



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Physique de la Matière Condensée

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Slatnia Randa et Ouamane Imane

Le : 25-9-2020

Dopage des verres à base d'oxyde par des ions terres rares pour application optique

Jury :

M ^{me}	Ben Yahia Nawel	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Présidente
M ^{me}	Hamzaoui Majda	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
M	Baazouzi Mourad	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Remerciement

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Tout d'abord merci pour le grand **DIEU** qui m'a donné le courage et volonté pour ce travail soit achevé.

Je voudrais adresser toute ma gratitude à mon encadreur de ce mémoire, **Mme HAMZAOUI MAJDA** pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je désire aussi remercier les professeurs de laboratoire de photonique et nanomatériaux multifonctionnels de l'université de Biskra, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

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

Mme.BEN YAHIA NAWAL, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire. Et **M.BAAZOUZI MOURAD** qu'il a manifesté a mon travail en acceptant d'être examinateur.

Un grand merci à mon adorable tante et à mon professeur aussi **Mme. GUERGUEB SAIDA** pour sa confiance et son support inestimable.

MERCI

Dédicaces

A....

A mes chers parents **ABD EL-KARIM** et **GUERGUEB NATIDJA**.

Aucune dédicace, aucun mot ne pourrait exprimer à leur juste valeur la gratitude et l'amour que je vous porte.

Je mets entre vos mains, le fruit de longues années d'études, de longs mois de distance de votre amour de votre tendresse, de longs jours d'apprentissage.

A mes chers frères **MOHAMED LAMINE** et **ADAM**.

A mes chères sœurs **LINA, SIRINE CHAIMA**.

A toute ma famille.

A mes meilleures amies **HASNA** et **NASSIMA**.

A mon binôme **IMANE** et mes collègues.

A L'ALGERIE.

« **RANDA** »

Dédicaces

Je dédié mon travail à :

Mon père et ma mère.

Mes frères et sœurs...

Toute ma famille...

Mon amie **RANDA**.

« **IMANE** »

Liste des figures

Chapitre 01 Généralités sur les verres

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure 1	Verre mono composant.	6
Figure 2	Structure d'un cristal.	7
Figure 3	Variation thermique du volume spécifique V (H) en fonction de la température T; définition des températures caractéristiques.	9
Figure 4	Verre multi composants.	11
Figure 5	Trioxyle d'antimoine.	15
Figure 6	les structures de (a) α -Sb ₂ O ₃ , sénarmontite [22], (b) β -Sb ₂ O ₃ , valentinite [23] et (c) α -Sb ₂ O ₄ , cervantite les atomes les plus sombres sont de l'antimoine, les hachures distinguant les atomes Sb ⁵⁺ de Sb ³⁺ dans la structure Sb ₂ O ₄ .	17
Figure 7	Elément chimique antimoine.	18

Chapitre 02 Synthèse des Verres et techniques expérimentales de caractérisation

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure 1	Photographie des échantillons du système SNZ.	26
Figure 2	Résumé de synthèse de verre.	27
Figure 3	L'appareillage utilisé pour mesurer la masse volumique.	28

Chapitre 03 Propriétés spectroscopiques des ions terres rares

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure 1	Position des lanthanides dans le tableau périodique.	34
Figure 2	Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin – orbite.	38
Figure 3	Schéma des termes correctifs de l'Hamiltonie.	39
Figure 4	Les principaux mécanismes d'interaction	41

	rayonnement-matière.	
Figure 5	Phénomène d'absorption.	41
Figure 6	phénomène d'émission spontanée.	43
Figure 7	Phénomène d'émission stimulée.	44
Figure 8	Bloc d'erbium.	45
Figure 9	Levée de dégénérescence Er^{3+} .	46
Figure 10	Diagramme d'énergie partiel de l'ion erbium dans une matrice de verre.	47
Figure 11	Niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} .	48

Chapitre 04 Etude spectroscopique des verres $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ dopées Er^{+3}

