



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie
Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Physique des matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
BOUGUETITICHE Khaoula et BENOUMANE Zineb

Le : dimanche 20 septembre 2020

« Elaboration et caractérisation de verre pour le laser et d'effet alcalin-mixte »

Jury :

M	Mourad BAAZOUZI	Pr	à Université de Biskra	Président
M	Mohamed Toufik SOLTANI	Pr	à Université de Biskra	Rapporteur
Mme	Mansoura MENCER	MCB	à Université de Biskra	Examineur

Remerciements

C'est avec un grand plaisir que je réserve ces lignes en signe de gratitude et de reconnaissance à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'élaboration de ce travail.

Avant tous, je remercie Allah, le tout grand et puissant qui m'a aidé à arriver à ce moment en succès et en bonheur.

Ce travail est présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels de l'Université de Biskra.

Je tiens tous d'abord à remercier directeur de ma mémoire, Monsieur Mohamed Toufik SOLTANI, Professeur à l'Université de Biskra qui m'a proposé le sujet me fournissant ainsi la possibilité de découvrir le monde merveilleux de l'optique-photonique et laser.

Je voudrais exprimer mes plus grands remerciements à Monsieur Mourad BAAZOUZI professeur à l'Université de Biskra d'avoir accepté la présidence du jury.

J'adresse également toute ma gratitude à Madame Mansoura MANCER Maître de Conférences à l'université de Biskra pour l'attention particulière portée à mon travail en acceptant de lire et de juger ce mémoire.

Enfin, je ne voudrais pas conclure ces remerciements sans avoir une pensée affectueuse à tous et toutes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à toute ma famille qui m'guidée

Et supportée jusqu'à

Aujourd'hui....

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

Mes parents

Ma grande famille

chers....

Et à tous ceux qui me sont

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
INTRODUCTION GENERALE.....	01

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR LES VERRES

I.1.	INTRODUCTION.....	04
I.2.	Fabrication des verres.....	04
I.3.	La transition vitreuse.....	05
I.4.	Classification des oxydes selon Zachariasen	06
I.5.	Constituants d'un verre	07
	I.5.1. Les formateurs de réseau.....	07
	I.5.2. Les oxydes intermédiaires.....	07
	I.5.3. Les oxydes modificateurs	08
I.6.	Les types de verre.....	08
	I.6.1. Verres naturels.....	08
	I.6.2. Verres industriels.....	08
	I.6.3. Verres spéciaux.....	09
	I.6.3.1. Verres d'oxydes lourds.....	09
	I.6.3.2. Verres Fluorés.....	09
	I.6.4. Verres de Chalcogénures.....	10
	I.6.5. Verre de silice.....	11
I.7.	Structure de verre.....	11
I.8.	Les verres d'oxydes d'antimoine.....	12
	I.8.1. L'oxyde d'antimoine.....	12
	I.8.2. Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde d'antimoine.....	14
I.9.	Amplification optique par dopés aux ions des terre rares.....	14
	I.9.1. Qu'est-ce qu'une terre rare.....	14
	I.9.2. Propriétés optiques des ions terres rares.....	15
	I.9.3. Caractéristique des terres rares.....	15
	I.9.4. Niveaux d'énergie dans la matrice hôte.....	16
	I.9.5. Choix de matériaux.....	17
	I.9.6. Transitions optiques entre niveaux des terres rares.....	18
	I.9.7. Absorption.....	19
	I.9.8. Emission.....	19
	I.9.9. Transitions non radiatives des ions terres rares.....	20

I.10.	1.	La Relaxation multi phonon.....	20
I.10.	2.	Transfères d'énergie.....	21
I.10.	3.	Effet d'alcalins mixte.....	22

CHAPITRE II : ELABORATION ET METHODE DE CARACTERISATION DES VERRES

II.1.	INTRODUCTION.....	25
II.2.	Etude expérimentale.....	25
	II.2.1. Elaboration des verres.....	25
	II.2.2. Composition du verre.....	25
	II.2.3. Produit de départ.....	26
	II.2.4. Choix de creuset.....	27
	II.2.5. Synthèse de verre.....	27
II.3.	Les méthodes de caractérisation du verre.....	29
	II.3.1. Propriété thermique	29
	II.3.1.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	29
	II.3.1.2. Four Nabertherm.....	32
	II.3.2. Propriété mécanique.....	33
	II.3.2.1. Masse volumique.....	33
	II.3.2.2. Le plissage de verre	34
	II.3.3. Propriété optique	35
	II.3.3.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	35
	II.3.3.2. La spectroscopie UV.....	37

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1.	INTRODUCTION.....	42
III.2.	Propriétés physiques mesurées des verres.....	42
	III.2.1. Système 60Sb2O3-20MoO3-(20-x) Li2O-xNa2O (xK2O).....	42
III.3.	Mesures de luminescence	45
	III.3.1. Spectre d'excitation.....	45
	III.3.2. Spectres émission.....	47
	III.3.3. Couleur du laser et chromaticité	48

III.3.4. Déclin de fluorescence	49
III.4. Emission en Up-Conversion	52
CONCLUSION GENERALE	55

Liste des figures

Chapitre I

Figure (I.1)	: à gauche : un verre. à droite : Fibres Optiques.....	04
Figure (I.2)	: Les différentes étapes de la fabrication du verre d'emballage.....	05
Figure (I.3)	: Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique (ou enthalpie) avec la température pour un matériau cristallin et pour un verre	06
Figure (I.4)	: Schémas illustrant chacune règle de Zachariasen à partir de ces règles, Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes	07
Figure (I.5)	: Insertion d' Al_2O_3 dans le réseau	08
Figure (I.6)	Formation d'une paire d'oxygènes non panant	08
Figure (I.7)	: structure d'un verre fluore à base de zirconium	09
Figure (I.8)	: Fenêtre de transmission optique des grandes familles de verre : Oxydes, Fluorures et Chalcogénures.....	10
Figure (I.9)	: Représentation schématique d'un réseau cristallin SiO_2 (a) et d'un réseau non-cristallin SiO_2	12
Figure (I.10)	: Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantine	13
Figure (I.11)	: Tableau périodique des éléments	15
Figure (I.12)	: Diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme (Pr^{3+})	18
Figure (I.13)	: Transitions entre deux niveaux d'énergie : (a) Absorption ; (b) Emission spontanée et (c) Emission stimulée	19
Figure (I.14)	: Processus de désexcitation d'un niveau excité.....	21
Figure (I.15)	: Effet d'alcalin mixte.....	22

Chapitre II

Figure (II.1)	: Balance de KERN	27
Figure (II.2)	: Bec benzène	28
Figure (II.3)	: Les différentes étapes de la préparation des verres	29
Figure (II.4)	: Schéma de principe de la DSC	30
Figure (II.5)	: L'appareil SETARAM	31
Figure (II.6)	: Courbe DSC caractéristique d'un verre	32
Figure (II.7)	: Four Nabertherm	33
Figure (II.8)	: Balance équipée d'un appareil de pesée hydrostatique de type (OHAUS)	33
Figure (II.9)	: l'appareil de polissage de type PRESI Mintech 233	34
Figure (II.10)	: L'appareil utilisé pour polir nos échantillons	34
Figure (II.11)	: Trois principales interactions du rayon lumineux avec le matériau ...	35
Figure (II.12)	: Les trois domaines spectraux dans l'IR	36
Figure (II.13)	: L'appareil de la spectroscopie IR type FTIR	36
Figure (II.14)	: Un schéma de principe d'une spectroscopie IR	37
Figure (II.15)	: Schéma pour la spectroscopie UV	37
Figure (II.16)	: L'appareil de type Perkin-Elmer pour la spectroscopie UV	38
Figure (II.17)	: Schéma présentée le principe de luminescence	39
Figure (II.18)	: Diagramme énergétique présentant le phénomène de fluorescence	40

Chapitre III

Figure (III.1) : Courbes de DSC des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xNa}_2\text{O}$	43
Figure (III.2) : Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la teneur en M_2O dans les verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$	43
Figure (III.3.a) : Evolution de la densité de matrice $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$ en fonction de la teneur d'oxyde alcalin $\text{M}_2\text{O(x\%)}$	45
Figure (III.3.b) : Variation du volume molaire avec le teneur d'oxyde alcalin $\text{M}_2\text{O(\%)}$	45
Figure (III.4) : Spectre d'excitation du verre Li_20K_0 dopé Pr^{3+} pour une émission à 614nm	46
Figure (III.5) : Diagramme d'énergie d'émission du praséodyme dans les verres SLW	46
Figure (III.6) : Spectre d'émission des verres $(20\text{-x)Li-xK}$ dopé Pr^{3+} pour une excitation à 449nm	47
Figure (III.7) : Spectre d'émission des verres $(20\text{-x)Li-xK}$ dopé Pr^{3+} pour une excitation à 449nm	47
Figure (III.8) Couleur du laser dans la série de verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x)Li}_2\text{O-xK}_2\text{O}$	48
Figure (III.9) : Couleur du laser dans la série de verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x)Li}_2\text{O-xNa}_2\text{O}$	49
Figure (III.10) : Déclin de fluorescence et calcul de la durée de vie du verre $0\text{Li}_2/0\text{Na}$	50
Figure (III.11) : Déclin de fluorescence des verres Li/Na	50
Figure (III.12) : Déclin de fluorescence des verres Li/K	51
Figure (III.13) : Variation de durée de vie en fonction de Na_2O dans les verres Li/Na	51
Figure (III.14) : Variation de durée de vie en fonction de K_2O dans les verres Li/K	52
Figure (III.15) : Courbe d'excitation pour l'émission à 612 nm dans l'intervalle $[800\text{-}100\text{nm}]$	52
Figure (III.16) : Processus d'Up-Conversion dans les verres étudiés	53
Figure (III.17) : Courbes d'émission en Up-Conversion des verres de la série Li/K	54
Figure (III.18) : Courbes d'émission en Up-Conversion des verres de la série Li/Na	54

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau (I-1) : Propriété des verres chalcogènes	10
--	----

Chapitre II

Tableau (II-1) : Composition chimique du verres et Acronyme.....	26
Tableau (II-2) : Détail des produits utilisés pour la synthèse des verres	26

Chapitre III

Tableau (III-1) : Températures de transitions vitreuses des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$	42
Tableau (III-2) : Densité et volume molaire des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{M}_2\text{O}$ avec le teneur (x%) en M_2O	44
Tableau (III-3) : Coordonnées de chromaticité des verres étudiés	48

Introduction

Générale

I-Introduction générale :

Les amplificateurs optiques sont des composants importants de la communication optique et de la physique des lasers. Plusieurs matériaux solides sont utilisés comme hôte pour les lasers et les amplificateurs optiques. Parmi ces matériaux les verres dopés aux ions de terres rares se sont avérés être de bonnes matrices hôte. Parmi ces verres, on trouve des lames en antimonite, qui sont des matériaux très prometteurs en raison de leur grande non-linéarité optique. De plus, le verre riche en antimoine peut être considéré comme un candidat approprié pour les amplificateurs optiques et l'étirage de fibres en raison de sa capacité à transmettre sur une large gamme de longueurs d'onde (0,3 à 6 μm) indice de réfraction élevée ($n > 2,0$). Densité élevée, constante diélectrique élevée, bonnes propriétés thermiques et faibles pertes de phonons. Ces verres présentent également de bonnes propriétés mécaniques et une meilleure durabilité chimique que les verres fluorés ou telluriques. Les verres alcalins-antimonites ont fait l'objet de plusieurs études dans le système double $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}$ ou dans le système verre à trois composants $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O-M}_m\text{O}_n$, où $A = \text{Li, Na, K}$ et $M = \text{W, Zn, Mo}$. Le verre contenant du Li_2O comme modificateur de réseau est facilement synthétisé sans défauts visibles (crustacés, bulles d'air, ...), est très stable et très résistant à l'humidité, aux propriétés chimiques et mécaniques. L'ajout de Na_2O améliore la solubilité des éléments de terres rares, ce qui permet l'utilisation d'une forte concentration d'impuretés, favorisant la conception d'amplificateurs à fibres courtes hautes performances.

Avec le développement rapide du multiplexage par répartition en longueur d'onde, les lasers opérant dans le proche et moyen infrarouge (sans danger pour les yeux) fonctionnant dans des régions de longueur d'onde allant de la bande O (1260-1360 nm) à la bande U (1625-1675 nm) et au-delà de (1.7-3.5 μm) connaissent une forte demande en raison de diverses applications dans les communications optiques, la chirurgie médicale, le radar laser, la télédétection, la surveillance de la pollution atmosphérique, etc... [1]. Récemment, l'expansion de la fenêtre de transmission des fibres de silice à une plage plus large de 1.2 à 1.7 μm permet d'explorer les sources de luminescence en super-bande pour les amplificateurs optiques infrarouges à large bande et les lasers accordables fonctionnant dans cette fenêtre à faibles pertes [2,3]. Les premières études ont montré que les ions de terres rares erbium (Er^{3+}), thulium (Tm^{3+}), holmium (Ho^{3+}) et praséodyme (Pr^{3+}) sont de bons candidats pour l'amplification optique sur les bandes C, L, S, E, et O séparées dans cette fenêtre étendue et il y-a eu de bons progrès.

Par exemple, les verres d'oxyde lourd $B_2O_3-PbO-GeO_2-Bi_2O_3$ dopé par des ions Pr^{3+} présentent une émission à large bande de (FWHM) d'environ 140 nm à 1.48 μm [4]. De plus, l'ion praséodyme (Pr^{3+}) a de nombreuses applications possibles en raison de son grand nombre de bandes d'absorption dans les UV-Vis-PIR [5], car son spectre d'énergie contient plusieurs multiplets métastables $^3P_{0,1,2}$, 1D_2 , 1G_4 qui offrent la possibilité d'émission simultanée bleu, verte et rouge pour l'action laser, ainsi que l'émission infrarouge pour l'amplification optique [6]. L'émission laser autour des longueurs d'onde (488 nm, 521 nm, 635 nm) a récemment été mise en évidence dans une fibre de fluorure de Zr-Ba-La-Al-Na (ZBLAN) par Okamoto [7,8].

Dans ce contexte, ces travaux contribuent au développement et à la caractérisation de verres à base d'antimoine dopé par des ions de terres rares (Pr^{3+}) pour le laser :

Dans le premier chapitre, nous introduisons les concepts généraux des verres, en rappelant les définitions, la production du verre, l'état vitreux, la classification de Zachariasen et leurs propriétés. Une partie de ce chapitre est réservée à la vue de l'oxyde d'antimoine.

Le second chapitre présente une description des différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour synthétiser les verres du système $[60Sb_2O_3-10MoO_3-(20-x)Li_2O-xNa_2O(K_2O)-0.0015Pr^{3+}]$ ainsi qu'une description détaillée des techniques adoptées dans le travail.

Le troisième chapitre et le dernier contient les résultats des mesures et leurs interprétations basées principalement sur la concentration des verres.

Enfin, nous résumons l'essentiel du travail dans un résumé.

Bibliographie :

- [1] V. Naresh, B. S. Ham, J. Alloys Compd. 664 (2016) 321-330.
- [2] G. A. Thomas, B. I. Shraiman, P. F. Glodis, and M. J. Stephen, Nature 404 (6775), (2000) 262-264.
- [3] S. Kasap, in The Optics Encyclopedia, T. Brown, K. Creath, H. Kogelnik, M. A. Kriss, J. Schmit, and M. J. Weber, eds. (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004), Vol. 4. pp. 2237-2284.
- [4] Alvaro Herrera, Carlos Jacinto, Ariel R. Becerra, Paulo L. Franzen, Naira M. Balzaretta, Journal of Luminescence 180 (2016) 341-347
- [5] A. Kaminskii, second ed., Springer-Verlag, 1990.
- [6] A. Balakrishna, S. Babu, Vinod Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, Y. C. Ratnakaram, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy 170 (2017) 167-173
- [7] H. Okamoto, K. Kasuga, and Y. Kubota, Opt. Lett. 36 (8), (2011) 1470-1472.
- [8] H. Okamoto, K. Kasuga, I. Hara, and Y. Kubota, Opt. Express 17(22), (2009) 20227-20232.

Chapitre I

Généralité Sur

Les verres

I-1-Introduction :

Le verre est une substance qui, théoriquement, présente un nombre illimité de possibilités de compositions. C'est pourquoi ses propriétés sont également très diverses, ce qui lui a ouvert de nombreux domaines d'utilisation [1].

Le verre est un solide amorphe caractérisé par une fenêtre de transparence au spectre électromagnétique et une température de transition vitreuse [2].

Historiquement plus de 5000 ans, le verre produit aujourd'hui présente des énigmes ('La Nature Obscure du Verre' est mentionnée dans le numéro spécial Centenaire de la Physique du CNRS comme l'une des dix plus grandes énigmes de physique de ce siècle). Les propriétés de transition des verres oxydés aux optiques dans le domaine de visible et du proche infrarouge en font un matériau indispensable pour les applications industrielles, par exemple pour la fabrication de vitrage et de verres. Depuis les années 1960, avec l'avènement des fibres optiques et des lasers, la science du verre dans l'optique et les technologies de traitement a considérablement progressé comme le montre la figure I-1 récemment publiée et retrace l'évolution de la transparence du verre au cours des siècles avec les progrès scientifiques et technologiques.



Figure I-1 : A gauche : un verre. A droite : Fibres Optiques.

I.2. Fabrication des verres :

On peut obtenir le verre par trois voies différentes :

1) A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.

2) A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

3) A partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre ; elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qu'il suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation [3].

Le schéma général d'obtention des verres industriels est le suivant :

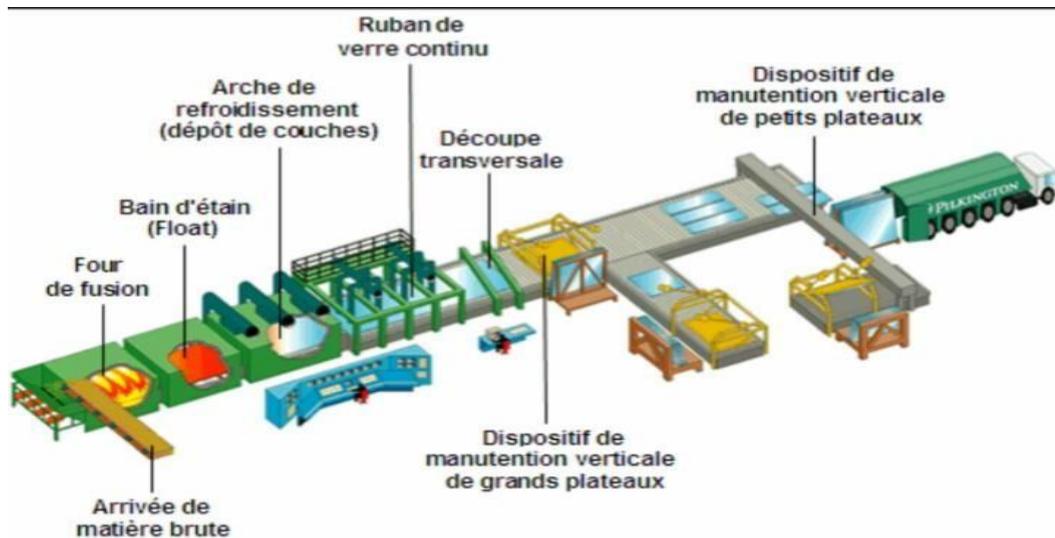


Figure 1-2 : Les différentes étapes de la fabrication du verre d'emballage.

