺³	0.3569	0.3662	4644
SKB-0.4% Pr ⁺³	0.3373	0.3683	5329

Tableau III-9 : Paramètres calorimétriques d'émission des verres étudiés.

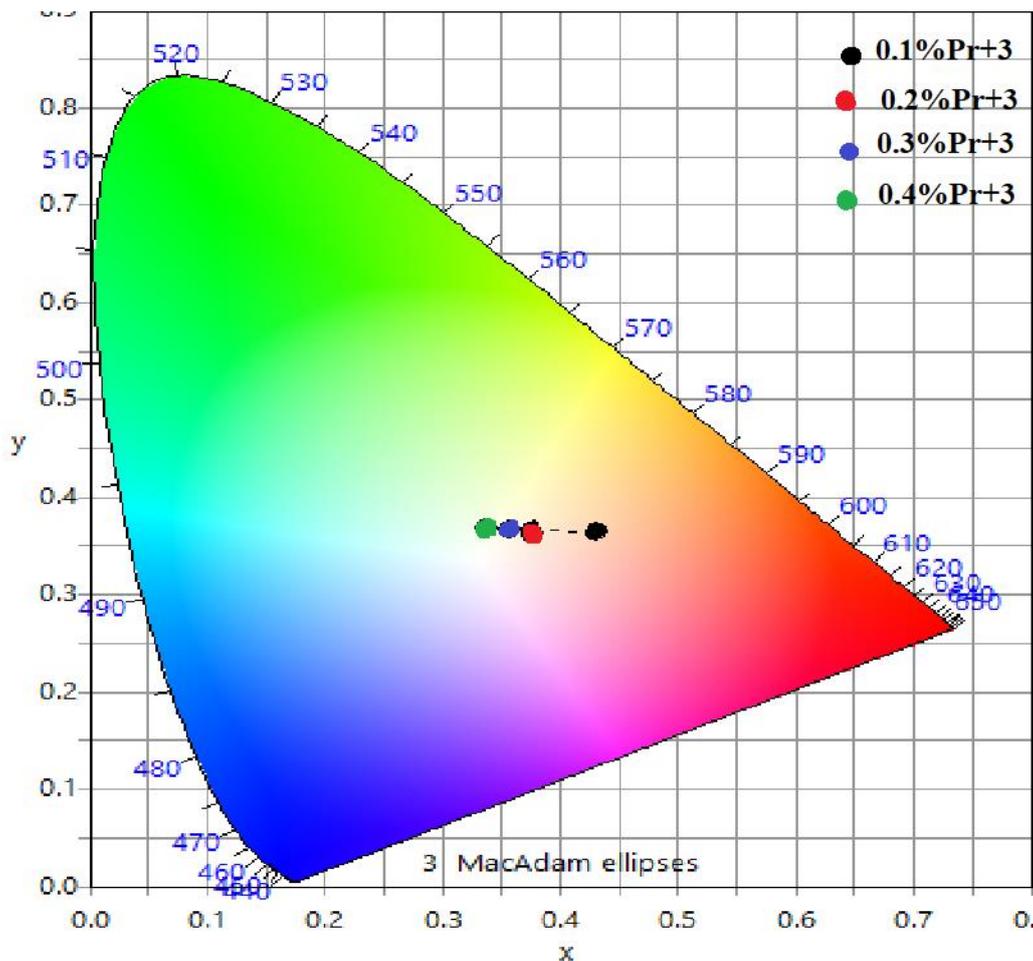


Figure III-12 : : Diagramme de chromaticité CIE des verres étudiés dopés Pr⁺³.

D'après les résultats obtenus, les verres SKB dopés avec x% de Pr^{+3} (x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4) préparés sous excitation à 444 nm peuvent être d'excellentes sources de lumière blanche. Nous constatons que l'augmentation du taux de praséodyme la couleur passe d'une couleur orange en s'affaiblissant vers une couleur presque blanche.

Les diodes électroluminescentes blanches (WLED) fabriquées à partir de ces verres peuvent être adaptées à l'éclairage général et à l'éclairage des salons. Parmi les verres préparés, le verre SKB-0,4% Pr^{+3} se distingue par des coordonnées chromatiques proches de la région de la lumière blanche exacte, ainsi que par des valeurs optimales de température de couleur corrélée (CCT), ce qui le rend particulièrement adapté pour des applications nécessitant des sources de lumière blanche dans divers domaines de la photonique.