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
Figure 1	Position des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} (0,25%) dans la matrice $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$.	51
Figure 2	Coefficient d'absorption des verres dopée à l'erbium $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$.	52
Figure 3	Spectre de transmission des verres $(Sb_2O_3)_{80-x}(Na_2O)_{20}(ZnO)_x$ dopés avec 0,25 % molaire de Er_2O_3 sont indiqués pour $x = 5, 10, 15$ et 20 .	53
Figure 4	Spectre de transmission de deux échantillons des séries $10Na_2O$ et $20Na_2O$.	53
Figure 5	Spectre infrarouge pour deux échantillons de la série $20Na_2O$.	55
Figure 6	Le coefficient d'absorption pour deux échantillons des séries $10Na_2O$ et $20Na_2O$.	56
Figure 7	Spectre PL à basse température d'un verre dopé à l'Er $(Sb_2O_3)_{60}(Na_2O)_{20}(ZnO)_{20}$, mesuré dans la gamme 500-900 nm.	57
Figure 8	Spectre PL à basse température du verre dopé à l'Er $(Sb_2O_3)_{60}(Na_2O)_{20}(ZnO)_{20}$, mesuré dans la gamme de 800 à 1700 nm.	58
Figure 9	Une structure fine de la bande d'émission à 980 nm due à la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} est mise en évidence pour deux échantillons mesurés à 4 et 300 K.	59
Figure 10	Une structure fine de la bande d'émission à 1530 nm due à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} est mise en évidence pour deux échantillons mesurés à 4 et 300 K.	60
Figure 11	La bande PL liée à Er^{3+} à 1530 nm pour l'hôte vitreux $(Sb_2O_3)_{60}(Na_2O)_{20}(ZnO)_{20}$.	61
Figure 12	Un diagramme d'énergie schématique montrant les composants Stark des états $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$.	62

Liste des tableaux

Chapitre 01 Généralités sur les verres

N° de tableau	Titre des tableaux	Page
Tableau 1	L'état cristallin et l'état vitreux	7
Tableau 2	Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine	17

Chapitre 02 Synthèse des Verres et techniques expérimentales de caractérisation

N° de tableau	Titre des tableaux	Page
Tableau 1	Fournisseur et pureté des produits de départ.	23
Tableau 2	Masse molaire et température de fusion des produits de départ.	25

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	01
Bibliographie.....	03

Chapitre I: Généralités sur les verres

I-1- Introduction.....	04
I-2- Histoire sur les verres	04
I-3- Définition du verre.....	05
I-4- L'état vitreux (amorphe)	05
I-5- L'état cristallin.....	06
I-6- Transition vitreuse	09
I-7- Structure du verre	10
I-7-1- Les oxydes formateurs de la maille de verre.....	11
I-7-2- Les oxydes modificateurs de la maille de verre	11
I-7-3- Les oxydes intermédiaires.....	11
I-8- Familles des verres	12
I-8-1- Verres d'oxydes.....	12
I-8-2- Verres de chalcogènes	12
I-8-3- Verres métalliques	12
I-8-4- Verres d'halogènes	12
I-8-5- Verres de chlorures.....	13
I-8-6- Verres de fluorures	13
I-9- Propriétés du verre	13
I-9-1- Propriétés optiques	13
I-9-2- Propriétés électriques.....	13
I-9-3- Propriétés mécaniques	14
I-9-4- Propriétés thermiques	14
I-9-5- Suivi chimique.....	14
I-9-6- Comportement thermodynamique	15
I-10- L'oxyde d'antimoine.....	15

I-10-1- Définition	15
I-10-2- Structure des verres d'antimoine	16
I-10-3- Propriétés des verres d'antimoine	17
I-10-4- Intérêt du verre d'oxyde d'antimoine	18
I-11- Application des verres pour l'amplification optique	19
I-11-1- Définition	19
I-11-2- Principes.....	19
Bibliographie.....	21