I.3. La transition vitreuse :

Ce qui caractérise les verres, c'est non seulement l'absence de cristallinité, mais surtout leur faculté de passer progressivement et réversiblement à un état de plus en plus fluide lorsqu'on élève la température.

Au cours de ce passage, on assiste à une modification des propriétés qui traduisent ce que l'on appelle la transition vitreuse, ce phénomène se produisant à une température nommée température de transition vitreuse (T_g). Ce ramollissement progressif lorsqu'on élève la température est d'ailleurs d'une extrême importance car il constitue une des propriétés fondamentales du matériau verre. La transition vitreuse se caractérise par une variation continue des paramètres thermodynamiques extensifs, tels que le volume spécifique V ou l'enthalpie H , au passage de la transition (au contraire d'une véritable transition de phase liquide-solide pour laquelle les mêmes paramètres subissent une discontinuité).

A l'état vitreux, le volume diminue linéairement avec la température, autrement dit pour les verres le coefficient de dilatation thermique est constant : il ne dépend pas de la température.

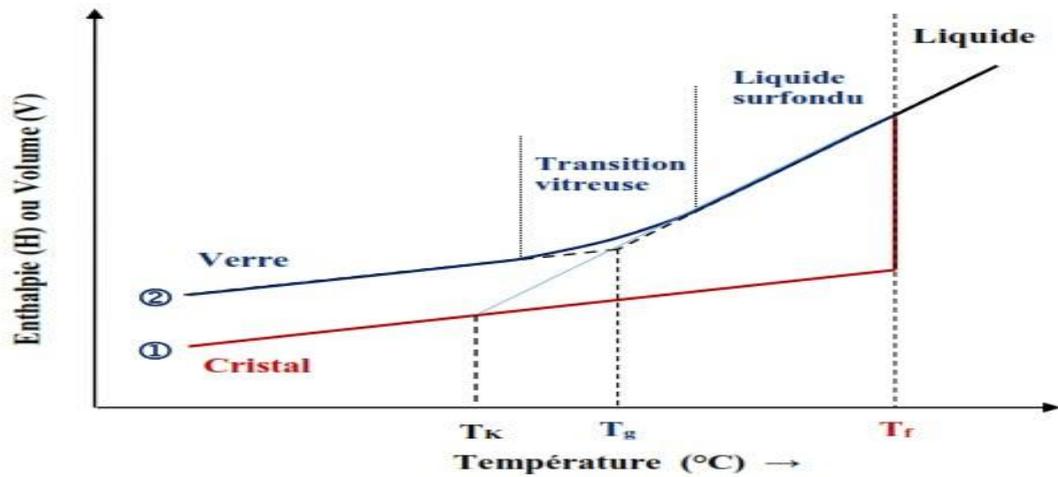


Figure I-3 : Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique (ou enthalpie) avec la température pour un matériau cristallin et pour un verre [4-5].

I.4. Classification des oxydes selon Zachariasen :

En 1932, Zachariasen [6] émet l'hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes. Un oxyde simple A_xO_y donne naissance à un verre, si :

- Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes A.
- Le nombre d'atome d'oxygène entourant un atome A doit être petit.
- Les polyèdres oxygénés partagent entre eux des sommets et non des faces : ce qui permet une orientation aléatoire de deux groupements adjacents et ce qui est à l'origine de la perte de l'ordre à longue distance comme dans le cas de la silice vitreuse.
- Chaque polyèdre partage au moins trois de ces sommets avec ses voisins.

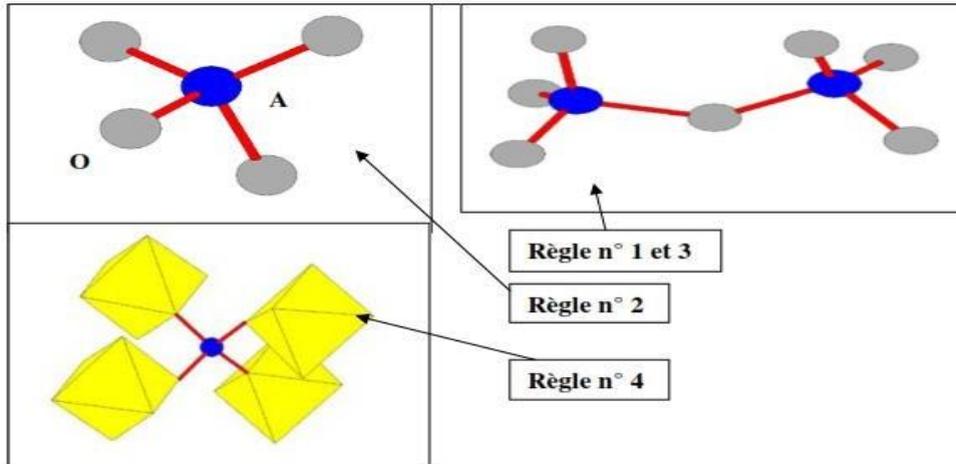


Figure I-4 : Schémas illustrant chacune règle de Zachariasen à partir de ces règles, Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes [7].

I.5. Constituants d'un verre :

On a trois grandes catégories de constituants peuvent intervenir dans la composition d'un verre :

I.5.1 Les formateurs de réseau :

Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Les éléments formateurs les plus courants sont le silicium Si (sous sa forme oxyde SiO_2), le bore B (sous sa forme oxyde B_2O_3), le phosphore P (sous sa forme oxyde P_2O_5), le germanium Ge (sous sa forme oxyde GeO_2) et l'arsenic As (sous sa forme oxyde As_2O_3). Ces oxydes simples forment facilement des verres par refroidissement.

I.5.2 Les oxydes intermédiaires :

Ont un comportement différent suivant la composition : soit ils s'insèrent dans le réseau vitreux tels des oxydes formateurs, soit, ils se comportent en tant que modificateurs. Les oxydes intermédiaires les plus utilisés sont : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , PbO , TiO_2 et ZrO_2 . Prenons l'exemple de la figure I.4 et ajoutons de l'alumine Al_2O_3 . On a déjà une rupture de pont et sachant que les rayons ioniques de Al^{3+} et Si^{4+} sont proches, l'atome d'Aluminium s'insère dans le réseau vitreux (site tétraédrique) et l'ion Na^+ sert d'ion compensateur de charge. Ainsi, pour qu'un oxyde intermédiaire soit formateur de réseau, il faut qu'il trouve

dans son environnement un compensateur de charge (figure 2). De plus, a dans le cas où il y a autant d'atomes Na que d'atomes Al, il n'y a plus d'oxygènes non pantant

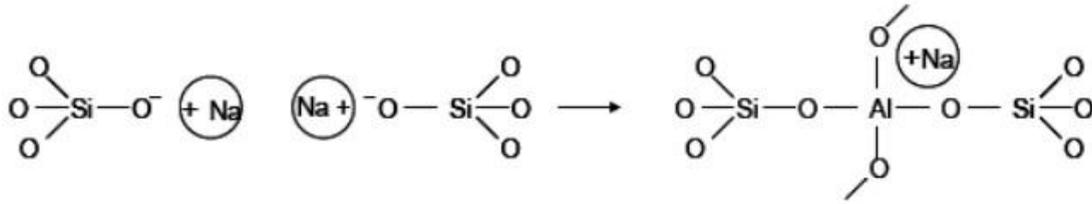


Figure I-5 : Insertion d'AL₂O₃ dans le réseau.

I.5.3 Les oxydes modificateurs :

Les plus courants sont les oxydes alcalins (Li₂O, Na₂O, K₂O et Cs₂O) et les oxydes alcalino-terreux (MgO, CaO et BaO). L'introduction de tels oxydes provoque une rupture de ponts Si-O-Si par exemple pour un verre de silice pure ce qui engendre la formation d'oxygènes non-panant selon le principe suivant :

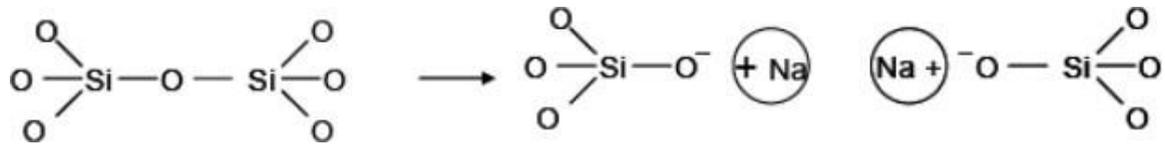


Figure I-6 : Formation d'une paire d'oxygènes non panant [8].

I.6. Les types de verre :

I.6.1. Verres naturels :

Les verres naturels sont à base de silice SiO₂, et de Na₂O issus de volcans ou de météorites.

I.6.2 Verres industriels :

Les matériaux vitreux qui font partie de notre quotidien (vitrage, flacons, ...) Sont à base de silice SiO₂, (formateur) et de Na₂O et CaO, (modificateurs). Les verres sodo-silicates sont chimiquement "fragiles" (ils sont légèrement solubles dans l'eau) ; on y a donc ajouté de l'oxyde de calcium pour remédiera cet inconvénient [9].

I.6.3. Verres spéciaux :

I.6.3.1 Verres d'oxydes lourds :

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes « légers » tels que SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , par des oxydes « lourds » tels que Sb_2O_3 [10], As_2O_3 [11], TeO_2 [12]. Ce sont des verres possédant un indice de réfraction plus élevé et transmettent plus loin, jusqu'à $6-7 \mu\text{m}$ [10]. Les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

I.6.3.2 Verres Fluorés :

Les fluorures constituent une nouvelle classe de matériaux vitreux originaux de par leur structure, puisque ceux sont des verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés optiques remarquables. La faible polarisabilité du fluor induit un faible indice de réfraction. Les verres fluorés peuvent être des matrices d'accueil de choix pour les terres rares grâce à l'ionicité de la liaison métal-fluor. En effet, on remarque des propriétés intéressantes liées aux niveaux d'énergie telles que des transitions radiatives relativement intenses et des durées de vie des niveaux excités particulièrement longues dans le cas de dopage des verres fluorés par des terres rares. Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation de systèmes optiques. Ils sont beaucoup plus transparents que la silice dans l'infrarouge moyen. Leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'à $6-7 \mu\text{m}$. Leur faible énergie de phonons qui est d'environ 500 à 600cm^{-1} leur permet d'être de bons candidats pour la réalisation d'amplificateur. Leur minimum d'atténuation théorique est également beaucoup plus faible que celui de la silice et permettraient d'atteindre des pertes théoriques de l'ordre de $0,05 \text{dB/Km}$ à $2,5-3 \mu\text{m}$ [2].

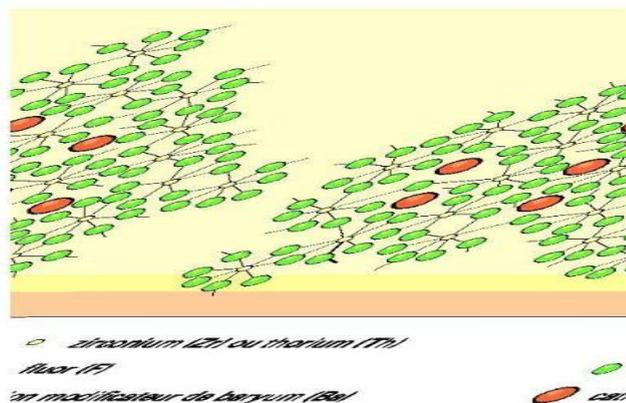


Figure I-7 : structure d'un verre fluore a base de zirconium.

I.6.4. Verres de Chalcogénures :

La famille de verres pour l'optique est formée par les éléments chalcogènes tels que le soufre S, le sélénium Se ou le tellure Te. Ces verres chalcogénures forment en combinant ces éléments avec leurs voisins du tableau périodique par exemple As, Sb, Ge, etc. Ayant des électronégativités identiques ces réseaux polymériques ont un caractère covalent et selon les associations la dimensionnalité de la charpente est 1D, 2D ou 3D ce qui influe directement sur la température de transition vitreuse T_g qui dans le cas des verres de chalcogénures varient de quelques dizaines de degrés jusqu'à 350°C maximum. Ces verres ont des énergies de band-gap faibles ($E_g \leq 2$ eV) et sont opaques dans le visible. Par contre, ces verres noirs transmettent loin dans l'infrarouge par exemple jusqu'à 12µm pour les sulfures, 16µm pour les séléniures et plus de 20µm pour les tellurures. Ils couvrent les régions stratégiques des deux fenêtres atmosphériques 3-5µm et 8-12µm et constituent des matériaux adaptés à la fabrication d'optiques moulées pour caméras infrarouges [13-14].

Verre	n	$\lambda(\mu\text{m})$	$T_f(\text{C}^\circ)$
AS ₂ S ₃	2.35	1.5 ~ 12	180
AS ₂ Se ₃		1 ~ 15	194
AS ₁₂ Ge ₃₃ Se ₅₅	2.49	1 ~ 16	474
AS ₂₀ S ₂₀ Se ₆₀	2.53	1 ~ 13	218
AS ₅₀ Te ₁₀ S ₂₀ Se ₂₀	2.51	1 ~ 13	195
AS ₈ Se ₉₂	2.48	1 ~ 19	70
Ge ₄₀ S ₆₀	2.30	0.9 ~ 12	420
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀	2.62	1 ~ 5	326

Tableau I-1 : Propriété des verres chalcogénures.

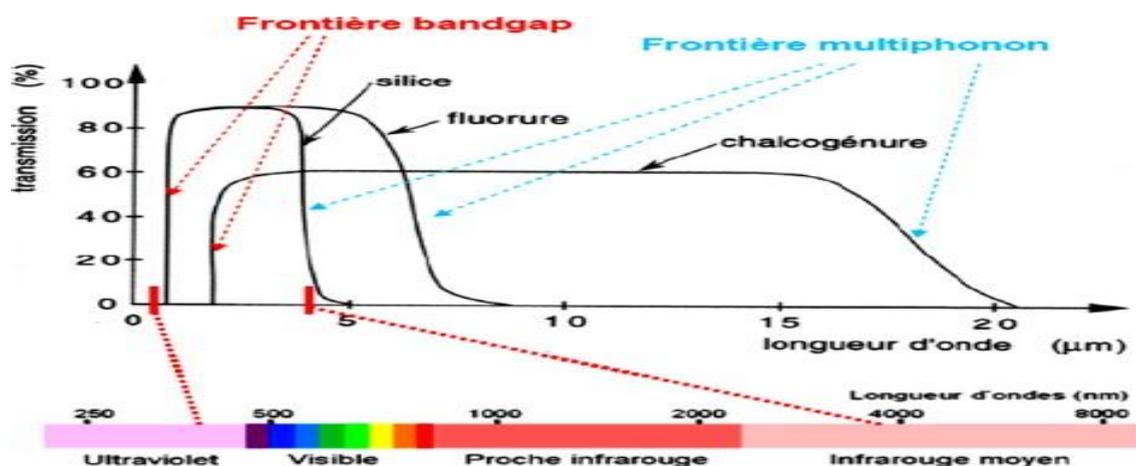


Figure I-8 : Fenêtre de transmission optique des grandes familles de verre : Oxydes, Fluorures et Chalcogénures.

I.6.5. Verre de silice :

La famille des silicates fait intervenir la silice SiO_2 comme élément essentiel de la formation du réseau vitreux. La silice à l'état naturel est très abondante sous forme de cristaux de quartz (sable). Au-delà de $1750\text{ }^\circ\text{C}$, on obtient un liquide qui, refroidi rapidement, donnera naissance à un verre de silice vitreuse.

Les différentes nuances des verres de silice sont innombrables car un verre de silice peut aussi être obtenu par d'autres voies de synthèse (réaction de SiCl_4 avec O_2 , gels, irradiation de quartz, dépôt par pulvérisation...). Un verre de silice est caractérisé par sa qualité optique, son taux d'impuretés et sa teneur résiduelle en eau, mesurée à l'aide de la bande d'absorption située à $2,73\text{ }\mu\text{m}$. La masse volumique de ce verre est très faible : $2,2\text{ g/cm}^3$. Il possède par ailleurs une excellente transparence dans le domaine de l'ultraviolet et, de ce fait, est très utilisé comme enveloppe de lampes, fenêtres ou cuves. La température de transition vitreuse est de l'ordre de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ et son coefficient de dilatation linéique, 5.10^{-7}K^{-1} , est parmi les plus faibles. C'est donc un verre très réfractaire qui supporte, sans rompre, des chocs thermiques appréciables. Constitué par un assemblage désordonné de tétraèdres (SiO_4) reliés par leur sommet, le verre de silice est souvent considéré comme le modèle des verres (figure 2). Il présente néanmoins un certain nombre d'anomalies autour de 150 K pour l'expansion thermique et les modules élastiques. D'autre part, c'est un des rares verres pour lequel l'expansion thermique décroît lorsque la température devient supérieure à la température de transition vitreuse [15].

I.7. Structure de verre :

Un cristal possède des propriétés physiques qui dépendent de la direction d'observation ; ce phénomène caractérise l'anisotropie cristalline.

Le caractère ordonné, donc périodique, à l'échelle atomique ou moléculaire est le critère de l'état cristallin. L'arrangement ordonné périodique de la matière cristalline à l'échelle microscopique (c'est-à-dire à l'échelle des dimensions atomiques et moléculaires, soit quelques angströms) a pour conséquence l'anisotropie de la matière cristalline. Elle entraîne aussi, le plus souvent, des propriétés de symétrie qui peuvent être décrites à l'échelle microscopique (symétrie de position) et qui se manifestent à l'échelle macroscopique dans les propriétés physiques des cristaux (symétrie d'orientation).

Un cristal est caractérisé par un ordre à longue distance. Il est donc possible de réduire la description structurale d'un solide cristallin à un volume unitaire appelé maille élémentaire qui translatée dans les trois directions de l'espace génère le cristal macroscopique. L'obtention d'un diagramme donnant l'intensité des raies de diffraction en fonction de l'angle d'incidence θ permet de déduire la structure du solide étudié. Les cristallographes utilisent la technique de diffraction des rayons X pour déterminer la maille élémentaire d'un cristal (position des pics de diffraction) ainsi que la position des atomes dans la structure (intensité des raies de diffraction).

Un solide possède deux possibilités d'arrangement : ordonné ou désordonné, c'est-à-dire cristallins ou non-cristallins. Un solide cristallin se caractérise par un réseau d'atomes répétant régulièrement le même patron en coordination et en translation, c'est-à-dire à courte et à grande distance, respectivement (figure I.8a). À l'opposé, le solide non-cristallin démontre plutôt une absence de périodicité sur de grandes distances tout en conservant un ordre à courte distance (figure 1.8b). Dans les deux cas, les cations (en bleu) sont toujours entourés de trois ou quatre anions (en rouge) alors que les anions sont entre deux cations : c'est l'ordre à courte distance. La formation d'un solide non-cristallin est fortement favorisée en présence de liaisons fortes.