Liste des références

Liste des références

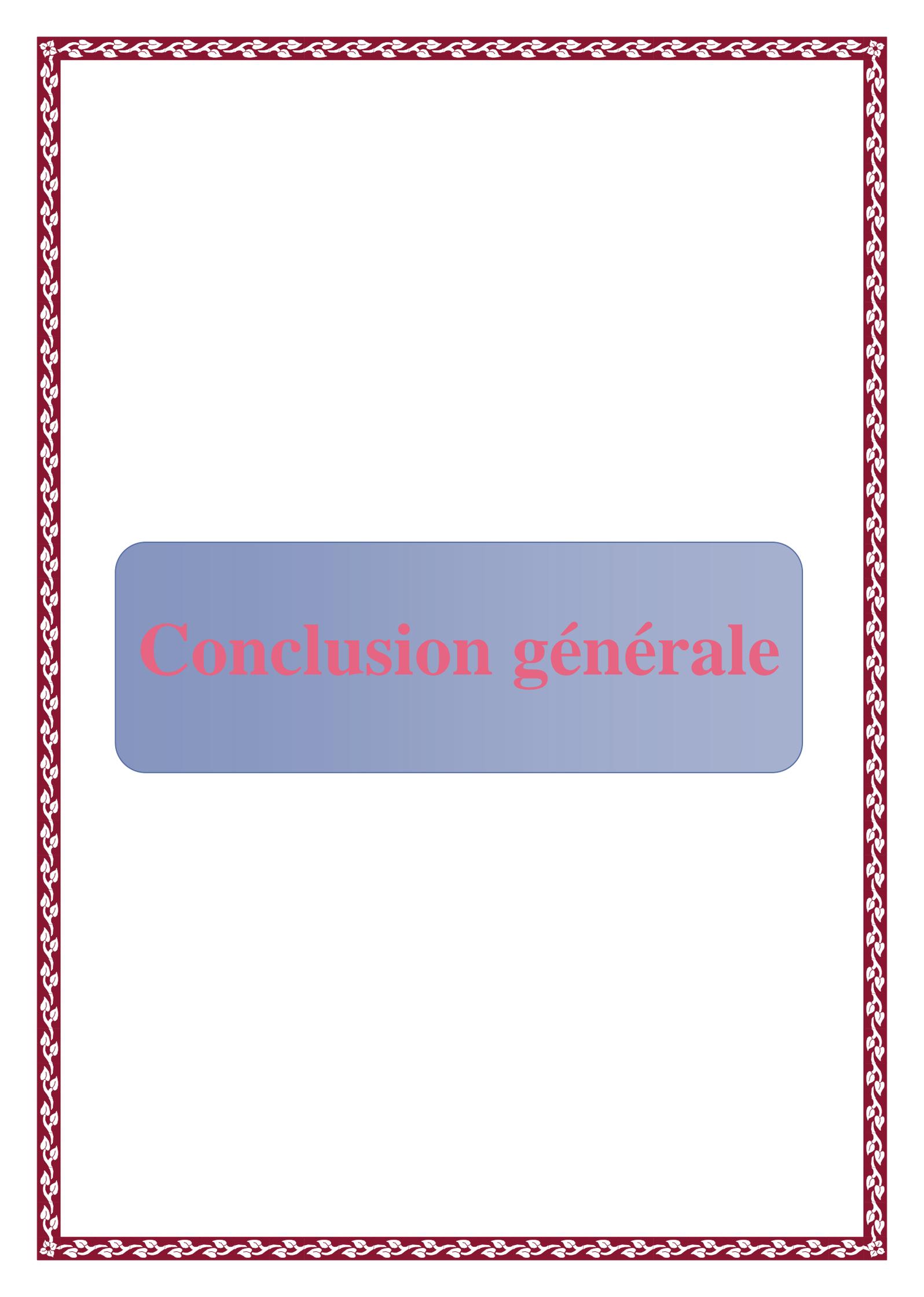
- [1] M. Iezid, “Etude des verres d’oxyhalogénures pour composants actifs,” Thèse de doctorat, université mohammed khider, biskra, 2012.
- [2] D. Maache, “Effet « mixte alkali » dans les verres $Sb_2O_3-M_2O-ZnO$: Propriétés élastiques, mécaniques et optiques,” Mémoire de magistère, université mohammed khider, biskra, 2011.
- [3] R. Makhloufi, “Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d’oxysulfure d’antimoine,” Thèse de doctorat, université mohamed khider, biskra, 2017.
- [4] M. T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, and M. Poulain, “new heavy metal oxide glasses based on Sb_2O_3 ,” *optoelectronics and advanced materials*, vol. 1, no. 3, pp. 339–342, May 2009.
- [5] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, and M. Poulain, “new alkali antimonate glasses,” *physics and chemistry of solids*, vol. 64, 2003.
- [6] N. Guesmia, “Exploration et étude des nouvelles générations des verres des oxydes lourds à base d’antimoine pour la photonique,” Thèse doctorat, Université Mohamed Khider, biskra, 2022.
- [7] M. Baazouzi, M. T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, and J. Troles, “Optical properties of alkali-antimonite glasses and purified processes for fiber drawing,” *Optical Materials*, vol. 36, pp. 500–504, Nov. 2013.
- [8] S. Y. Moustafa, M. R. Sahar, and S. K. Ghoshal, “Comprehensive thermal and structural characterization of antimony-phosphate glass,” *Results Phys*, 2017.
- [9] T. Som and B. Karmakar, “Efficient green and red fluorescence up conversion in erbium doped new low phonon antimony glasses,” *Optical Materials*, vol. 31, pp. 609–618, 2009.
- [10] R. Berhail et A. Seghier, “Propriétés spectroscopiques des ions terres rares dopé les verres $Sb_2O_3-B_2O_3-K_2O$,” mémoire de master, université med khider, Biskra, 2021.
- [11] A. Ghenimi and B. Hezil, “Etude des verres d’oxyde d’antimoine dopé par des lanthanides,” université larbi ben m’hidi, oum el bouaghi, 2017.
- [12] S. Mellaoui, “Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d’oxydes d’antimoine,” Université Med Khider, biskra, 2014.
- [13] F. Ben Slimen, “Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel,” 2016. [Online]. Available : <https://theses.hal.science/tel-01474891>
- [14] C. Lasbrugnas, “Matériaux doubleurs de fréquence : verres et vitrocéramiques à base d’oxyde de tellure – élaboration et caractérisation..” Thèse doctorat, université de limoges, 2004.