**Chapitre II: Synthèse des Verres et techniques expérimentales de
caractérisation**

II-1-Introduction.....	23
II-2- Procédure expérimentale	23
II-2-1- Produits de départ	23
II-2-2- Choix de creuset.....	23
II-2-3- Synthèse.....	25
II-3- Techniques expérimentales.....	28
II-3-1- Masse volumique	28
II-3-2- Techniques de caractérisation optique	29
II-3-2-1- Transmission UV-visible.....	29
II-3-2-2- Transmission Infrarouge.....	30
II-3-2-3- Mesure de fluorescence	32
Bibliographie.....	33

Chapitre III: Propriétés spectroscopiques des ions terres rares

III-1- Introduction.....	34
III-2- Les terres rares	34

III-3- Caractéristiques des terres rares.....	35
III-4- Propriétés optiques des terres rares.....	35
III-5- Spectroscopie des ions terres rares	36
III-5-1- Notation spectroscopiques.....	36
III-5-2- Niveaux d'énergie.....	37
III-5-3- Effet de la matrice.....	38
III-6- Interaction du rayonnement avec les ions terres rares.....	39
III-6-1- Règles de sélection.....	39
III-6-2- Transitions électroniques.....	40
III-6-2-1- Les transitions radiatives.....	40
A- L'absorption-sections efficaces d'absorption	41
B- L'émission.....	43
B-1- Emission spontanée	43
B-2- Emission stimulée.....	44
III-6-2-2- Les transitions non radiatives	44
III-7- L'erbium Er ³⁺	45
Bibliographie.....	48

Chapitre IV: Etude spectroscopique des verres Sb₂O₃-Na₂O-ZnO dopées

Er³⁺

IV-1- Introduction	49
IV-2- Résultats	50
IV-2-1- Spectroscopie d'absorption à température ambiante.....	50
IV-2-2- Spectres de transmission UV-V.....	52
IV-2-3- Spectres de transmission infrarouge	54
IV-2-4- Coefficient d'absorption	55
IV-2-5- Etude photoluminescence.....	57
A- Spectre d'émission	57
B- Section efficace d'émission	58
IV-2-6- Diagramme d'énergie	61

IV-3- Discussion	63
Bibliographie.....	65
Conclusion générale.....	68

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Utilisé par l'homme depuis plusieurs millénaires, le verre est un matériau dont les propriétés ont pu être considérablement améliorées au cours du temps en jouant d'abord sur la composition, la microstructure et la maîtrise de la surface puis, plus récemment, grâce à la mise au point de produits de plus en plus complexes (revêtements superficiels, matériaux vitreux hybrides...). Ce sujet, qui présente les grandes tendances actuelles des développements technologiques des produits vitreux industriels, montre que le verre reste un matériau d'une grande modernité et de grand avenir.

La matière se présente sous trois aspects: gaz, liquide et solide. Par conséquent les propriétés physiques et chimiques de ces trois aspects se distinguent. Bien que le verre soit un matériau solide, il présente à la fois des propriétés communes à l'aspect liquide et l'aspect solide.

Au passé, le verre a été longuement considéré comme un matériau omniprésent dans notre vie quotidienne. Il possède de nombreuses qualités. Il est facile à modeler, transparent et peut prendre de nombreuses formes. Ces qualités le placent dans divers domaines: dans le vitrage, ustensile de cuisine et décoration.

Bien qu'il soit connu depuis des millénaires, le verre n'a suscité de réels intérêts que dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle. Sa résistance mécanique et sa stabilité chimique sont sans cesse améliorées. Sa transparence qui était limitée à la lumière visible se voit élargie à l'ultraviolet et l'infrarouge. Bien d'autres caractéristiques telles que la conductivité ionique, les propriétés optiques adaptées à la luminescence, aux télécommunications optiques par fibres de verres et au photochromisme s'avèrent d'une importance capitale. Une recherche de nouvelles compositions possédant des propriétés optiques particulières à savoir la transparence dans le moyen et lointain infrarouge (IR) vient palier aux limites théoriques de la silice qui incarnait jusque là l'état vitreux et autres inconvénients des matériaux cristallins.