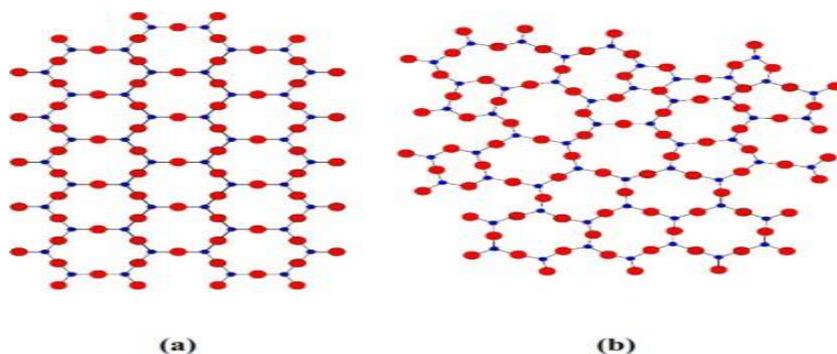


Figure I-9 : Représentation schématique d'un réseau cristallin SiO₂ (a) et d'un réseau non- cristallin SiO₂ (b). Les deux réseaux sont présentés en deux dimensions [16].

I.8. Les verres d'oxydes d'antimoine :

I.8.1 L'oxyde d'antimoine :

Il existe sous nombreux formes, le trioxyde des d'antimoine (Sb₂O₃) et tétroxyde d'antimoine (Sb₂O₄) et pentoxyde d'antimoine (Sb₂O₅). A l'état naturel, (Sb₂O₃) existe sous deux formes : la phase cubique, connue sous le nom de sénarmontite et la phase

orthorhombique connue sous le nom de valentinite. De la même manière, le tétraoxyde (Sb_2O_4) est présent sous la forme orthorhombique (α) appelée cervantite, et sous la forme monoclinique (β), appelée clino-cervantite. Il peut être monoclinique (clinocervantite) ou, plus couramment, orthorhombique (cervantite). Le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'entre-valence contenant les ions: Sb^{+3} , Sb^{+5} dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000 °C. Le pentaoxyde d'antimoine est formé d'une seule valence Sb^{+5} , formant une molécule Sb_4O_{10} ou les ions Sb sont entourés de quatre oxygènes avec l'un d'eux faisant une liaison double.

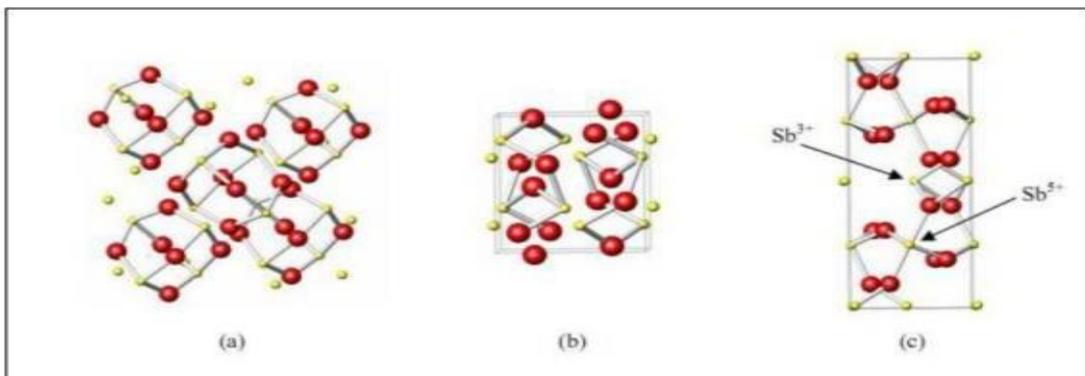


Figure I-10 : Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite [3].

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes Sb_4O_6 occupant les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi-chaînes sont pontées entre elle par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine.

❖ **La transition sénarmontite-valentinite :**

Malgré que la valentinite orthorhombique soit généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse Chapitre 01 Généralités sur le verre 14 température a été le sujet de plusieurs recherches. Joins et al ont calculé une valeur de $T=650^\circ\text{C}$ à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au-dessus de 600°C peut donner la sénarmontite.

❖ **L'oxydation :**

Par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est partiellement oxydé on donnant un oxyde mixte Sb_2O_4 qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence $Sb^{+3} Sb^{+5}$. Sb_2O_4 se décompose au-delà de $900^\circ C$ en redonnant Sb_2O_3 plus de l'oxygène. Cet oxygène sert d'agitation gazeuse permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain fondu [17].



I.8.2. Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde d'antimoine :

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Il existe deux formes cubiques (sénarmontite). Stable à température ordinaire, qui se transforme à $570^\circ C$ en une forme orthorhombique (valentinite), métastable en dessous de cette température. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic. Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau. Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Dans les solutions acides donnant des acides poly antimoniques complexes ; et dans les solutions basiques forme d'antimoniates.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes [18] :

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

I9. Amplification optique par dopés aux ions des terre rares :

I.9.1. Qu'est-ce qu'une terre rare ?

Les terres rares appartiennent à la famille des lanthanides et sont les 15 éléments métalliques dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71 aux quels sont adjoints Praséodyme

(Pr) pour la proximité de leurs propriétés chimique (voir figure (I-10)) Elles sont largement utilisées en raison de leurs propriétés optiques et trouvent des applications dans les lasers, les scintillateurs pour l'imagerie médicale, les luminophores des écrans LCD ou encore les fibres amplificatrices.

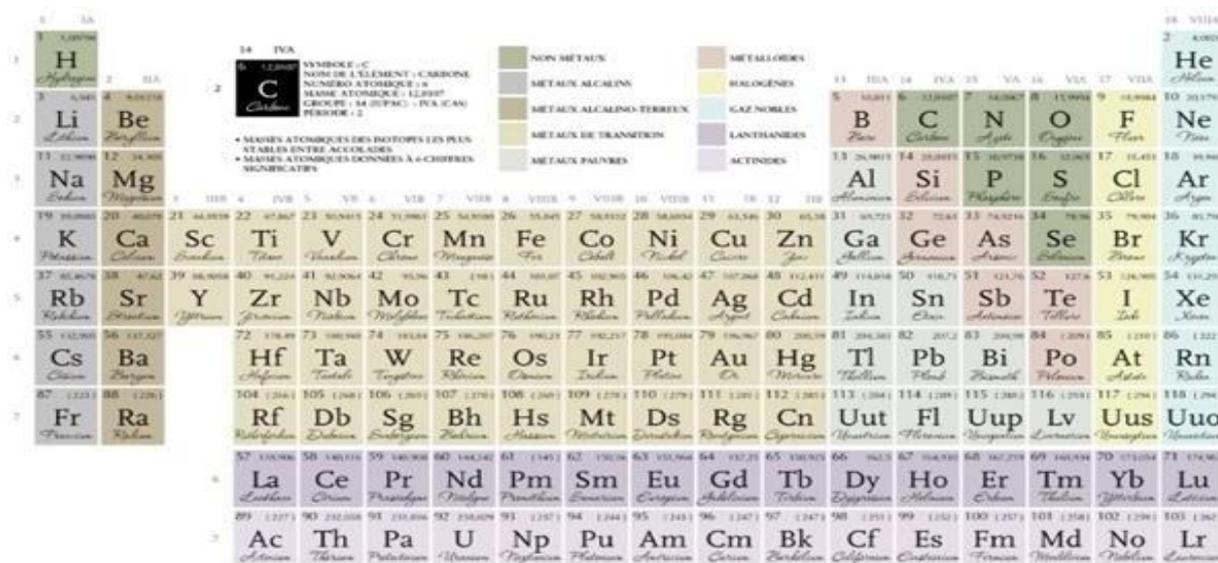


Figure I-11 : Tableau périodique des éléments.

I.9.2. Propriétés optiques des ions terres rares :

Les propriétés optiques des ions lanthanides trivalent, ont été étudiées du point de vue expérimental et du point de vue théorique des 1940-1950, avec les travaux de G. Racah, R.J.Elliot et K. W.H. Stevens, puis B.R.Judd plusieurs ouvrages ou séries de cours ont permis d'expliciter de façon détaillée les configurations électroniques des ions Ln^{3+} et comment les traiter théoriquement dans un champ cristallin. La configuration électronique des terres-rares est de la forme suivante [19] :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$$

I.9.3. Caractéristique des terres rares :

Les terres rares présentent un certain nombre de caractéristiques dans leurs chimies qui les différencient des métaux à blocs D. Les terres rares possèdent les particularités suivantes :

- a. En général, les terres rares sont des métaux blanc-argenté qui se ternissent lorsqu'ils sont exposés à l'air lors de la formation de leurs oxydes.
- b. Les terres rares sont des métaux relativement mous. Leurs augmente légèrement avec le plus grand nombre atomique.

- c. Le rayon de chaque ion de terre rare trivalent décroît progressivement lorsqu'on se déplace de gauche à droite au cours de la période ou son numéro atomique augmente. Ceci est connu sous le nom de « contraction de lanthanide ».
- d. Les terres rares possèdent des points de fusion et d'ébullition élevés et sont également très actifs.
- e. Réagissez avec de l'eau pour libérer de l'hydrogène (H₂), lentement à froid et rapidement en chauffant. Les terres rares se lient généralement à l'eau.
- f. Leurs composés possèdent généralement une nature ionique [20].

I.9.4 Niveaux d'énergie dans la matrice hôte :

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

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

Le hamiltonien du champ cristallin H_{cc} décrit l'influence du champ électrique créé par les charges qui entourent la terre rare par la relation suivante :

$$H_{\text{cc}} = \sum_q B_q^k C_q^{(k)} \quad (\text{I-2})$$

Où : i est le nombre d'électrons de la sous couche f , $k \leq 6$ pour ces électrons, B_q^k sont les paramètres de champ cristallin, et $C_q^{(k)}$ sont des opérateurs tensoriels.

Dans le cas des ions terres rares, le hamiltonien du champ cristallin intervient seulement comme une perturbation du hamiltonien de l'ion libre sous la contraction des lanthanides, car les niveaux $4f$ sont protégés de l'influence directe de l'environnement ionique de la terre rare par les couches $5s$ et $5p$. Dans les matrices vitreuses il est couramment admis que l'ion se trouve dans une symétrie très basse, dans ce cas un niveau J donné pourra donner lieu à, $(2J + 1)$ sous niveaux Stark pour les systèmes comportant un nombre pair d'électron, et $(2J + 1) / 2$ sous niveaux pour les systèmes à nombre impair d'électrons, comme l'erbium ($4f$). Dans ce dernier cas la levée de dégénérescence est partielle et chaque niveau est dégénéré deux fois (doublet de Kramer) [21].

I.9.5. Choix de matériaux :

a. Caractéristique de Pr :

- ✓ **Symbole :** Pr
- ✓ **Nom :** Praséodyme
- ✓ **Numéro atomique :** 59
- ✓ **Bloc :** Bloc f
- ✓ **Famille d'élément :** Lanthanide
- ✓ **Configuration électronique :** [Xe] 6s² 4f³
- ✓ **Système cristallin :** Hexagonal compact.
- ✓ **Point de fusion :** 931C°.

b. Praséodyme Pr³⁺ :

Le praséodyme, qui a deux électrons optiquement actifs, son diagramme d'énergie (Figure (I-10-b)) est composé de 13 multiplets correspondant à trois triplets (³H₄, 5, 6, 3F₂, 3, 4, ³P_{0,1, 2}) et 4 singlets (¹G₄, ¹D₂, ¹I₆, ¹S₀). L'ion Pr³⁺ est intéressant en raison de son spectre d'émission riche allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Des transitions intra configurationnelles 4f-4f de l'ion Pr³⁺ ont suscité un grand intérêt du fait des 16 transitions laser observées dans le domaine du visible et de l'infrarouge à partir des niveaux ³P_J, ¹D₂, ¹G₄, ³F₃. Dans de nombreux dispositifs optiques tels que les up-conversion bleu (³P₀→³H₄), les lasers à semi-conducteurs émettant des verres visibles (¹D₂→³H₄) ou proches de la lumière infrarouge (¹G₄→³H₅) dopés au praséodyme sont efficaces. Lorsque les ions Pr³⁺ sont pompés vers les multiplets ³P_J (J = 0, 1, 2) et ¹I₆ étroitement groupés, plusieurs émissions laser dans les régions spectrales rouge, orange, verte et bleue ont été démontrées lorsque le multiplet ³P₀ agit comme le laser supérieur niveau. Les lasers à fibre bleus sont réalisés en dopant une fibre de verre fluoré au praséodyme ou au thulium. Ces deux dopants permettent de produire des dispositifs émettant à 492, 480 et 455 nm. L'ion praséodyme a l'avantage de pouvoir laser dans le rouge, le vert et le bleu, est particulièrement intéressant en raison de son dans le proche infrarouge (NIR), les transitions ¹D₂ → [³F₃, ³F₄] à ~ 1.06 μm, ¹G₄ → ³H₅ à ~ 1.31 μm, ¹D₂ → ¹G₄ à 1.48 μm et [³F₃, ³F₄] → ³H₄ à ~ 1.60 μm ont été largement étudiés dans un assortiment d'hôtes, et l'amplification optique basée sur ces transitions a été prouvée.

Les verres phosphatés dopés Pr^{3+} pour amplificateurs fonctionnant à 1.38-1.53 μm de la cinquième fenêtre de télécommunication optique par X. Han et al. L'émission $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ à 1.47 μm a été observée dans des verres de fluorotellurite et de gallate de bismuth. Dans un amplificateur optique, le praséodyme est pompé vers 1.01 μm , et émet vers 1.3 μm . Pour leur part, les amplificateurs à fibre dopée au praséodyme ont leur bande de gain mieux centrée sur la fenêtre de communication, mais souffrent d'une pauvre efficacité.

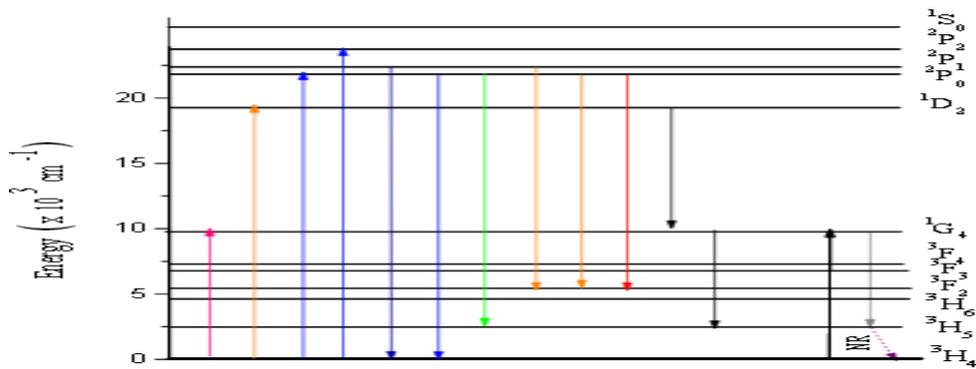


Figure I-12 : Diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme (Pr^{3+}) [19].

I.9.6. Transitions optiques entre niveaux des terres rares :

L'interaction des ions terres rares dans une matrice hôte avec un rayonnement électromagnétique, va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes, génère deux types de transitions électroniques : les transitions radiatives et non radiatives.

Il existe trois types de transitions radiatives de rayonnement schématisés sur la Figure (I.12). Après l'absorption de photons de l'énergie incidente $E_2 - E_1 = h\nu$, deux processus peuvent être exécutés : le premier est provoqué par le photon incident appelé émission stimulée, le second se produit indépendamment du flux lumineux appelé émission spontanée et donne un photon dont la direction est aléatoire. En revanche, le photon émis par l'émission stimulée est en tous points identiques au photon incident (direction de propagation et phase de polarisation). Pour induire cette émission induite, il est nécessaire d'atteindre le système de réflexion de population entre E_1 et E_2 , au moyen d'une excitation lumineuse (dans ce cas on parle de pompage optique). Cette amplification de photons est utilisée dans l'effet laser.

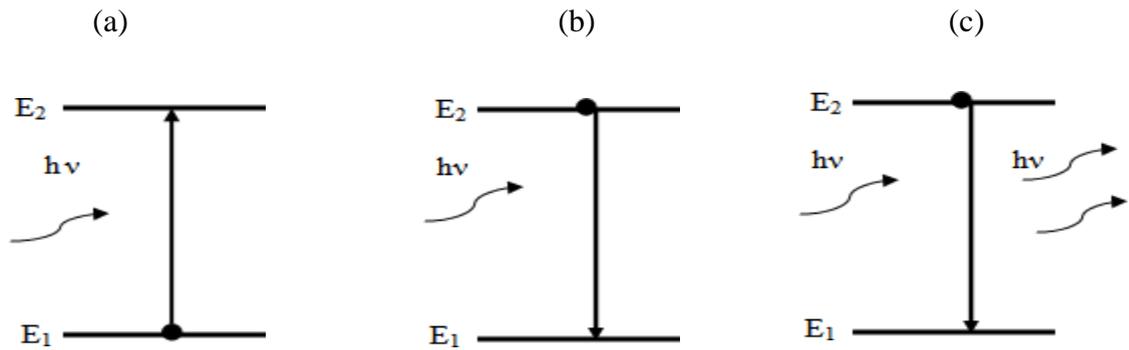


Figure I.13 : Transitions entre deux niveaux d'énergie : (a) Absorption ; (b) Emission spontanée et (c) Emission stimulée.

I-9.7. Absorption :

Soit un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie $E=h\nu$ traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terre rare. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de E_1 l'état excité E_2 , ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre rare, ce qui se traduit par le passage de la terre rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit à la Figure (I.12(a)). Si il n'y a aucune sollicitation extérieure, les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité, ils vont retourner dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, selon deux processus possibles : un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

I.9.8. Emission :

- a. **Emission spontanée** : Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, les ions de terre rare reviennent spontanément dans leur état fondamental d'énergie minimum en émettant un photon d'énergie $h\nu$. C'est le phénomène d'émission spontanée et fait passer les ions du niveau « 2 » vers le niveau « 1 » décrit à la Figure (I.12(b)).

- b. **Emission stimulée** :

Le passage d'un électron sur un niveau inférieur par émission stimulée est provoqué par l'arrivée d'un photon de même énergie que celle susceptible d'être libérée par l'atome excité. L'émission stimulée d'un photon a été décrite sur la Figure (I.12(c)). Elle agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire.

L'émission stimulée possède des propriétés étonnantes : les rayonnements inducteurs et induits sont cohérents ils ont mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation). Il s'est produit une « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement » qui est à l'origine du terme LASER. Cette analogie a été confirmée dans la pratique en réalisant l'effet laser, qui fonctionne par le processus d'émission stimulée [22].

I.9.9 Transitions non radiatives des ions terres rares :

L'ion de terre rare présent dans la matrice absorbe le rayonnement électromagnétique et change ses électrons de l'état fondamental à l'état excité. A l'état excité, l'électron peut retrouver son état initial en deux processus :

1-Transition radiative telle que décrite ci-dessus.

2-Transition non radiatif.

Ces processus non radiatifs sont généralement divisés en deux groupes : les relaxations multi-phonons et les interactions entre ions

I.10.1 La Relaxation multi phonon :

Dans le cas d'un faible coefficient de dopage de terres rares les transferts d'énergie entre ions adjacents sont faibles, donc la probabilité de d'excitation non radiative W_{NR} est limitée à la probabilité de relaxation multi-phonon W_{MP} . Dans ce cas-là, la durée de vie τ du niveau émetteur est définie comme suit :

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{MP} = W_{tot} \quad (I-3)$$

Avec :

W_R : La probabilité d'émission radiative.

W_{MP} : La probabilité d'émission multiphonon (non radiative).