- [15] M. Nouadji, “les propriétés physiques des verres Effet des oxydes alcalino transitions sur les propriétés physiques de d’oxyde Effet des oxydes alcalino-terreux et les métaux de transitions sur les propriétés physiques de d’oxydes basés sur Sb_2O_3 ,” thèse de doctorat, université mohamed khider , biskra, 2012.
- [16] F. Z. Agti, “elaboration et etudes des verres antimoino-phosphate pour application dans l’amplification optique,” thesis of doctorate , university mohamed khider, biskra, 2022.
- [17] M. Baazouzi, “elaboration et caractérisation des verres d’oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l’optique non linéaire.,” thèse doctorat, université mohamed khider, biskra, 2014.
- [18] M.T. Soltani, “Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les systèmes Sb_2O_3 - M_2O - XO ,” biskra, 2005.
- [19] A. Bachiri, “étude des proprietes mecaniques des verres oxygenes et oxyhalogenes,” memoire de magister, université badji mokhtar, annaba, 2012.
- [20] S. Merad, “étude spectroscopique des verres à base d’oxyde de tellure dopé au samarium,” université larbi ben m’hidi, oum el bouaghi, 2022.
- [21] M. Mancer, “étude de la luminescence des verres Sb_2O_3 - Na_2O (ou Li_2O) - PbO dopés et .Co-dopés Er et Yb.,” thèse de doctorat, université mohamed kheider, biskra, 2021
- [22] M. Drari, “Étude des nouveaux verres à base d’oxydes d’antimoine Sb_2O_3 (la dureté .vickers),” université mohamed Kheider, biskra, 2017
- [23] C. Rouag, “Etude les propriétés optiques des verres Sb_2O_3 - Na_2O - WO_3 dopé par Er^{+3} ,” mémoire de master, université mohamed khider, biskra, 2021.
- [24] M. Hamzaoui, “Verres d’oxydes lourds à base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application à l’amplification optique,” Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, biskra, 2013.
- [25] F. Z Agti, MT Soltani, LF Santos, A Messaoudi, N Guesmia, D.De Ligny, “Physical, mechanical properties and optical dispersion in Sb_2O_3 - $NaPO_3$ - WO_3 glasses,” Journal of Non-Crystalline Solids Volume 576, 15 January 2022, 121249.
- [26] M. Hamzaoui, S. Azri, M. T. Soltani, R. Lebullenger, and M. Poulain, “Thermal and elastic characterization of $Sb_{2}O_{3}$ - $Na_{2}O$ - ZnO glasses,” Phys Scr, 2013.
- [27] M Soltani, M Hamzaoui, S Houhou, H Touiri, L Bediar, A Ghemri, P Petkova., “Physical Characterization of ($M \sim Li, K$) New Glasses,” Acta Physica Polonica, vol. 123, no. 2, p. 227, 2013.
- [28] M. Kubliha, MT Soltani, V Trnovcová, M Legouera, Vladimir Labaš, Petr Kostka, David Le Coq, M. Hamzaoui, “Electrical, dielectric, and optical properties of Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3 glasses,” J Non Cryst Solids, vol. 428, pp. 42–48, Nov. 2015.
- [29] J. Zavadil, Z. G. Ivanova, P. Kostka, M. Hamzaoui, and M. T. Soltani, “Photoluminescence study of Er-doped zinc–sodium–antimonite glasses,” J Alloys Compd, vol. 611, pp. 111–116, 2014.