Plus récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des verres riches en oxyde d'antimoine, verres déjà signalés depuis plusieurs années et qui touchent à des champs d'applications différentes de la science des matériaux. Ces verres se distinguent par des propriétés de photosensibilité, des caractéristiques optiques non linéaires. Ces dernières sont liées à l'hyper polarisabilité de la paire libre de l'antimoine (III). On a aussi pu développer des

vitrocéramiques transparentes contenant des nanoparticules de Sb métallique induisant un fort effet non linéaire [1].

Le développement de nouveaux matériaux hôtes dopé aux terres rares (Er^{3+}) pour leurs applications dans les dispositifs photonique n'est possible que par synthèse et caractérisation mécanique, thermique et optique. L'optimisation des propriétés optiques des verres est une tâche très importante avant leur application aux dispositifs optique .la spectroscopie optique est la technique indispensable pour expliquer les propriétés d'absorption et d'émission des verres dopés Er^{3+} . Les propriétés d'émissions des ions Er^{3+} varient considérable d'un hôte à l'autre, ainsi que de la variation de leur concentration dans l'hôte. Ce comportement des ions Er^{3+} a incité les chercheurs à rechercher de nouveaux matériaux de compositions différentes concentrations [2].

Ce travail porte sur la recherche de verres stables dopés à l'erbium pour les études photoluminescence, visant essentiellement des applications dans les amplificateurs optiques. Cette étude est centrée sur des familles des verres à base d'oxyde d'antimoine dopés par des ions terres rares pour déterminer certaines propriétés spectroscopiques (absorption et émission).

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre : permet de situer le contexte de l'étude, nous présentons des généralités sur le domaine des verres spéciaux.

Le second chapitre : Les étapes utilisées pour élaborer les différents verres ainsi que les techniques expérimentales employées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre : On expose les principales propriétés optiques des ions de terres rares.

Le quatrième chapitre : Le dernier chapitre comporte les résultats ainsi que la discussion. Il est consacré à l'étude du système ternaire Sb_2O_3 - Na_2O - ZnO dopé avec l'erbium.

Enfin, une conclusion générale clôture ce travail.

Bibliographie

- [1] K. Djemmal, N Lounissi ‘‘SYNTHESE ET CARACTERISATION DES VERRES A BASE D’OXYDE D’ANTIMOINE’’, Mémoire de master en chimie, Université Larbi Ben M’Hidi Oum El Bouaghi, 2019.
- [2] B.Tioua, Amplification optique dans les verres dopé par Er^{3+} ET Co-dopés (Er^{3+} , Yb^{3+}) dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ (2019) 14p_15p.

CHAPITRE 01

GENERALITES SUR LES

VERRES

I.1 Introduction

Le verre est un matériau trouvée dans la nature et utilisée par l'homme depuis des millénaires. On trouve son usage couramment dans notre vie quotidienne, que ce soit sur nos tables, dans les bâtiments, dans l'emballage, dans l'ameublement, etc. Le verre est aussi le matériau le plus utilise en optique. Il présente une stabilité chimique et mécanique élevée, une atténuation modérée dans le visible et le proche infrarouge ainsi qu'un indice de réfraction qui peut être facilement modifié. Ces caractéristiques en ont fait un matériau de choix pour de nombreuses applications récentes telles que les télécommunications optiques par fibres, et les lasers.

Ce premier chapitre a pour but de présenter les verres en générale : l'histoire des verres puis une définition, sa structure ainsi que ses grandes familles existant. Dernièrement on donne un bref rappel sur l'oxyde d'antimoine (définition de Sb_2O_3 , structure, propriétés,...).

I.2 Histoire sur les verres

Le verre, qui est aujourd'hui un matériau omniprésent dans notre quotidien, est connu à l'état naturel depuis la préhistoire. Pourtant, plusieurs millénaires ont été nécessaires pour maîtriser la fabrication de ce matériau et le rendre transparent [1].

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

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

Dans le domaine scientifique, jusqu'au XXème siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée des connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de plomb pour augmenter l'indice de réfraction , diversification des compositions des verres

d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre n'a pris son essor, en revanche, que dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle ; fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple) [2].