Lorsque les ions de terres rares à des niveaux excités, ils peuvent se détendre pour abaisser les niveaux d'énergie, transférant leur excès d'énergie directement vers le réseau hôte en créant plusieurs phonons simultanément. La probabilité de relaxation polyphonique entre deux niveaux d'énergie est une loi exponentielle dépendant du nombre de phonons nécessaires pour transmettre l'énergie de pause, communément appelée « loi de pause ».

$$W_{MP}(T, \Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E \left(\frac{wh}{ekT} \right)^p} e^{\frac{\hbar w}{kT} - 1} \quad (I-4)$$

C (en s⁻¹) et α (en cm) sont des constantes caractéristiques de la matrice hôte et indépendante de l'ion terre rare considéré, ainsi que des niveaux d'électrons impliqués. Elles sont déterminées en comparant les valeurs de durée de vie radiale avec la valeur de durée de vie expérimentales pour différentes terres rares dans la même matrice, en tenant compte de niveaux suffisamment proches de l'énergie pour être sensibles à ce type de relaxation. Dans les verres à oxyde, les phonons ont une énergie comprise entre 800 et 1100 cm⁻¹. Par conséquent, les transitions non radiatives entre les niveaux 3H4 et 1G4 de l'ion Pr³⁺ (dont la différence d'énergie est $\Delta E \sim 3300$ cm⁻¹) sont beaucoup plus probables que dans les verres d'antimoine, où l'énergie de coupure du phonon est de l'ordre de ~ 605 cm⁻¹. Les transitions multi phonon peuvent même être négligées dans le système Pr³⁺ lorsque des matériaux hôtes à faible énergie phonique tels que les fluorures sont utilisés.

I.10.2. Transfères d'énergie :

Lorsque la concentration d'ions de terres rares est élevée, les distances entre ces ions diminuent, permettant des interactions entre eux, conduisant à des phénomènes de transfert d'énergie. Sous l'influence de forces électrostatiques (interactions dipôle-dipôle, quadripôle, etc.) les ions interagissent pour provoquer différents types de transferts d'énergie : transferts d'énergie résonants ou assistés par phonon, up-conversion ou down-conversion et cross-conversion. Tous ces phénomènes, s'ils se produisent, affectent la durée de vie du niveau excité considéré en fournissant une entrée W_{ET} , la probabilité de désexcitation par transfert d'énergie.

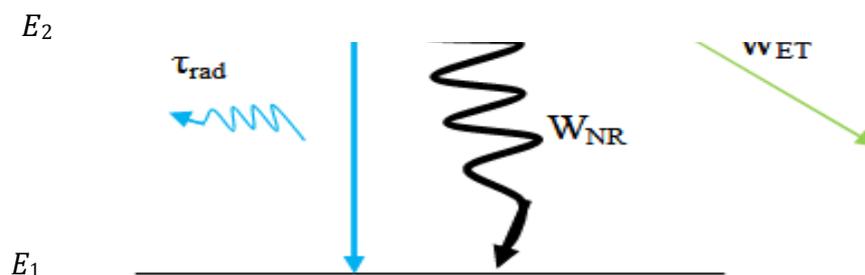


Figure I.14 : Processus de désexcitation d'un niveau excité.

La probabilité de désexcitation totale du niveau devient :

$$W_{\text{tot}} = \sum_j' A_{j'j} + W_{NR} + W_{ET} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (\text{I-5})$$

Lors du processus de transfert d'énergie, un ion « donneur », en se désexcitant, cède son énergie à un ion « accepteur » sans émission radiative.

I.10.3. Effet d'alcalins mixte :

Le changement des propriétés physiques du verre, tel que la conductivité, la diffusion ionique, la viscosité, les pertes diélectriques et la durabilité chimique, lors de l'addition d'un second oxyde alcalin à la composition initiale est appelé « effet d'alcalin mixte ». Lorsqu'un second oxyde alcalin est ajouté en proportion variables, on observe que la résistivité passe par un maximum prononcé lorsque les deux oxydes sont présents approximativement en proportions égales [1].

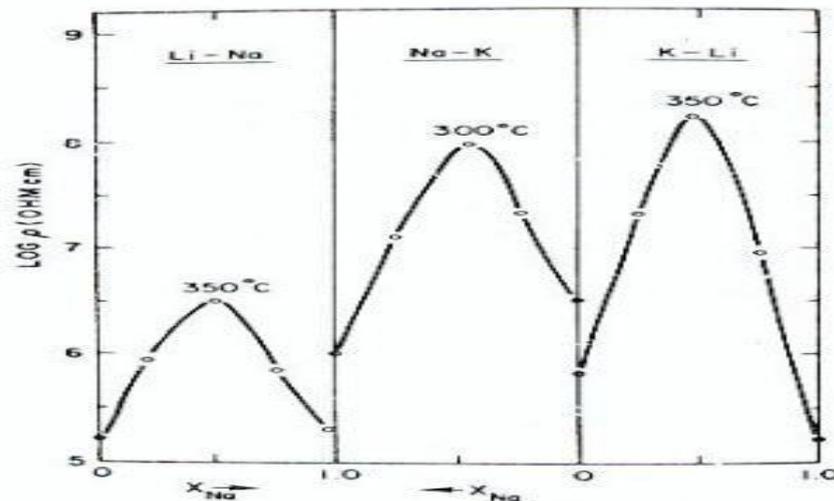


Figure I-15 : Effet d'alcalin mixte

I-Bibliographie :

- [1] BENTOUILA Omar, M « Etude de l'effet des terres rares dans les verres, Amplification : Lasers et amplificateurs optique » Université de OURGLA, (2005).
- [2] **Majda** HAMZAoui, Thèse de doctorat « Verres d'oxydes lourdes à base de Sb_2O_3 , exploitation caractérisation physico-chimiques et application à l'amplification optique », Université de Biskra, (2013).
- [3] Bouslit Sonia, Mémoire « Synthèse et étude de la recristallisation des verres ternaires $Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3$ » Université de Biskra, (2012-2013).
- [4] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, 1982.
- [5] H. Scholze, Le Verre : Nature, Structure et Propriétés, second éd, Institut du verre, Paris, (1981).
- [6] W.H. Zachariasen, J.Chem. Soc 54 (1932) 3841.
- [7] Videau Jean-Jacques et Le Flem Gilles, « Les Verres Phosphates », CNRS, université de bordeaux, (2010).
- [8] Valérie Martinez, Thèse de doctorat de l'université de Claude Bernard – Lyon1, (2004).
- [9] Génialité sur les verres.
- [10] B. Dubois, Thèse, Université de Bordeau I, (1984).
- [11] M. Imakoa, H. Hasegawa, Phys. Chem. Glasses, 21 2 (1980) 67.
- [12] C. J. Prebende, J. Cottrant, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Revue de Chimie Minérale, t23 (1986) 231.
- [13] S. Barnier, M. Guittard, J. Flahaut, Etude de verres de chalcogénures contenant de l'euporium divalent système $EuS-Ga_2S_3-GeS_2$, Materials Research Bulletin, 15 (1980) 689705.
- [14] D. Lezal, M. Poulain, J. Zavadil, Sulphide glasses doped with rare earth elements, Ceramics, 45 (2001) 105-110.

- [15] Rachid LAKHDARI, M « Elaboration Et Caractérisation Des Nouveaux Matériaux Vitreux Transparents Dans L'infrarouge » Université de Biskra, (2008).
- [16] M. MAKHLOUFI Rachid, Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxysulfure d'antimoine » Université de Biskra, (2017).
- [17] GUEZZOUN Hanane, Mémoire « Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ » Université Kasdi Merbah Ouargla, (2012).
- [18] Maache Djamel, Mémoire « Effet « mixte alkali » dans les verres $Sb_2O_3-M_2O-ZnO$: Propriétés élastiques, mécaniques et optiques » Université de Biskra, (2011).
- [19] Sana MIHI, Thèse Doctorat « Etude et fabrication de nouveaux amplificateurs optiques opérant dans le proche infrarouge basé sur les verres Sb_2O_3 » Université de Biskra, (2019).
- [20] Mr Belkhir TIOUA, Thèse de doctorat « Amplification Optique dans les verres dopés par Er^{3+} et Co-dopage (Er^{3+} , Yb^{3+}) dans les systèmes $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$ » Université de Biskra, (2019).
- [21] Karima Ouannes, Mémoire « Etude structurale et spectroscopique des verres d'antimoine dopés par les terres rares trivalents Er^{3+} » Université de Biskra.
- [22] LARGOT HANANE, Thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm^{+3} et Co-dopés $Sm^{+3}/AgNPs$ » Université Kasdi Merbah Ouargla, (2019-202)

Chapitre II

Elaboration et méthode de caractérisation des verres

II.1. Introduction :

L'objectif de ce travail est d'élaborer des matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela d'y associer des oxydes modificateurs tels que l'oxyde de sodium (Na_2O) ou lithium (Li_2O) ou (K_2O) et des oxydes intermédiaires tels que l'oxyde de molybdène MoO_3 comme modificateur de réseau de verre. Tous ces verres sont dopés par des ions Pr^{3+} dans les systèmes ternaires.

Nous allons présenter dans ce chapitre la description de l'étape d'élaborer de verre et de différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les systèmes vitreux. Dans cette partie nous détaillerons les techniques utilisées pour l'étude des propriétés:

- **Thermique:** la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour étudier la stabilité thermique.
- **Mécanique:** mesure de la densité.
- **Optique:** le gap optique des verres étudiés a été déterminé par l'absorption dans le domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet-visible pour calcul l'indice de réfraction. La spectroscopie UV-Vis au proche infrarouge d'absorption pour le laser.

II.2. Etude expérimentale :

II.2.1. Elaboration des verres:

Les paramètres importants doivent être pris en considération avant de passer à l'étape de l'élaboration d'un verre: le type de verre que nous souhaitons obtenir, le choix des produits de départ et leur pureté, le creuset approprié. Soumis aux conditions nécessaires à la fabrication.

II.2.2 .Composition du verre:

Les compositions chimiques des échantillons utilisés pour la présente étude sont:

- a. $70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-0.15\text{Pr}^{3+}$ pour ($x= 0, 5, 10, 15$ et 20)
- b. $70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x \text{K}_2\text{O}-0.15\text{Pr}^{3+}$ pour ($x= 0, 5, 10, 15$ et 20).

Les différents verres SMLNPr et SMLKPr utilisés dans cette étude ont été synthétisés au niveau de laboratoire des matériaux photonique et nanomatériaux multifonctionnels de l'université de Biskra, suivant le mode d'élaboration de trempe à l'état fondu.

Composition chimique des verres	Acronyme
1-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -10Li ₂ O-10Na ₂ O-0.0015Pr	SM10L10NPr
2-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -15Li ₂ O-5Na ₂ O-0.0015Pr	SM15L5NPr
3-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -5Li ₂ O-15Na ₂ O-0.0015Pr	SM5L15NPr
4-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -20Li ₂ O-0Na ₂ O-0.0015Pr	SM20L0NPr
5-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -0Li ₂ O-20Na ₂ O-0.0015Pr	SM0L20NPr
6-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -10Li ₂ O-10K ₂ O-0.0015Pr	SM10L10KPr
7-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -15Li ₂ O-5K ₂ O-0.0015Pr	SM15L5KPr
8-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -5Li ₂ O-15K ₂ O-0.0015Pr	SM5L15KPr
9-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -20Li ₂ O-0K ₂ O-0.0015Pr	SM20L0KPr
10-70Sb ₂ O ₃ -10MoO ₃ -0Li ₂ O-20K ₂ O-0.0015Pr	SM0L20KPr

Tableau II-1 : Composition chimique du verres et Acronyme.

II.2.3. Produit de départ:

Les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux en poudre, l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃, l'oxyde molybdène MoO₃, et les carbonate de sodium Na₂CO₃, de lithium Li₂CO₃ et de potassium K₂CO₃ et de praséodyme Pr³⁺. Livrés de chez Sigma Aldrich. Les caractéristiques des produits en poudres sont présentées dans le tableau II-2:

Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)	Point de fusion(C°)	Point d'ébullition(C°)	Pureté (%)	Densité (g/cm ³)
Sb₂O₃	291.52	5.9	656	1587	99.999	5.2
Li₂CO₃	73.89	2.11	723	1342	99.998	2.11
K₂CO₃	138.205	2.428	891	882.9	99.998	2.43
MoCO₃	300.18	10.2	795	4639	98	1.455
Na₂CO₃	105.98	2.532	851	759	99.999	2.54
Pr₂O₅	140.90	6.773	931	3520	99.5-99.9	6.77

Tableau II-2 : Détail des produits utilisés pour la synthèse des verres.

II.2.4. Choix de creuset :

La synthèse des verres à base d'oxyde d'antimoine est effectuée généralement dans plusieurs types de creusets notamment:

- Tubes de silice pure.
- Tubes de verres sodocalciques.
- Tubes de carbone vitreux.
- Tubes en alumine.

Dans tous les cas, le creuset utilisé doit avoir une bonne tenue chimique. L'emploi de creuset en platine a donc été écarté en raison de sa réactivité avec l'antimoine [1].

Dans notre travail, tous nos verres ont été synthétisés dans des tubes en silice.

II.2.5. Synthèse de verre :

La masse du verre est de 5g. L'oxyde d'antimoine et les autres oxyde sont pesés selon les compositions choisies (figure II-1) et mixés dans des creusets de verre silice, les composés alcalins ajoutés (oxyde de lithium Li_2O) sont sous forme de carbonate (Li_2CO_3) qui libère des composés oxydes par libération de CO_2 lors de la fusion de produits.

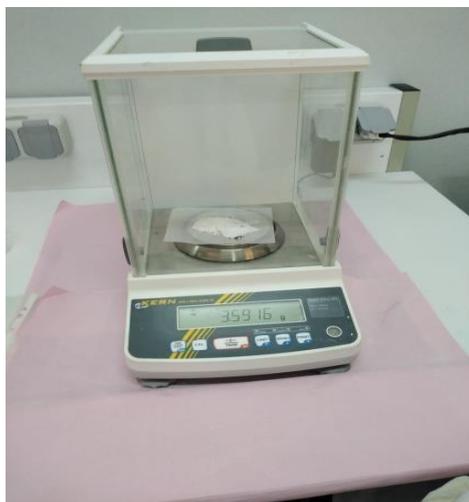


Figure II-1 : Balance de KERN.

➤ La fusion de verre :

Le creuset est chauffé à température supérieure 800°C sur une flamme d'un bec benzène. Le CO_2 est dégagé de l'oxyde de lithium, visible sous forme de fumée temps la fusion. La durée de chauffe est environ de 4-5 minutes, l'actionnement de creuset permet l'homogénéisation

du fondu et l'absence des bulles d'air visibles et dissolution de toute la poudre présente sur les bords du creuset.



Figure II-2 : Bec benzène.

➤ **Le coulage de verre :**

L'obtention des verres dépend de la vitesse de refroidissement du fondu, de façon que le liquide est coulé sur une plaque de laiton chauffé à une température voisinant la température de transition vitreuse (T_g-10), ensuite instantanément d'un recuit dans un four d'environ plusieurs heures à cette même température. Pour obtenir le verre massif de différents formes, il est coulé dans des moules en laiton préchauffé [2].

➤ **Recuit des verres :**

Le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes de trempe.

Une méthode consiste à réchauffer le verre à une température voisine de la température de transition vitreuse pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes, T_g-10 (260°C) dans étuve pendant un temps suffisant (4 heures). L'objet est ensuite refroidi avec une vitesse suffisamment faible.

La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la composition de base du mélange de départ [2].

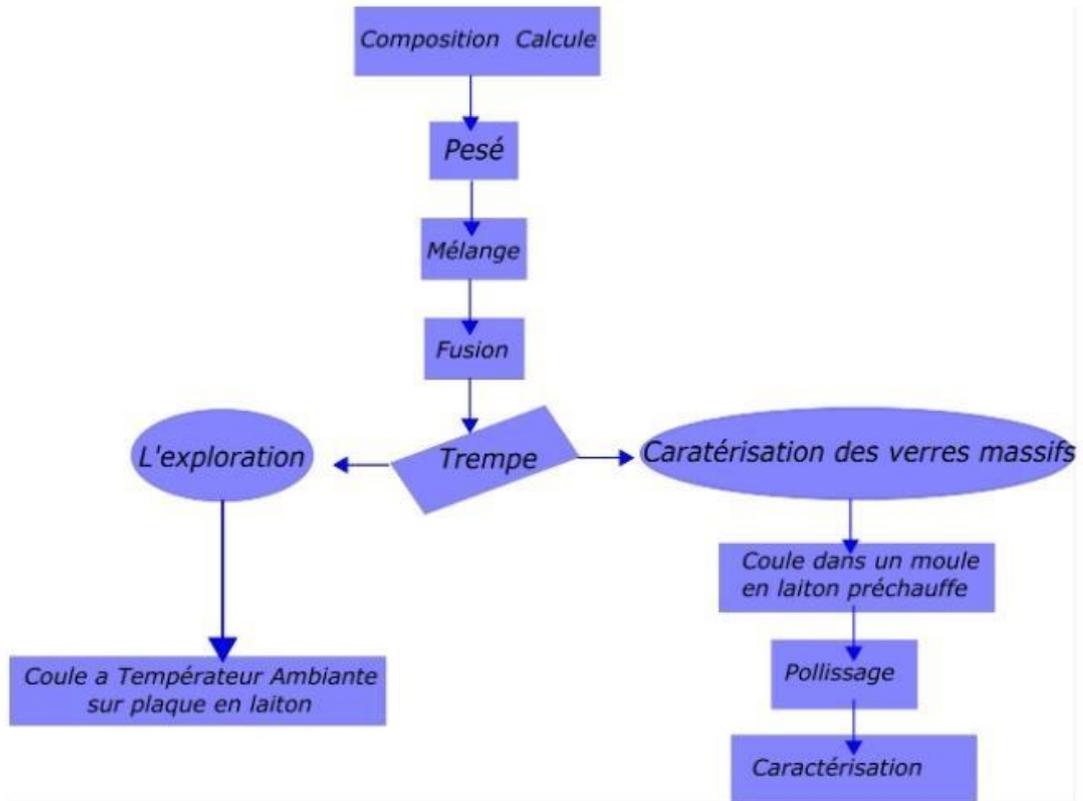


Figure II-3 : Les différentes étapes de la préparation des verres [3].

II.3. Les méthodes de caractérisation du verre :

De nos jours, le verre est présent partout dans notre quotidien, des fenêtres des habitations aux écrans tactiles des téléphones portables, en passant par les fibres optiques des réseaux de télécommunications, le verre des ampoules de nos lampes et les lentilles de microscope des chercheurs. Tout ceci est bien évidemment le résultat de l'exploitation des innombrables propriétés de cette matière synthétique, générant des applications en constante évolution. Par exemple, celle-ci est capitale dans le cas des fibres optiques, lors de leur positionnement, mais aussi au regard du vieillissement du matériau [4]. De ce fait, nous avons procédé à utiliser plusieurs techniques de caractérisation des verres pour étudier les différentes propriétés.

II.3.1. Propriété thermique :

II.3.1.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) :

➤ Définition :

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique utilisée pour déterminer les transitions de phase:

- La température de transition vitreuse (T_g) des matériaux amorphe :
 - a) Polymère.
 - b) Verres (Inorganiques, organique ou métallique).
 - c) Liquides ioniques.
- Les températures de fusion et de cristallisation.
- Les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères [6].