- [30] N. Guesmia, M. Hamzaoui, L. Beghdadi, M.T. Soltani, and D. de Ligny, "Glass formation, physical and structural investigation studies of the (90-x) Sb₂O₃-10WO₃-xNaPO₃ glasses," *Mater Today Commun*, vol. 20, 2022.
- [31] Tioua, M. T. Soltani, A. Khechekhouche, and L. Wondraczek, "Physical properties and luminescence of highly stable erbium-doped antimony glasses for NIR broadband amplification," *Opt Laser Technol*, vol. 152, 2022.
- [32] Bedra and M. T. Soltani, "Effect of Bi₂O₃ on Physical and Luminescence Properties of Unconventional Bi/Er Co-Doped Sb₂O₃-WO₃-Li₂O Glasses," *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, vol. 46, no. 6, pp. 287–293, Dec. 2022.
- [33] B. Topper, N. S. Tagiara, D. Palles, F. Lind, M. Baazouzi, M.T. Soltani, L. Wondraczek, D. Möncke, E.I. Kamitsos, "Second-harmonic generation and structural rearrangements in multicomponent antimonite glasses by electrothermal poling," *Journal of American ceramics Society*, vol. 106, no. 7, pp. 4163–4180, 2023.
- [34] S. Rezgui and M. T. Soltani, "Structural and optical properties of europium-doped sodium-lead-antimony glasses," *Mater Today Commun*, vol. 37, 2023.
- [35] S. HOUHOU, "Synthèse et étude de la luminescence des verres et vitrocéramiques pures et dopés aux métaux de transitions dans les systèmes Sb₂O₃-Li₂O (ou K₂O) - MoO₃," thèse de doctorat, université mohamed kheider, biskra, 2021.
- [36] A. GHEMRI, "Etude des propriétés physico-chimiques des ions de chrome dans les verres Sb₂O₃-K₂O-PbO," Mémoire de magister, Université Med Kheider, biskra, 2013.
- [37] S. D. Jackson, "Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser," *Nat Photonics*, vol. 6, no. 7, Jun. 2012.
- [38] H. Al Sabea, "Commutation par voies redox et optique de la luminescence de complexes d'ions lanthanides et synthèse de nouveaux fils moléculaires organométalliques," thèse de doctorat, école doctorale matière, molécules matériaux et géosciences (Le Mans), Rennes 1, 2020.
- [39] S. Mihi, "Etude et fabrication de nouveaux amplificateurs optiques opérant dans le proche infrarouge basé sur les verres Sb₂O₃," thèse de doctorat, université mohamed khider, biskra, 2018.
- [40] P. Marcel, "Glass formation in ionic systems," *Nature*, vol. 293, no. 5830, pp. 279–280, 1981.
- [41] A. Hrubý, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 22, no. 11, pp. 1187–1193, 1972.
- [42] Y. Messaddeq and M. Poulain, "Stabilizing effect of indium in divalent fluoride glasses," *Materials Science Forum*, vol. 67–68, pp. 161–168, 1991.
- [43] A. Kumar, R. Kaur, M. I. Sayyed, M. Rashad, M. Singh, and A. Mossad Ali, "Physical, structural, optical and gamma ray shielding behavior of (20+x) PbO – 10 BaO – 10 Na₂O – 10 MgO – (50-x) B₂O₃ glasses," *Physica B*, vol. 552, 2019.
- [44] K. B. Kavaklıoglu, S. Aydin, M. Celikbilek, and E. Ersundu, "The TeO₂-Na₂O System: Thermal Behavior, Structural Properties, and Phase Equilibria," *Applied Glass science*, vol. 6, no. 4, pp. 406–418, 2015.

Liste des références

- [45] س. قسراية Eu^{+3} , تحضير وتوصيف زجاج اكسيد الانتيموان المطعم بالتربة النادرة, "مذكرة ماستر, جامعة محمد خيضر, بسكرة, 2023.
- [46] A. Belhadj and A. Hassaine, "Caractéristiques calorimétriques et physique des verres à base d'oxyde d'antimoine," mémoire de master, université mohamed khider, biskra, 2019.
- [47] G. Lakshminarayana et al., "Structural, thermal and optical investigations of Dy^{+3} doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ glasses for warm white light emitting applications," *Luminescence*, vol. 186, pp. 283–300, Jun. 2017.