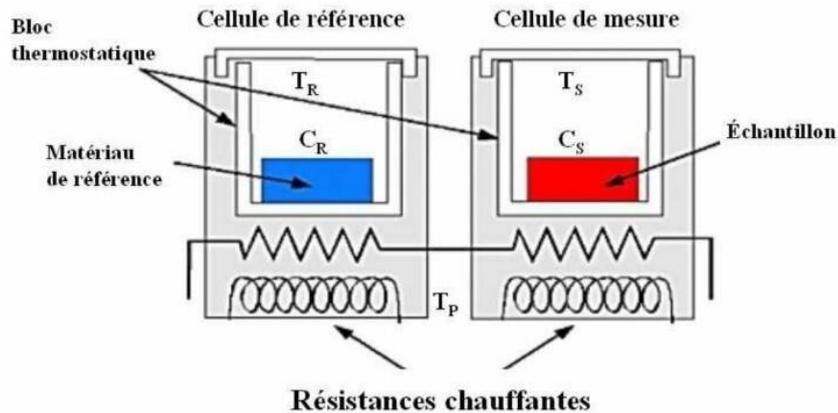


Figure II-4 : Schéma de principe de la DSC.

➤ **Principe de la DSC :**

Un creuset fermé ou non selon les cas, contient l'échantillon à étudier. Un second creuset sert de référence, celui-ci est généralement vide mais il peut contenir un corps de référence inerte thermiquement dans le domaine de température étudié. Ces creusets sont posés sur des thermocouples et constitue la partie essentielle de l'appareillage, la tête de mesure, qui est entourée d'une enceinte dans laquelle la température, la plus homogène possible, peut varier de façon programmée (constante, croissante, décroissante voire même en cyclage).

Les thermocouples permettent d'enregistrer les températures de l'échantillon et de la référence (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température du four. L'ensemble du montage doit être parfaitement symétrique pour que l'échantillon et la référence reçoivent la même quantité d'énergie thermique.

Ainsi, en DSC, nous mesurons le flux thermique pour maintenir la température de l'échantillon et celle de la référence identiques. Ce flux est la compensation des effets thermiques des phénomènes sur l'échantillon étudié. Cette analyse se fait souvent sous atmosphère inerte pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène de l'air [5].

➤ **Présentation de l'appareil SETARAM :**



Figure II-5 : L'appareil SETARAM.

SETARAM, L'appareil subit des changements de température importants. Par conséquent, la position de certain élément de la DSC va varier. L'ensemble des calculs réalisés par l'interface informatique se fait par rapport au thermocouple positionnés entre l'échantillon et la référence. En bougeant, les résultats vont être faussés. Il est donc nécessaire de calibrer régulièrement en vérifiant par exemple les températures de fusion (T_f).

Les échantillons vitreux sont placés dans une capsule scellée, introduits dans la cellule DSC et chauffés avec une vitesse de montée en température régulière de 10°C .

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. (La figure5) représente la courbe identique au verre. Au début de chauffage, l'échantillon ne subit aucune transformation autrement dit pas d'une réaction endothermique ni exothermique et le verre reste stable.

A une certaine température, une réaction endothermique se produit correspondant à la déviation de courbe, ce qui signifie que le verre atteint sa température de transition vitreuse. Lorsque le verre dépasse cette température T_g , sa viscosité est beaucoup plus faible donc la mobilité atomique devient importante. Ces atomes peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement atomique devient possible et le verre cristallise. Ce phénomène est exothermique car la matière maintenant cristallisée se trouve dans un état énergétique plus stable. On observe donc un pic exothermique appelé pic de cristallisation.

Il existe alors deux températures caractéristiques importantes : la température de début de cristallisation T_x et T_p au sommet du pic. Après le pic de cristallisation, la matière se

trouve de nouveau dans un état solide et le thermogramme présent un palier correspondant au C_p de l'état cristallisé.

A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On définit alors la température de fusion T_f au début de ce pic de fusion. Il faut par ailleurs préciser que les températures T_g , T_x et T_f sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe [6].

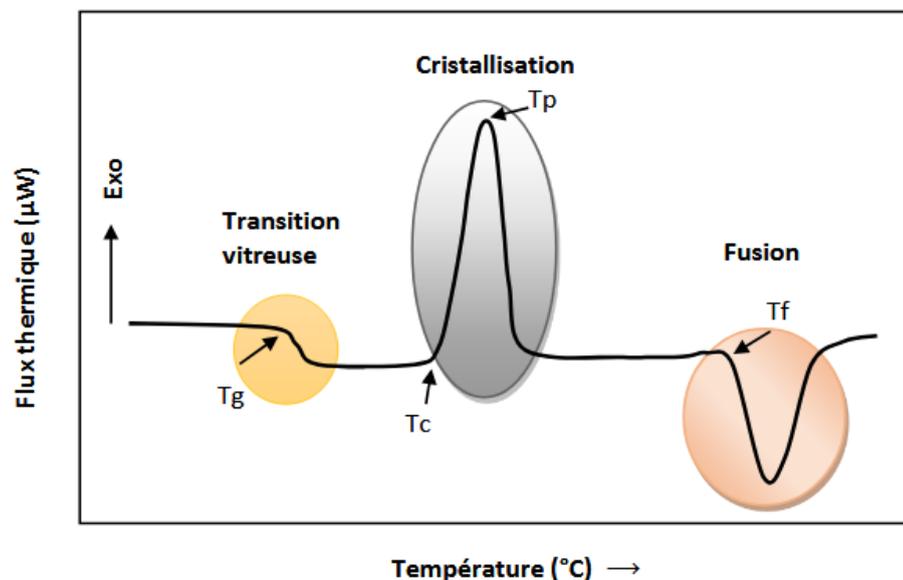


Figure II-6 : Courbe DSC caractéristique d'un verre [7].

➤ **Comparaison avec l'analyse thermique différentielle :**

La calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermo-différentielle (ATD) sont très souvent confondues. Il existe pourtant une différence fondamentale entre ces deux méthodes. Avec un appareil de DSC, on mesure des différences d'énergie, tandis qu'avec l'ATD, on mesure des différences de température.

L'ATD est très peu utilisé pour la caractérisation de polymères car les signaux issus des changements de phase ou d'état de la matière sont de très faible amplitude [8].

II.3.1.2. Four Nabertherm :

Les échantillons de verre sont posés dans le four avec réglage de température et temps défini pour provoquer la recristallisation de verre, sont dévitrées à température de l'intervalle (360-405°C) avec temps entre 4-8 heures.



Figure II-7 : Four Nabertherm.

II.3.2. Propriété mécanique :

II.3.2.1. Masse volumique :

La masse volumique du verre est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses propriétés des matériaux. Les masses volumiques ont été mesurées en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant, ici, de l'eau distillée.

Le principe de la mesure est relativement simple: l'échantillon est pesé à l'air puis dans le solvant. Sa masse volumique est alors déterminée par:

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

Avec:

m_{air} : Masse de l'échantillon à l'air.

m_{eau} : Masse de l'échantillon dans le solvant.

ρ_{eau} : Masse volumique connue.

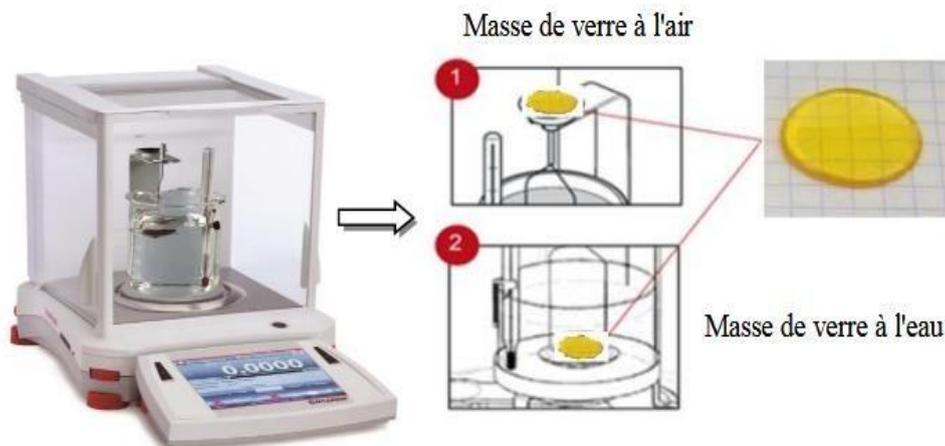


Figure II-8 : Balance équipée d'un appareil de pesée hydrostatique de type (OHAUS) [9].

Les mesures de densités ont été réalisées selon la méthode d'Archimède, chaque densité résulte d'une moyenne calculée sur 10 mesures consécutives effectuées sur le même échantillon. La figure (II.6) illustre la procédure de mesure de la densité. Les mesures sont mesurées avec une erreur égale à $\pm 0.0001 \text{g/cm}^3$.

II.3.2.2. Le plissage de verre :

➤ Définition :

Le polissage de verre c'est une technique de façonnage du verre qui permet d'obtenir une surface la plus plane et transparente possible. Associée du dégrossissage et au doucissage elle permet de donner leur planéité et leur qualité aux verres à vitre, verre à glace, verres optiques.



Figure II-9 : l'appareil de polissage de type PRESIMintech 233.

➤ Principe de la technique de polissage :

Le polissage est l'action de polir, de rendre lisse et de briller par abrasion. L'échantillon de verre présentée manuellement sur la surface de meules ou de disques tournant à grande vitesse et enduits ou nom de pâte à polir. C'est seulement par polissage mécanique avec de l'eau améliore la brillance et la transparence des verres [10].



Figure II-10 : L'appareil utilisé pour polir nos échantillons.

II.3.3. Propriété optique :

La transmission de la lumière est la propriété la plus connue et importantes du verre. Je donnais une première définition de la couleur, en voici une autre proposée par Marie-Hélène Chopinet [11]: « 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».

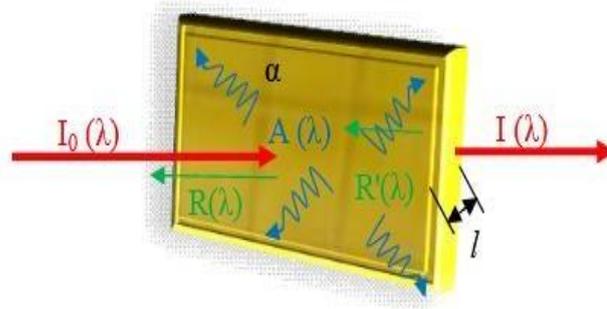


Figure II-11 : Trois principales interactions du rayon lumineux avec le matériau.

Il est connu que l'incorporation de terres rares, dans différents matériaux hôtes, modifient de façon significative, les propriétés optiques du matériau d'origine. Ce qui permet de produire du matériel optique avec d'autres propriétés supplémentaires [12,13]. Il existe trois types principaux d'interaction du rayon lumineux avec le matériau : la transmission (T), la réflexion (R) et l'absorption (A) (figure (II.7)).

II.3.3.1. Spectroscopie infrarouge (IR) :

➤ **Définition :**

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique; il possède donc toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réfraction, diffraction, diffusion, polarisation,... etc. Découvert en 1800 par Herschel, le rayonnement IR, invisible à l'œil, couvre le domaine des fréquences optiques comprises entre le visible et les micro-ondes. Il est lui même découpé en plusieurs zones: le proche IR, le moyen IR et le lointain IR. Leurs limites approximatives sont mentionnées dans la figure suivante [6].

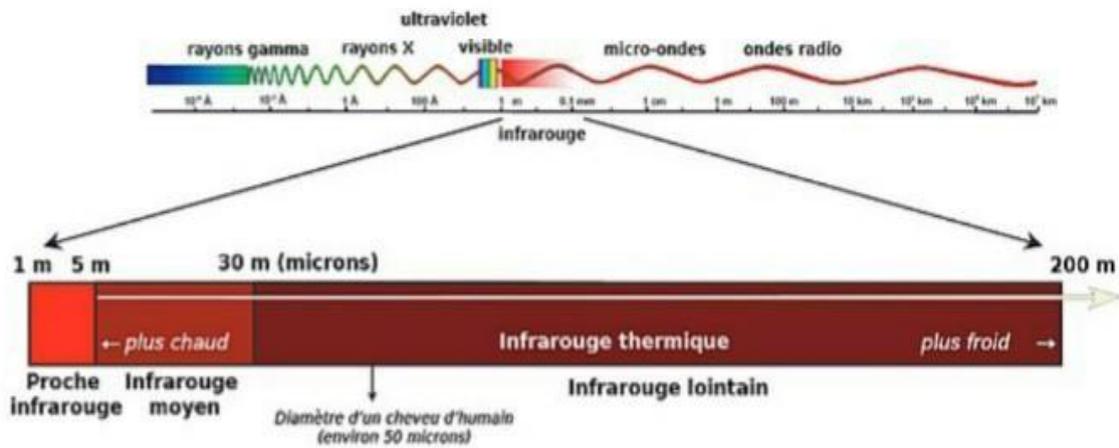


Figure II-12 : Les trois domaines spectraux dans l'IR [14].

➤ **Principe de la spectroscopie IR :**

Le spectre de transmission des verres sont été effectuées au moyen sont enregistrés en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum Two. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab, permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 400 cm^{-1} jusqu'à 8000 cm^{-1} (infrarouge) [!!!].

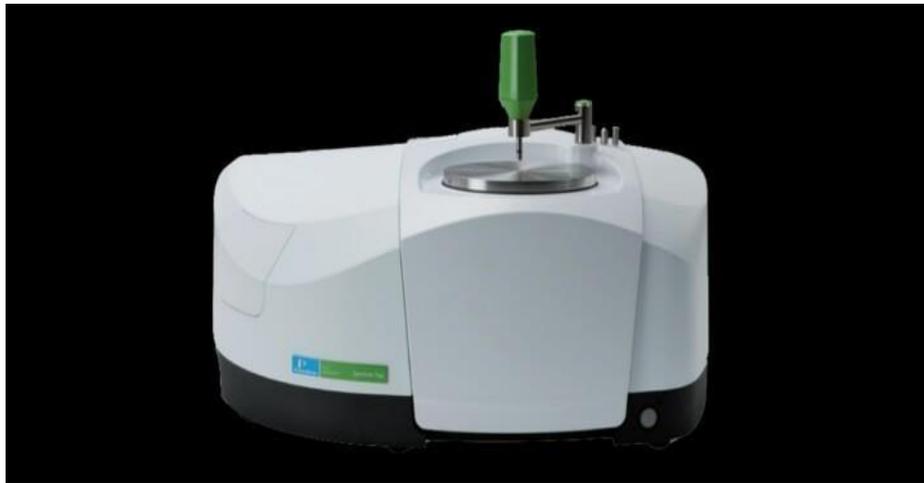


Figure II-13 : L'appareil de la spectroscopie IR type FTIR.

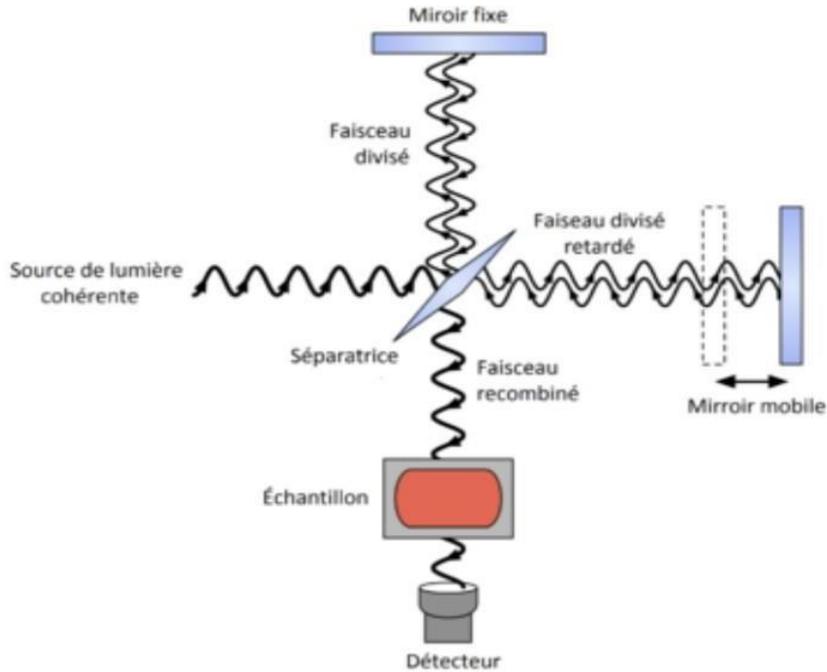


Figure II-14 : Un schéma de principe d'une spectroscopie IR [15].

II.3.3.2. La spectroscopie UV :

L'absorption optique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge [9]. L'énergie de la plus petite

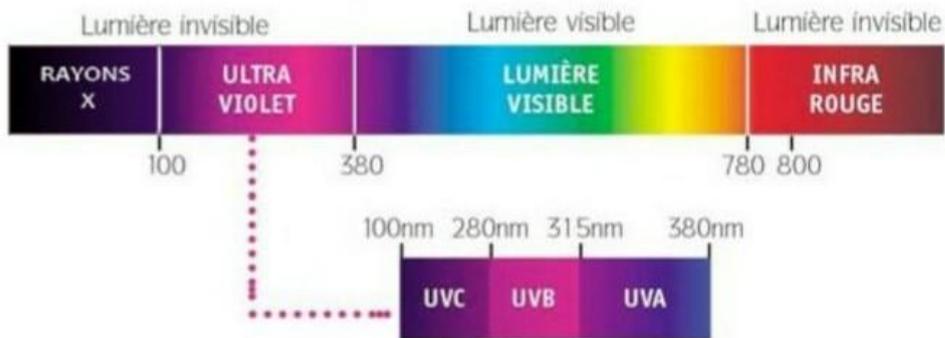


Figure II-15 : Schéma pour la spectroscopie UV.

longueur d'onde que le verre transmet correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour de plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus importante et on aura absorption par transition entre ces deux bandes donc le verre n'est alors plus transparent [16].

➤ Principe de la spectroscopie UV :

Les spectromètres UV-visible comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre. Les spectres sont enregistrés en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer UV-VIS-NIR. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab (Perkin-Elmer), permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 200 nm (ultraviolet) jusqu'à 3200 nm (proche infrarouge). L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres.



Figure II-16: L'appareil de type Perkin-Elmer pour la spectroscopie UV.

❖ Luminescence :

➤ Qu'est-ce que la luminescence

Toutes les molécules sont composées d'atomes. Le noyau de l'atome est entouré d'électrons qui ont un niveau d'énergie qui leur est propre. Ces électrons peuvent être excités à un niveau d'énergie supérieure.

L'électron peut revenir à son état d'énergie de base :

- Soit par émission de chaleur.
- Soit par émission de lumière.

➤ Principe de la luminescence

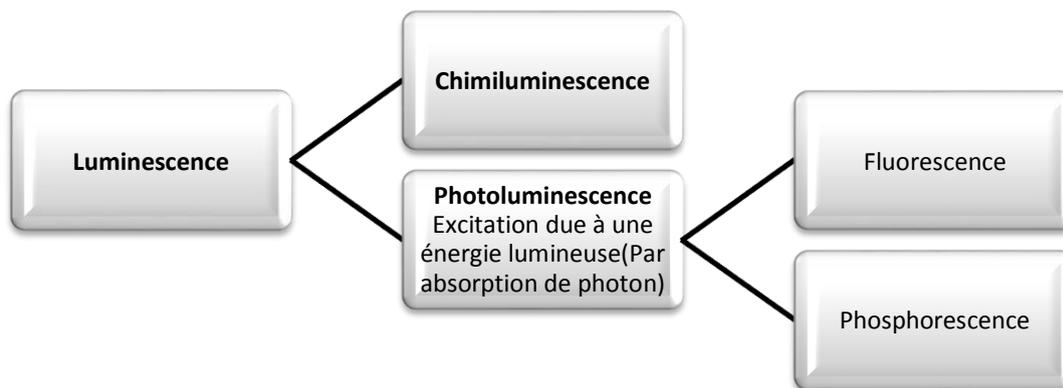
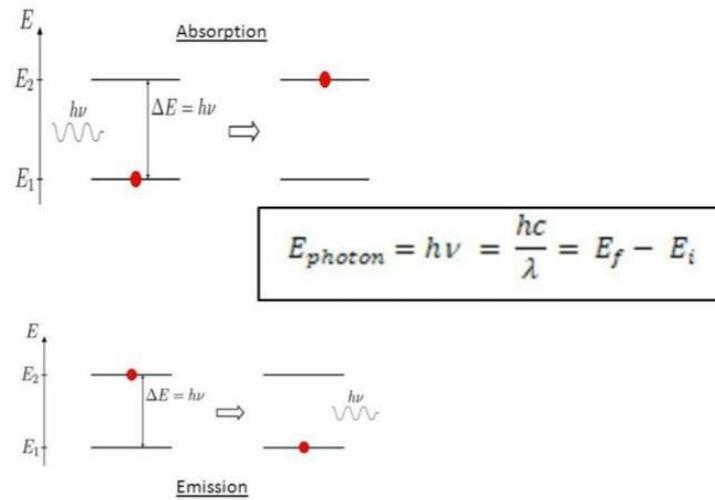


Figure II-17: Schéma présentée le principe de luminescence [17].

Dans notre travail, nous parlerons de la fluorescence :

❖ **Fluorescence :**

Une molécule fluorescence possède la propriété d'absorber un rayonnement lumineux incident (excitation) et de restituer rapidement, l'énergie absorbée sous forme d'émission de lumière (fluorescence). Dans le domaine du visible ou proche UV. Elles émettent à une longueur d'onde supérieure à celle du faisceau incident.

➤ **Principe de la fluorescence :**

Lorsque la molécule se trouve dans un état excité suite à l'absorption d'un photon, elle retourne au plus bas niveau d'énergie de l'état excité par relaxation. La durée de vie de ces relaxations vibrationnelles non radiatives est de l'ordre de 10^{-12} secondes.

La molécule revient ensuite dans l'état fondamental soit par conversion interne ou externe, soit par émission de lumière.

Cette émission lorsqu'elle lieu s'appelle la fluorescence. Dans le cas de la fluorescence, la multiplicité de spin est conservée.

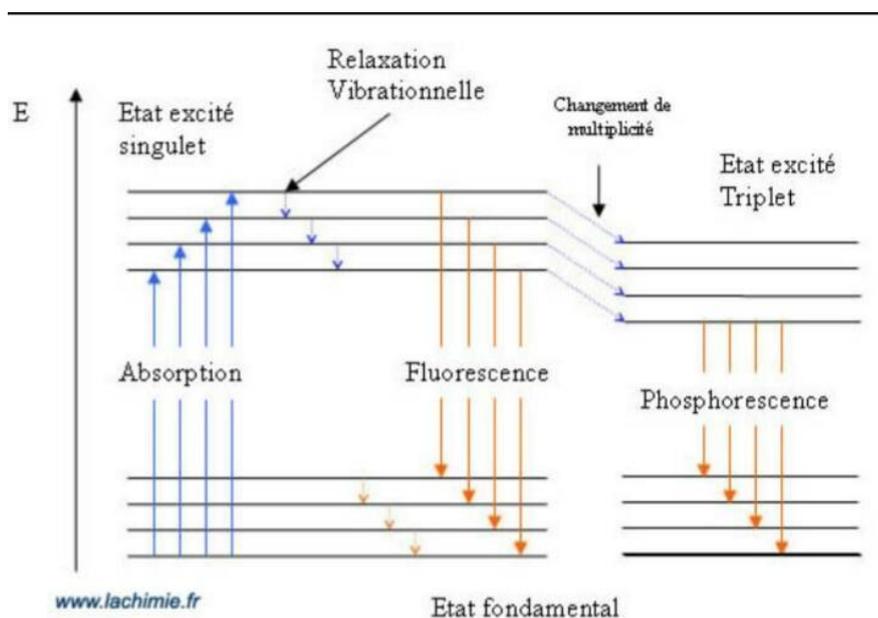


Figure II-18 : Diagramme énergétique présentant le phénomène de fluorescence.

I-Bibliographie :

- [1] B. Dubois, thèse de l'université de Bordeu I, (1984).
- [2] S. Bouslit, Mémoire de l'université de Biskra, (2012-2013).
- [3] Mr Belkhir TIOUA, Thèse de doctorat « Amplification Optique dans les verres dopés par Er^{3+} et Co-dopage (Er^{3+} , Yb^{3+}) dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ » Université de Biskra, (2019).
- [4] M. Vangheluwe, Thèse Doctorat, Université Laval, 2016
- [5] John A. Dean, The Analytical Chemistry Handbook, New York, McGraw-Hill, 1995, p.151-155.
- [6] R. LAKHDARI, M « Elaboration et caractérisation des nouveaux matériaux vitreux transparents dans l'infrarouge » Université de Biskra, (2008).
- [7] M. MAKHLOUFI Rachid, Thèse de Doctorat « Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxysulfure d'antimoine » Université de Biskra, (2017).
- [8] Douglas A.Skoog, F.James Holler et Timothy A. Nieman, Principles of instrumental analysis, Philadelphia Orlando, «Saunders golden sunbrust series » , 1998, p.905.
- [9] Sana MIHI, Thèse Doctorat « Etude et fabrication de nouveaux amplificateurs optiques opérant dans le proche infrarouge basé sur les verres Sb_2O_3 » Université de Biskra, (2019).
- [10] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/polissage-du-verre>.
- [11] Revue « verre », vol.15, n°1, février 2009.
- [12] R. Sosa F, M. Flores H, R. Rodriguez T, and A. Muñoz F, Revista Mexicana de fisica 49 (6), (2003) 519-524.
- [13] P. Manasa, C. K. Jayasankar, Optical Materials 62 (2016) 139-145.
- [14] <https://images.app.goo.gl/Bb7AS4ydwGVNQshq7>.
- [15] <https://images.app.goo.gl/sZZke4mx3MzbTKJ68>.
- [16] 1-J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [17] Université libre de Bruxelles- Faculté de médecine.

Chapitre III

Résultats

Et

Interprétations

III.1. Introduction :

Le travail de ce mémoire consiste à étudier l'effet mixte-alkalin dans les verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-0.15\text{Pr}^{3+}$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-0.15\text{Pr}^{3+}$.

1- Il s'agit de mesurer par DSC les caractéristiques thermiques des verres surtout la variation de la température de transition vitreuse T_g des verres en fonction de la variation du taux d'alkalin-mixte.

2- Mesurer les spectres de luminescence de ces verres : Soit les spectres d'excitation et les spectres d'émission du Pr^{3+} et la durée de vie de la transition radiative $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de l'émission à 612 nm et voir si il y a l'effet alcalin mixte.

3- Voir aussi cet effet sur le couleur du verre laser obtenu en traçant le diagramme des couleurs CIE.

III.2. Propriétés physiques mesurées des verres :

III.2.1. Système $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ ($x\text{K}_2\text{O}$) :

A. Evolution de la température de transition vitreuse T_g :

➤ Mesure de la DSC :

Une illustration des courbes de DSC des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ est représentée sur la figure III.1 Les variations de T_g en fonction des oxydes alcalins Na_2O ou K_2O substituant Li_2O sont regroupées sur le tableau III.1

Tableau III.1 : Températures de transitions vitreuses des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ et $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$.

Teneur d'oxyde alcalin (%)	T_g (°C)	T_g (°C)
	$60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$	$60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$
0	290.58	290.58
5	-	284.06
10	278.5	282.04
15	285.8	287.00
20	294.18	288.50

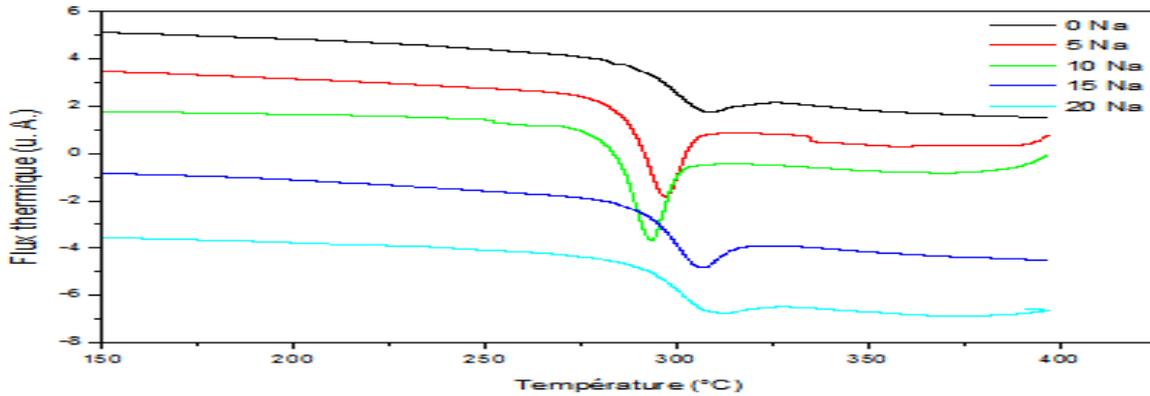


Figure III.1 : Courbes de DSC des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xNa}_2\text{O}$.

On remarque que l'augmentation de la teneur de l'oxyde alcalin (M_2O M=Na ou K au dépend de Li) fait diminuer T_g . La température de transition vitreuse présente un minimum pour une teneur de (10% pour les deux oxydes alcalins Na_2O et K_2O) lorsque on fait la substitution de l'oxyde Li_2O par l'oxyde M_2O (M : Na ou K). Cette observation est bien visible sur la figure III.2 pour le cas des verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$. Lorsque le rayon ionique de l'élément alcalin augmente, le champ de force devient plus petit, ainsi les liaisons Li-O dans le réseau de verre sont plus fortes que les liaisons (Na-O et K-O) et alors T_g sera diminué [1], mais à partir de ($x > 10$) on remarque que la température de transition vitreuse augmente ce qui est attribué probablement à l'effet d'alcalin mixte (MAE).

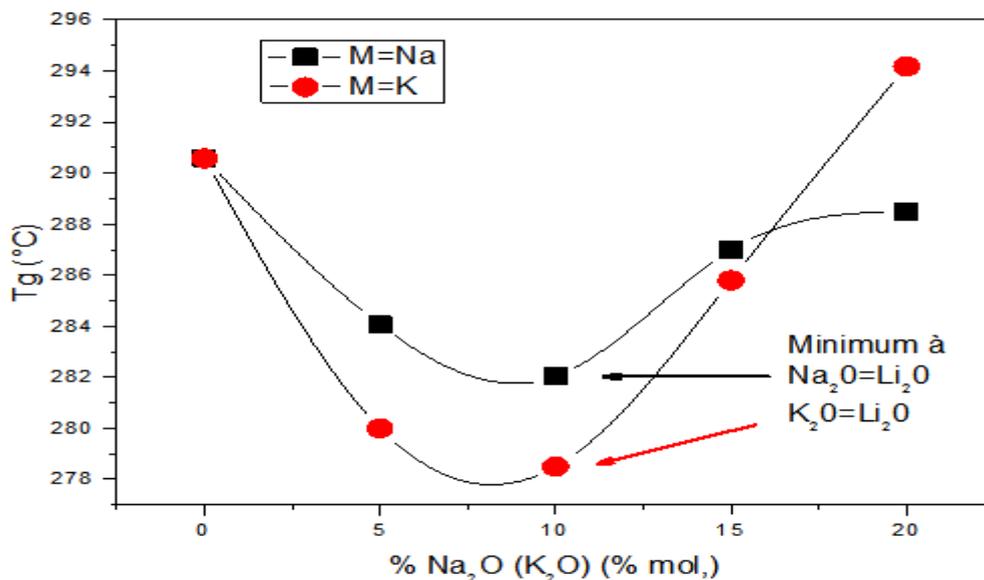


Figure III.2 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la teneur en M_2O dans les verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-x) Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$.

B. La densité et le volume molaire :

Les résultats de mesure de la densité et le calcul du volume molaire obtenus sont regroupés dans le tableau III.2 et illustrés sur la figure III.3.a pour la densité, et la figure III.3.b pour le volume molaire V_m (sachant que le volume molaire est calculé par la règle : $V_m = M/d$ ou M représente la masse molaire du verre et d sa densité).

Teneur en oxyde alcalin (%)	60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ -(20-x) Li ₂ O-xNa ₂ O		60Sb ₂ O ₃ -20MoO ₃ -(20-x) Li ₂ O-xK ₂ O	
	ρ (gcm ⁻³)	V_m (cm ³)	ρ (gcm ⁻³)	V_m (cm ³)
0	4,40	47.65	4,,4	48.54
5	4,44	47.21	4,,4	47.41
10	4,,9	46.40	4,,7	46.30
15	4,,4	46.39	4,44	44.98
20	4,40	45.95	4,,4	44.68

Tableau III.2. Densité et volume molaire des verres 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x)Li₂O-xM₂O avec le teneur (x%) en M₂O.

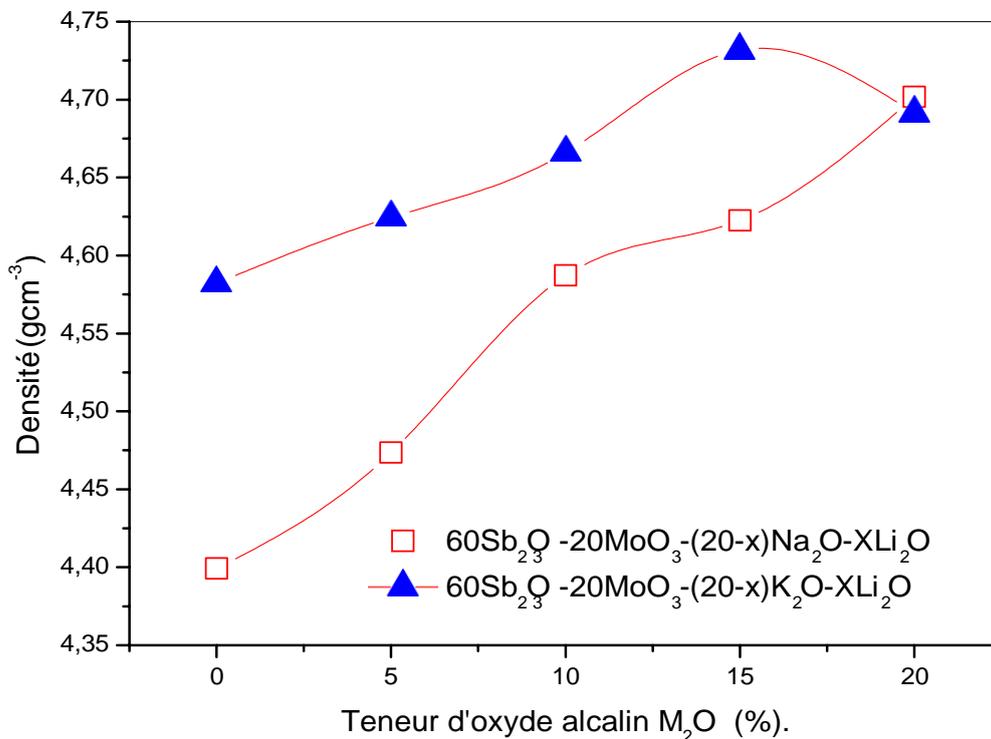


Figure III.3.a : Evolution de densité de matrice 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x)Li₂O-xM₂O avec le teneur (x%) en M₂O.

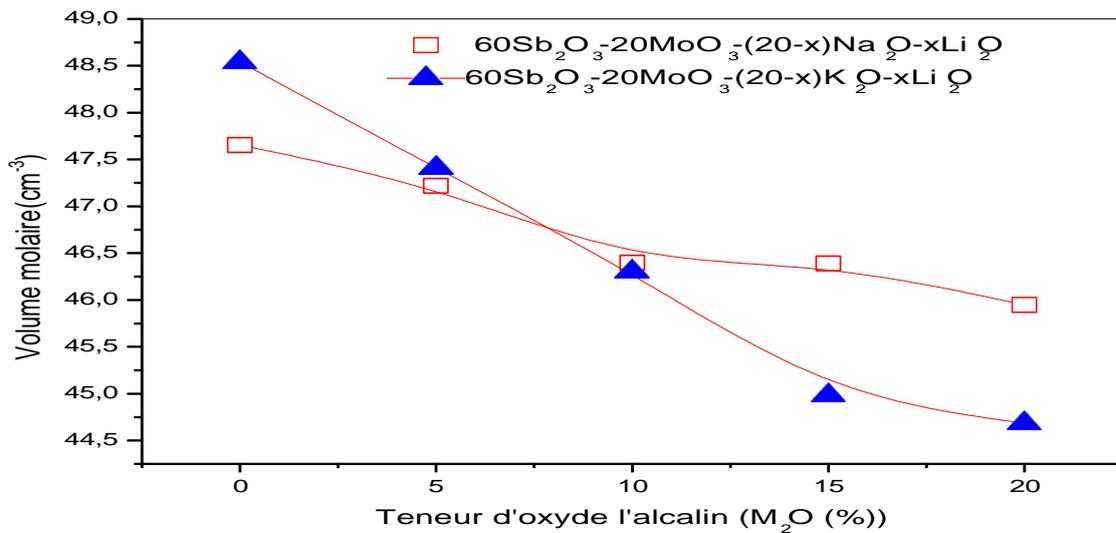


Figure III.3.b : Variation du volume molaire avec le teneur d'oxyde alcalin M₂O(%).

On remarque que dans le système $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-}x\text{)Li}_2\text{O-xNa}_2\text{O}$, une légère augmentation de densité avec l'ajout d'un deuxième oxyde alcalin (Na_2O) n'indique aucun changement significatif dans la topologie du réseau de verre dans le teste système. Remplacement des atomes légers (Li) par des atomes plus lourds (Na). Mais pour le système $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-}x\text{)Li}_2\text{O-xK}_2\text{O}$ on note que la densité diminue en fonction de la teneur en (K_2O) et on atteint le minimum ($x=15$), le nombre d'atomes Li diminue. Comme les atomes K sont plus lourds que Li, la densité devrait augmenter, mais la densité diminue probablement en raison de l'effet alcalin mixte.

III.3. Mesures de luminescence :

III.3.1. Spectre d'excitation :

Les essais de chercher la meilleure longueur d'onde d'excitation du niveau $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$ (612nm) a été obtenu et montrés sur la figure III.4 Selon le diagramme du processus d'excitation et d'émission des ions de praséodyme montré sur la figure III.5 , la longueur d'onde d'excitation utilisée pour l'émission correspondre à la transition $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_2$ à 449 nm.