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette recherche, des verres dopés avec des ions Pr^{+3} ont été préparés et étudiés dans le système 70% Sb_2O_3 -20% K_2O -10% B_2O_3 dans le but d'explorer de nouvelles applications en dispositifs laser. Des échantillons de verre avec différents niveaux de dopage en Pr^{+3} (0.1% ; 0.2%;0.3% ; 0.4%) ont été préparés et l'effet du dopage sur les propriétés thermiques, physiques et optiques du verre a été étudié.

Les résultats ont montré que ces verres sont très stables thermiquement et les pics de cristallisation sont presque inaperçus. La température de transition vitreuse T_g augmente avec l'augmentation du dopage, ce qui indique une augmentation de la force et de la densité des liaisons entre les atomes.

Sur le plan physique, les résultats ont montré que la densité et la masse molaire du verre augmentent avec l'augmentation du dopage, ce qui conduit à une augmentation du volume molaire du verre en raison de la taille plus grande de l'ion Pr^{+3} par rapport aux autres composants du réseau vitreux.

En ce qui concerne les propriétés optiques, la transmittance optique diminue avec l'augmentation du dopage, atteignant une valeur maximale de 75%, ce qui signifie que la transparence du verre dans le domaine UV-Vis diminue. Les spectres d'émission ont également montré que le verre dopé émet une lumière blanche lorsqu'il est excité avec une longueur d'onde de 444 nm, et la durée de vie de la fluorescence diminue avec l'augmentation du dopage.

En conclusion, l'étude a trouvé que le verre dopé à 0.2% est le plus approprié pour les applications laser et optiques en raison de sa bonne stabilité thermique, de sa durée de vie fluorescente appropriée et de sa transmittance supérieure à 70% pour la lumière. Par ailleurs le verre contenant 0.4 % de Pr^{+3} est le plus apte à donner une chromaticité la plus proche de la lumière blanche pour trouver des applications dans les LED.



Département des Sciences de la matière

قسم: علوم المادة

Filière: Physique

شعبة: الفيزياء

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)



أنا الممضي أسفله،

السيدة(ة):
الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء

تخصص: فيزياء
المادة: الكهف

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 204967101
الصادرة بتاريخ: 2019/08/26

المسجل بكلية: علوم الطبيعة والبيئة
قسم: علوم المادة
والمكلف بانجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها: Elaboration et étude de luminescence de verre dope
Pr³⁺ dans le système Sb₂O₃-K₂O₃-B₂O₃

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2021/12/27

إمضاء المعني بالأمر

Résumé:

Un verre système ternaire à base d'oxyde d'énantiomère a été préparé et étudié, qui a été dopé au Pr^{+3} pour de nombreuses utilisations dans le domaine de l'optique, de l'amplification optique et des lasers. Cette étude s'appuie sur les compositions suivantes :

- 70% Sb_2O_3 -20% K_2O -10% B_2O_3
- 70% Sb_2O_3 -20% K_2O -10% B_2O_3 -x% Pr^{+3} (x=0,1;0,2;0,3;0,4)

L'effet du dopage sur les propriétés thermiques (DSC), physiques (densité), optiques (IR), optiques (UV-Vis), les spectres d'excitation et d'émission, ainsi que la durée de vie et la couleur du spectre formé ont été déterminés.

Mots clés : oxyde d'énantiomère, praséodyme, terres rares, laser, amplification optique.

ملخص:

تم تحضير ودراسة زجاج بنظام ثلاثي يتركز على أكسيد الانتموان، والذي تم تطعيمه بال Pr^{+3} من أجل استخدامات عديدة في مجال البصريات والتضخيم البصري والليزر، تعتمد هذه الدراسة على التركيبات التالية:

- 70% Sb_2O_3 -20% K_2O -10% B_2O_3
- 70% Sb_2O_3 -20% K_2O -10% B_2O_3 -x% Pr^{+3} (x=0.1;0.2;0.3;0.4)

تم تحديد تأثير التطعيم على الخصائص الحرارية DSC ، الفيزيائية (الكثافة)، البصرية (IR) ، الضوئية (UV-Vis) ، أطيف الاثارة والانبعاث، وكذلك مدة العمر ولون الطيف المشكل.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الانتموان، البراسيوديم، الاثرية النادرة، الليزر، التضخيم البصري.