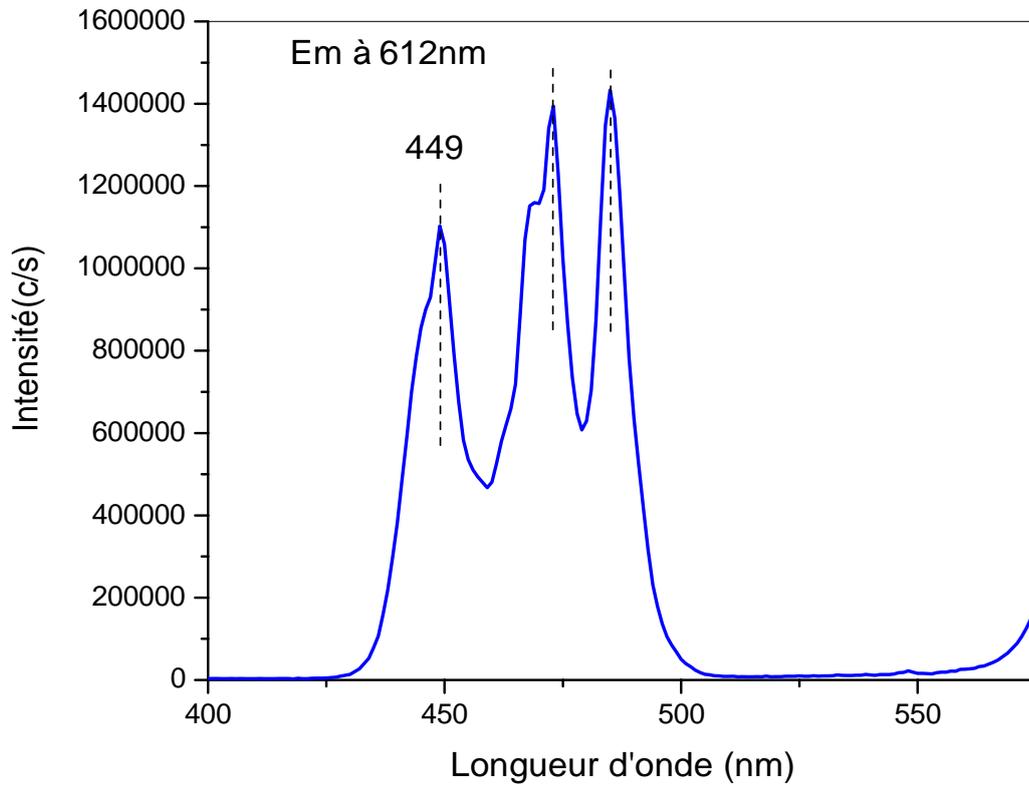


Figure III.4. Spectre d'excitation du verre Li20K0 dopé Pr^{3+} pour une émission à 614nm.

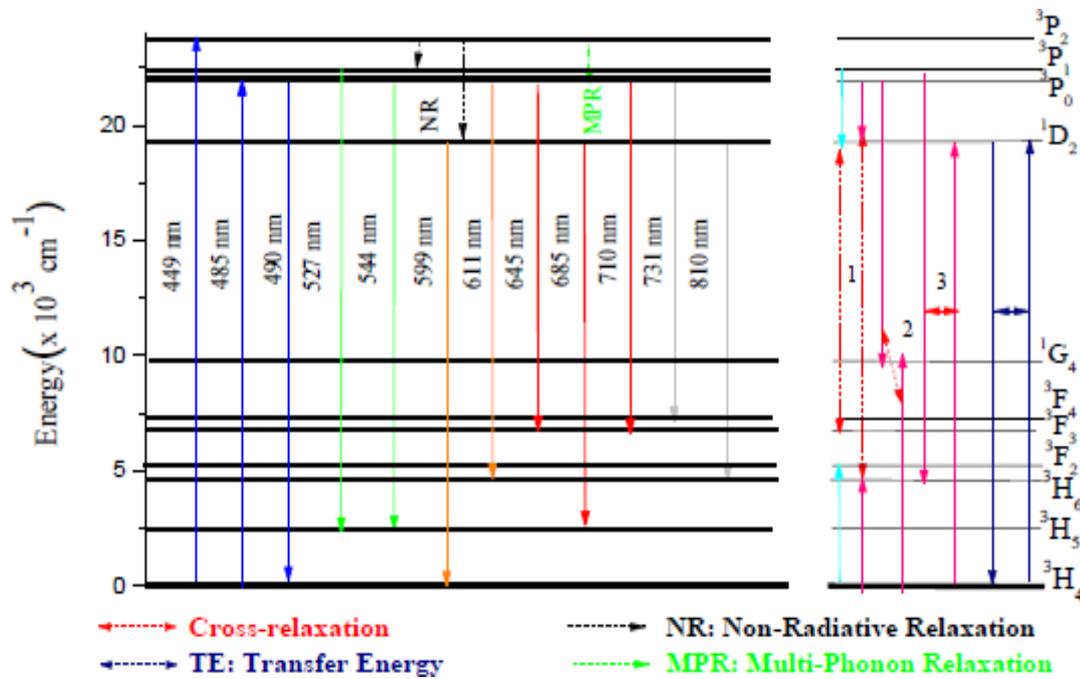


Figure III.5. Diagramme d'énergie d'émission du praséodyme dans les verres SLW [2].

III.3.2. Spectres émission :

Les spectres d'émission des deux séries de verres sont illustrés dans les figures III.6 et III.7.

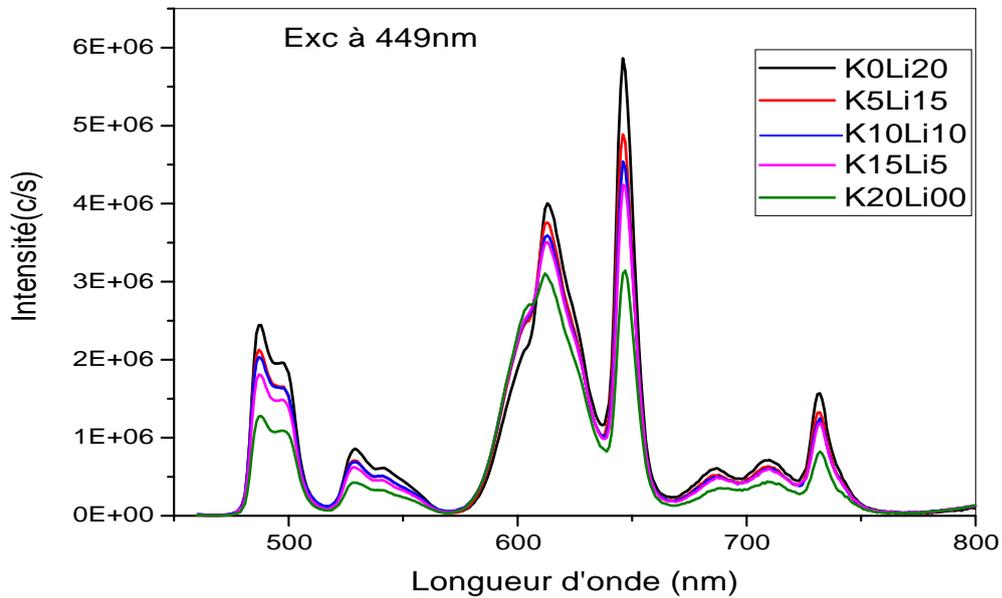


Figure III.6. Spectre d'émission des verres $(20-x)\text{Li}-x\text{K}$ dopé Pr^{3+} pour une excitation à 449nm.

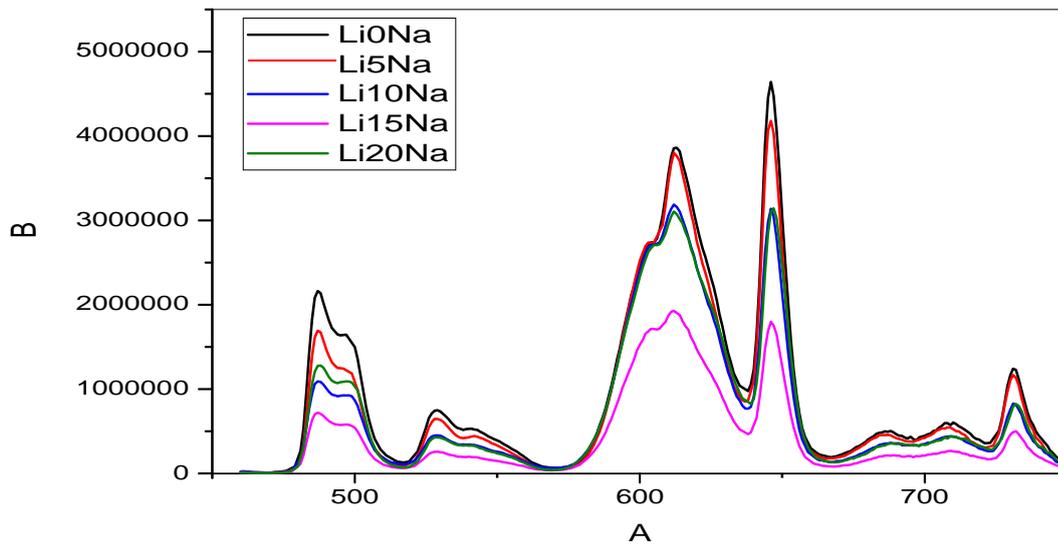


Figure III.7. Spectre d'émission des verres $(20-x)\text{Li}-x\text{K}$ dopé Pr^{3+} pour une excitation à 449nm.

Dans les spectres d'émission on voit clairement que la variation du taux de Na₂O ou K₂O influe sur l'intensité des bandes d'émission obtenus. La substitution de Li₂O par Na₂O ou K₂O diminue linéairement l'intensité des bandes d'émission.

III.3.3. Couleur du laser et chromaticité :

D'après les données de chromaticité des verres étudiés, les coordonnées de la couleur du laser obtenues sont rassemblées dans le tableau III.3 Les couleurs obtenues sont illustrés dans les figures III.8 et III.9.

Verre	X	Y
Li/0K	0.5163	0.3884
Li/5K	0.5299	0.3835
Li/10K	0.5258	0.3871
Li/15K	0.5366	0.3838
Li/0Na	0.5277	0.3875
Li/5Na	0.5463	0.3835
Li/10Na	0.5463	0.3835
Li/15Na	0.5587	0.3803
Li/20Na	0.5557	0.3794

Tableau III.3.Coordonnées de chromaticité des verres étudiés.

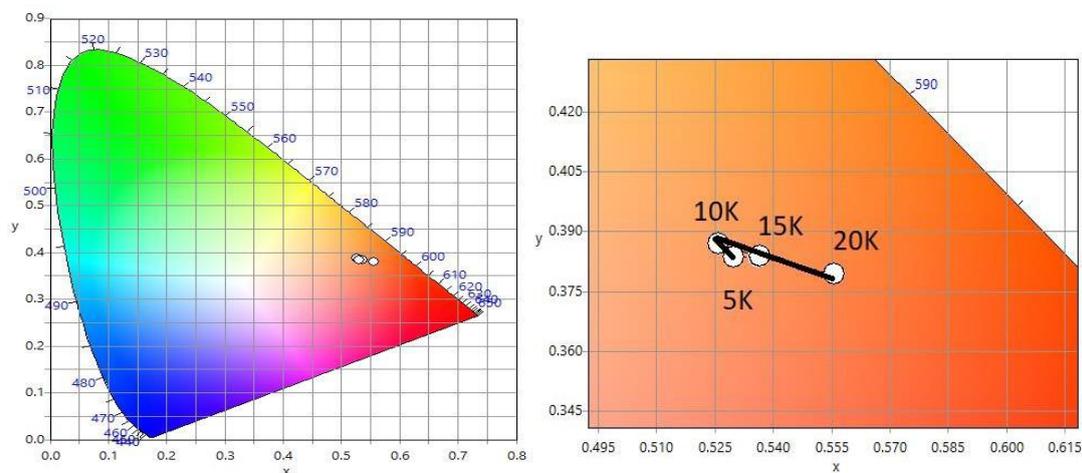


Figure III.8.Couleur du laser dans la série de verres 60Sb₂O₃-20MoO₃-(20-x)Li₂O-xK₂O.

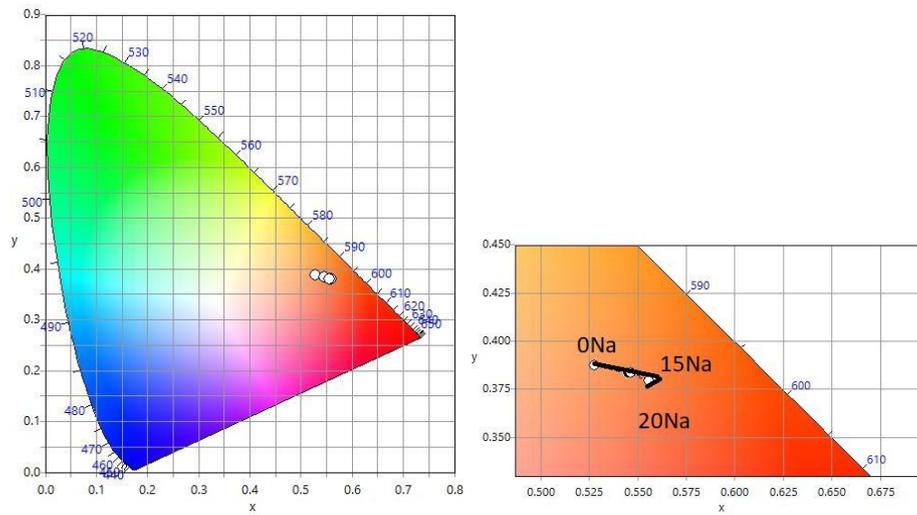


Figure III.9. Couleur du laser dans la série de verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-}(20\text{-}x)\text{Li}_2\text{O-xNa}_2\text{O}$.

La couleur du laser obtenu est située dans la région orange et dans les deux séries de verres lorsqu'on substitue le Li_2O par Na_2O ou K_2O la couleur du verre glisse vers la zone rouge jusqu'à 15% mol. De Na_2O ou K_2O puis elle remonte vers l'orange. Ce résultat laisse prétendre qu'il est dû à l'effet alcalin mixte.

III.3.4. Déclin de fluorescence :

Les déclin fluorescence ont été mesurées pour la l'émission la plus intense à 612nm qui correspond à la transition $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$. Ils sont enregistrés en utilisant le fluorimètre Fluor max 4 pour une excitation à 449 nm.

Un exemple de calcul est montré sur la figure (10). Les fit sont calculés avec un facteur de corrélation $R=0.9998$ et une erreur de la durée de vie à $2.33 \cdot 10^{-4}$ ms. Ce qui montre que le fit est parfaitement exponentiel de premier ordre.

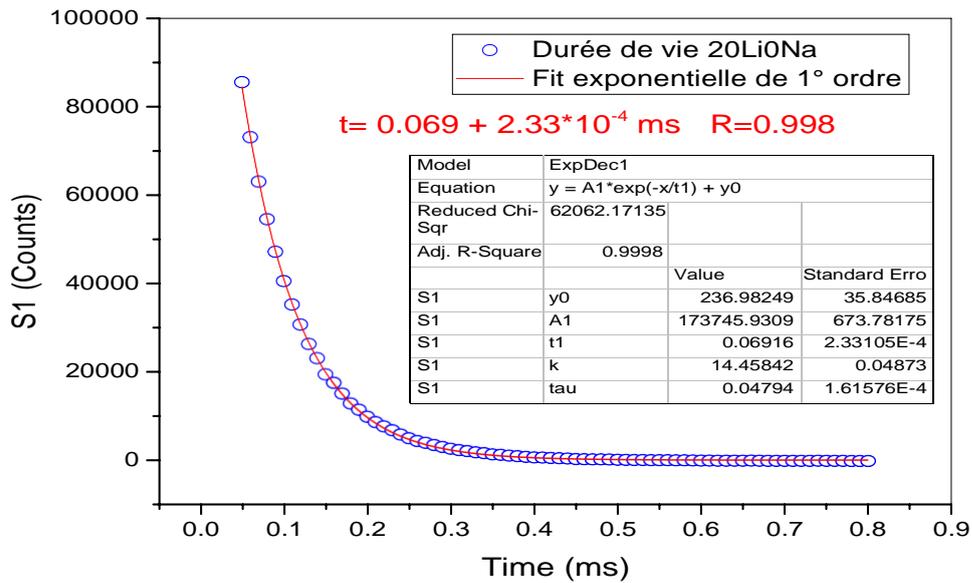


Figure III.10. Déclin de fluorescence et calcul de la durée de vie du verre 0Li₂/0Na.

Les courbes de déclin de fluorescence des deux séries de verres sont montrées dans les figures (11) et (12) suivantes. On remarque le fit exponentiel des courbes montre qu'elles sont parfaitement exponentielles du premier ordre. Les durées de vie sont extraites des calculs de fit en utilisant Origin.

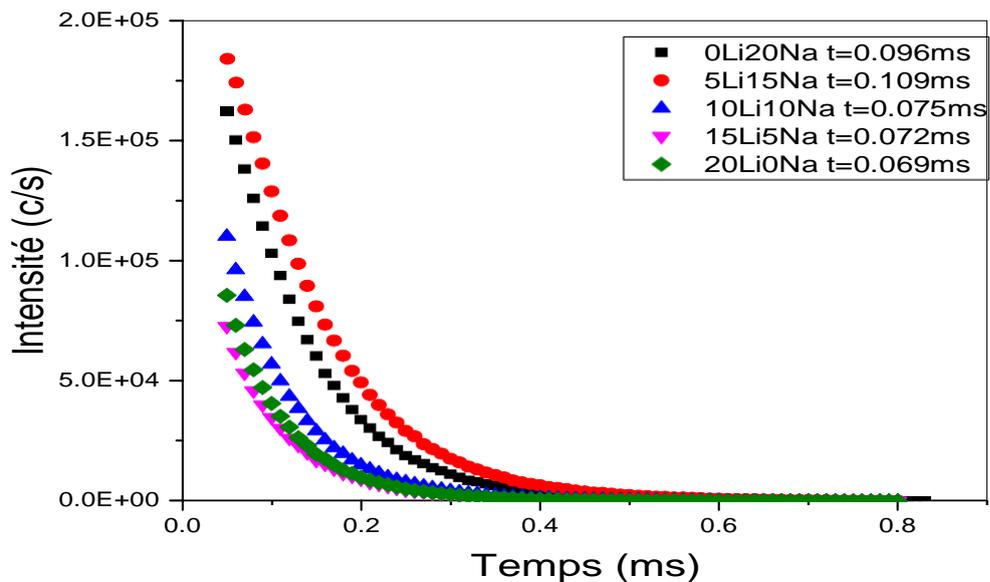


Figure III.11. Déclin de fluorescence des verres Li/Na.

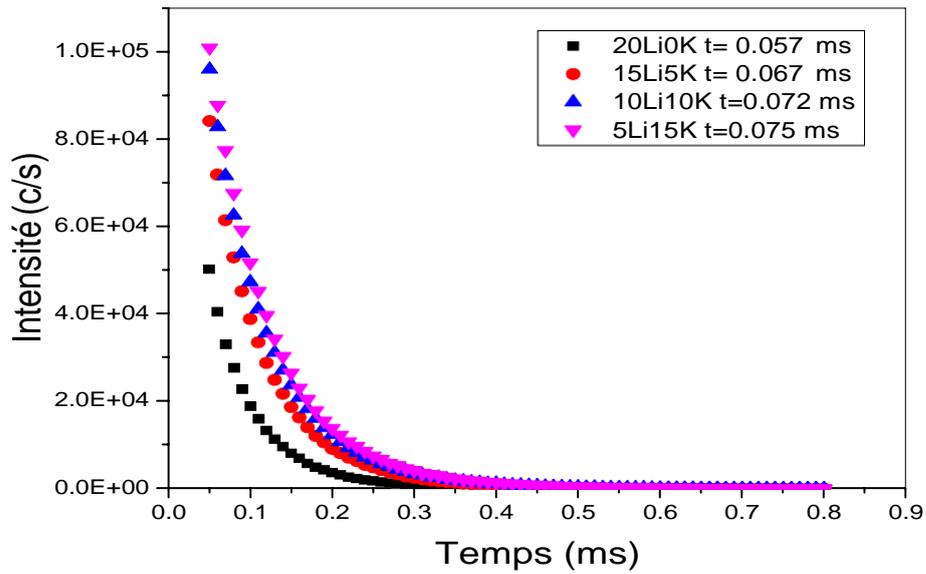


Figure III.12. Déclin de fluorescence des verres Li/K

On remarque sur les courbes de la durée de vie de l'émission à 612 nm illustrées dans les figures III.13 et III.14 qui correspondent à la transition ${}^3P_0-{}^3H_6$ (la plus intense) diminue linéairement lorsque la concentration de Li_2O diminue en faveur de la concentration de Na_2O ou K_2O . Il n'y a pas d'effet alcalin mixte, mais dans la série de verre Li-Na, on voit que l'évolution de la durée de vie prend un maximum à Li=5 et Na=15 (% mol), donc on ne peut pas affirmer s'il s'agit de l'effet alcalin mixte.

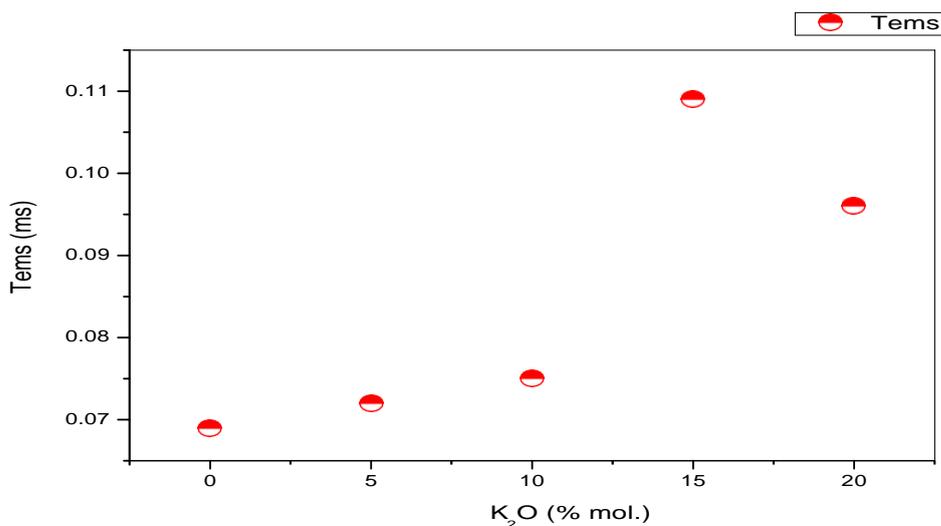


Figure III.13. Variation de durée de vie en fonction de Na_2O dans les verres Li/Na.

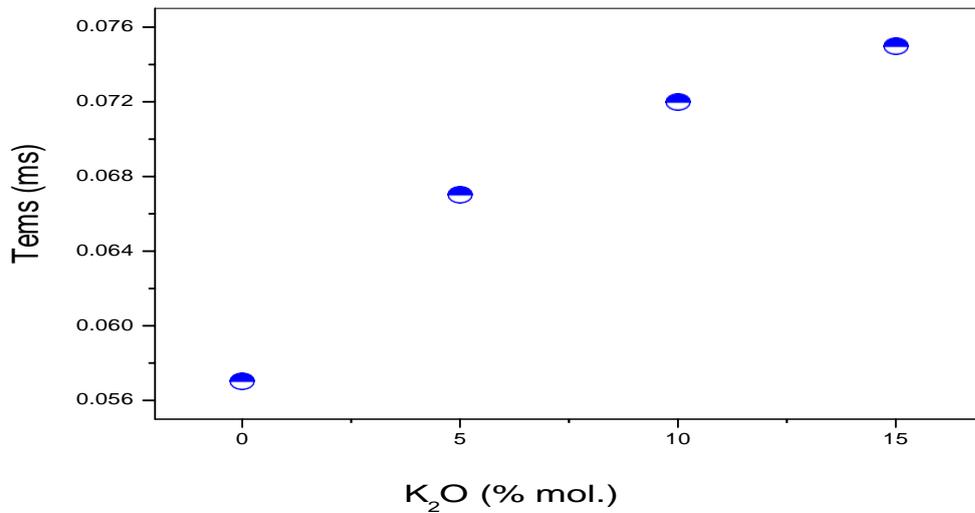


Figure III.14. Variation de durée de vie en fonction de K₂O dans les verres Li/K.

III.4. Emission en Up-Conversion :

Les courbes de l'émission en Up-conversion ont été réalisées pour une excitation à 900 nm. Cette longueur d'onde a été choisie lorsqu'on a fait le premier essai d'obtenir une émission en Up-conversion à 612nm. On a mesuré la courbe d'excitation pour cette émission mais en faisant le balayage de la longueur d'onde d'excitation dans l'intervalle [800-1000nm] et on a obtenu la courbe de la figure III.15.

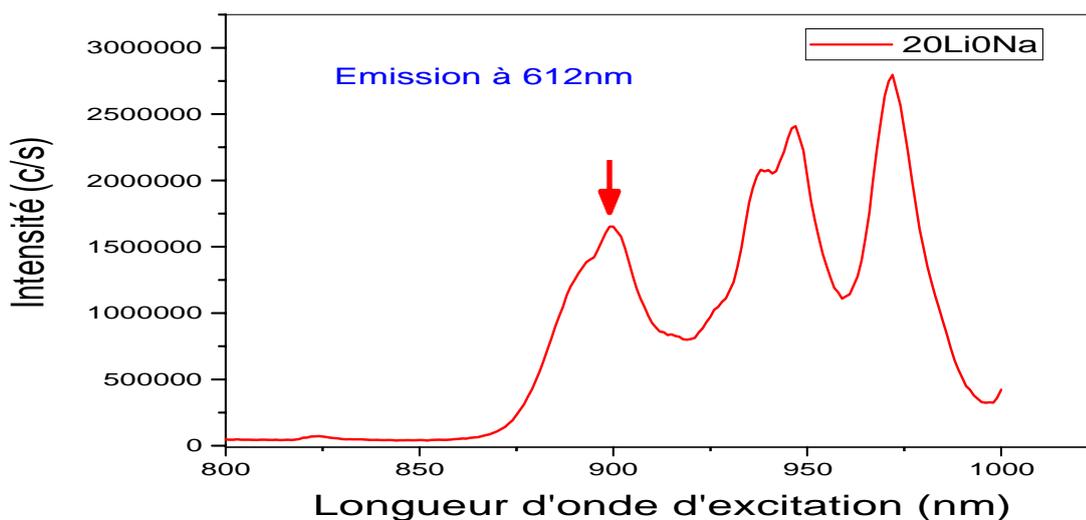


Figure III.15. Courbe d'excitation pour l'émission à 612 nm dans l'intervalle [800-1000nm].

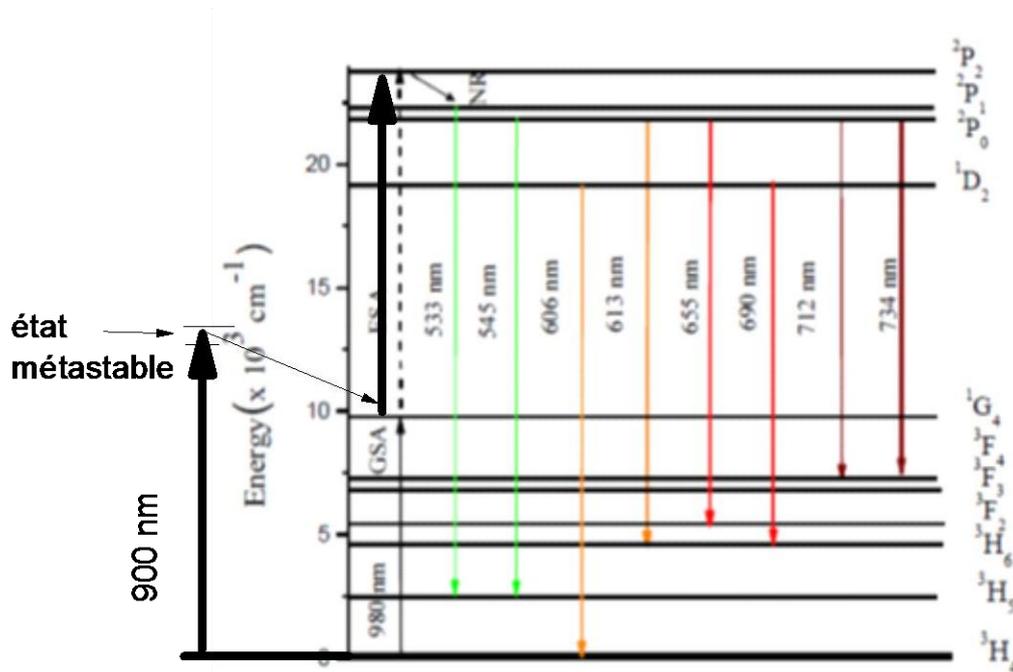


Figure III.16. Processus d'Up-Conversion dans les verres étudiés.

Les bandes d'émission sont obtenues à 900, 940, 950 et 970 nm. Cette dernière est la plus intense. Les meilleurs résultats de l'émission en Up-Conversion ont été obtenus pour la longueur d'onde d'excitation à 900 nm. Le processus de l'émission en Up-Conversion est montré dans la figure III.17.

Les émissions obtenues sont très intenses et leurs intensités augmentent linéairement lorsque le taux de Na_2O ou K_2O augmente en substituant Li_2O contrairement pour les courbes d'émission en down conversion. Pour les verres de la série Li/K un minimum de l'intensité est observé lorsque le taux de Li_2O et K_2O est atteint. Cela est dû à l'effet alcalin mixte. Contrairement aux verres contenant Na_2O , la tendance générale de l'évolution des intensités est linéaire.

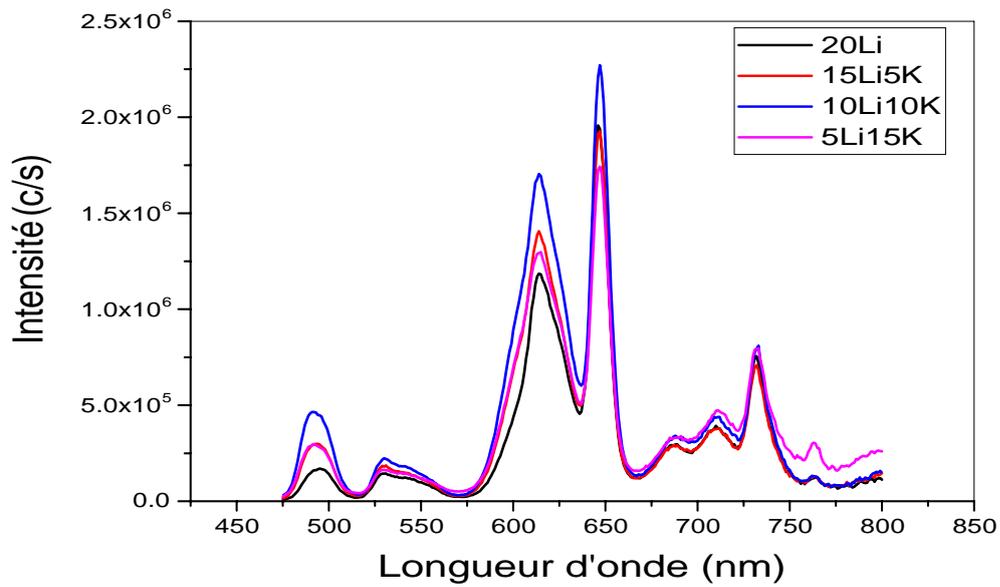


Figure III.17. Courbes d'émission en Up-Conversion des verres de la série Li/K

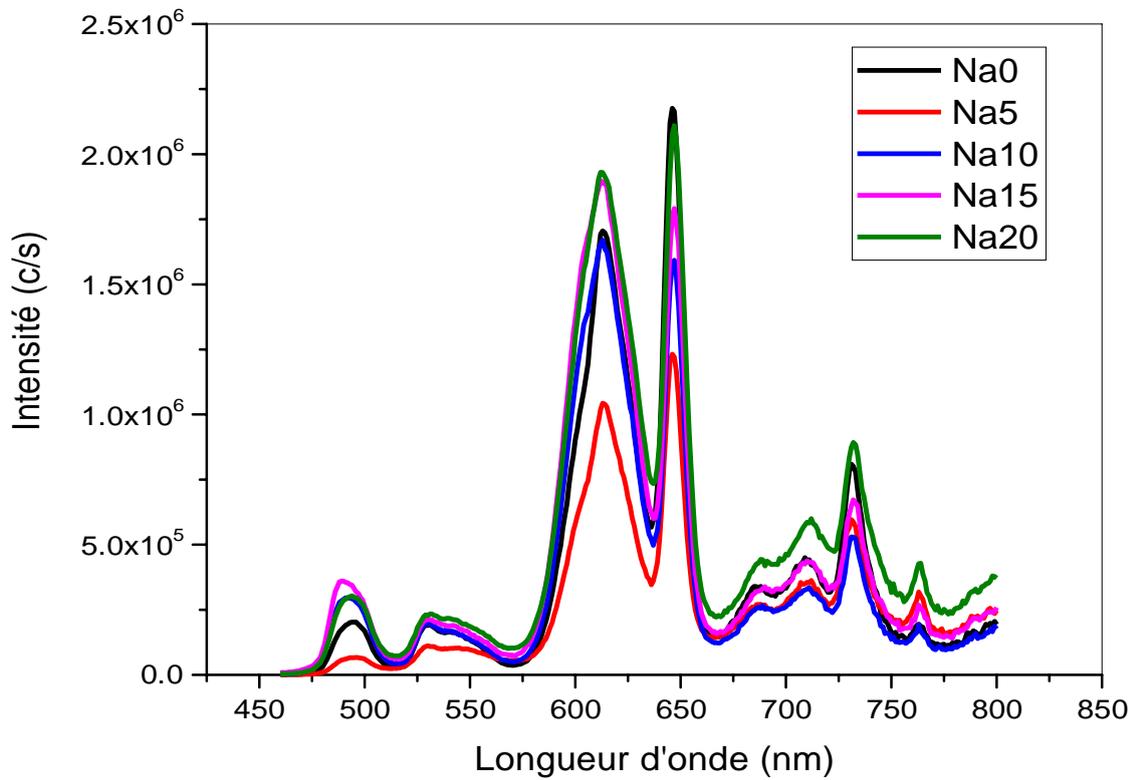


Figure III.18. Courbes d'émission en Up-Conversion des verres de la série Li/Na.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Des verres dans la composition $[60\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{MoO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{M}_2\text{O}]$ dopés avec 0.15% en Pr^{3+} , ont été élaborés dans le but d'étudier l'effet des alcalins mixtes sur les différentes propriétés mesurés et surtout voir cet effet sur les mesures de luminescence et la durée de vie de l'émission de Pr^{3+} à 612 nm.

Il a été conclu que l'introduction des métaux alcalins a beaucoup plus une grande influence sur les propriétés thermiques T_g . L'introduction de tels ions alcalins modifie le réseau et les propriétés du verre. Il est à noter que la température de transition vitreuse (T_g) change de manière non linéaire avec la teneur en oxyde alcalins lorsque la substitution de l'oxyde le plus léger par l'oxyde lourd atteint la valeur minimal (Li pour Na pour la première série, et Li pour K pour la deuxième série).

La densité et le volume molaire varient presque linéairement avec la teneur d'oxyde alcalin dans les deux matrices vitreuse étudié.

Les mesures de luminescence ont démontrés que ces verres donnent des intensités d'émission très intense dans la région du visibles avec des durés de vie du niveau de transition $3P_0-3H_6$ (612nm) allant de 0.057 à 0.075 ms de la série de verre contenant (Li/K) et de 0.069 à 0.102 ms pour la série de verre contenant (Li/Na). La couleur du laser obtenu est située dans la région orange et dans les deux séries de verre lorsqu'on substitue le Li_2O par Na_2O ou K_2O la couleur du verre glisse vers la zone rouge jusqu'à 15% mol. De Na_2O ou K_2O puis elle remonte vers l'orange. Ce résultat laisse prétendre qu'il est dû à l'effet alcalin mixte.

L'émission en Up-Conversion a été successivement obtenue dans les deux séries de verre pour une excitation à 900°C .

III-Bibliographie

[1] H.Desirena, A.Schulzgen, S.Sabet, G.Ramos-Ortiz, E.de la Rosa Elsevier.Optical Matériels 31(2009)784-789.

[2] Sana MIHI, Thèse Doctorat « Etude et fabrication de nouveaux amplificateurs optiques opérant dans le proche infrarouge basé sur les verres Sb_2O_3 » Université de Biskra, (2019)

Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des verres dans les compositions $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-}x\text{)Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$ avec $\{M : \text{Na}, \text{K}\}$ dans les deux séries dopé par 0.15% de praséodyme (Pr^{3+}), pour étudier l'effet de la teneur des oxydes alcalin sur les propriétés physique, et les propriétés de luminescence dans ces verres.

Les résultats obtenus à l'étude des propriétés précédents des verres préparé en fonction de la teneur d'oxyde alcalin (M_2O), ont montrés que l'effet alcalin mixte est présent dans l'émission laser en Up-Conversion et dans la couleur du laser obtenu dans l'orange et glissant vers le rouge.

Mots clé : praséodyme (Pr^{3+})- oxydes alcalin- d'oxyde alcalin (M_2O)- alcalin mixte- l'émission laser.

Abstract

In this work we prepared glasses in the compositions $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-}x\text{) Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$ with $\{M : \text{Na}, \text{K}\}$ in both series doped with 0.15% praseodymium (Pr^{3+}), to study the effect of the content of alkaline oxides on the physical properties, and the luminescence properties in these glasses.

The results obtained from the study of the previous properties of glasses prepared as a function of the alkaline oxide (M_2O) content, showed that the mixed alkaline effect is present in the laser emission in Up-Conversion and in the color of the laser obtained in orange and sliding towards red.

Keywords : praseodymium (Pr^{3+})- alkaline oxides- alkaline oxide (M_2O)- mixed alkaline- laser emission.

المخلص :

في هذا العمل قمنا بإعداد زجاج في التراكيب $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{MoO}_3\text{-(}20\text{-}x\text{) Li}_2\text{O-xM}_2\text{O}$ مع $M = \text{Na}, \text{K}$ في كلتي السلسلتين مطعمتا بنسبة 0.15 % براسيوديوميوم (Pr^{3+}) لدراسة التأثير لمحتوى الاكاسيد القلوية على الخواص الفيزيائية وخصائص المعان في هذه الزجاجيات. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة الخصائص السابقة للزجاج المحضر كدالة لمحتوى الاكسيد القلوي (M_2O) أن التأثير القلوي المختلط موجود في انبعاث الليزر Up-conversion وفي لون الليزر باللون البرتقالي وينزلق نحو اللون الأحمر.

الكلمات المفتاحية : الأكاسيد القلوية، تطعيم البراسيوديوم (Pr^{3+})، انبعاث الليزر.