I.3 Définition du verre

Le verre est souvent considéré comme le matériau avec lequel sont fabriqués les vitres ou les flacons de conditionnement. On associe alors les verres avec la notion de transparence.

Cette propriété n'est pas suffisante pour définir l'état vitreux. En effet un cristal de quartz est transparent et un verre semi-conducteur est opaque.

Deux définitions sont souvent employées pour caractériser l'état vitreux, une opérationnelle : 'Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé' ou une structurale : 'le verre est un solide non cristallin'. La première définition impose la fabrication d'un verre par trempe d'un liquide, alors qu'on sait qu'il existe d'autres moyens d'obtenir un verre (sol-gel, actions mécaniques...) et la deuxième définition implique l'absence d'ordre à longue distance et ne fait pas de différence entre un verre et un solide amorphe. Pour définir l'état vitreux, il faut ajouter deux points : tout d'abord le verre est un état métastable, il contient un excès d'énergie, ensuite le verre présente une température de transition vitreuse. Zachariassen propose alors cette définition en 1982 : Le verre est un solide non cristallin, métastable présentant le phénomène de transition vitreuse [3].

I.4 L'état vitreux (amorphe)

L'état vitreux ou amorphe des matériaux est caractérisé par l'absence d'ordre à grande distance (l'ordre à grande distance définit des macromolécules par rapport à leurs proches voisins, en termes de distance, arrangement et orientation). Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celle-ci dans les zones submicroscopiques, et ceci en raison de la structure et la disposition aléatoire des chaînes individuelles. L'utilisation usuelle des concepts d'ordre à grande distance pour caractériser l'état solide et d'ordre courte distance pour l'état liquide.

La structure des macromolécules dans les états physiques solide (vitreux) et liquide étant très semblable pour les matériaux amorphes, on parle également de liquide figé (des

segments macromoléculaires entiers peuvent se mouvoir dans la matière fondue ; il s'agit des mouvements macrobrowniens. C'est ce qui différencie la matière fondue du liquide Figé, où ces mouvements sont impossibles) pour définir l'état vitreux obtenu ou refroidissement [4,5].

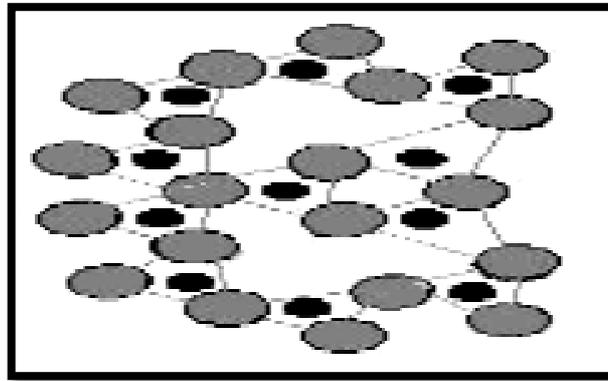


Figure I. 1 : Verre mono composant [6]

I.5 L'état cristallin

La caractéristique de l'état cristallin n'est pas seulement dans les formes extérieures ; elle réside dans l'arrangement des atomes qui constituent le solide. Les rayons X ont permis de vérifier et de préciser quantitativement que les atomes d'un cristal sont rangés de façon périodique.

La matière cristallisée possède une structure triplement périodique ; les atomes sont distribués périodiquement, aux nœuds d'un réseau tridimensionnel. L'espace est alors divisé en parallélépipèdes qu'on appelle mailles, toutes identiques entre elles. Il suffit de connaître la nature et la position des atomes, contenue dans une maille et les conditions de translation, pour que l'ensemble du cristal soit déterminé.

De l'arrangement périodique des atomes résulte l'existence de propriétés anisotropes discontinues, c'est-à-dire des propriétés variant d'une façon discontinue avec la direction, telles que les faces planes et les arêtes rectilignes, les clivages (micas), les plans réflecteurs de rayons X, propriétés que caractérisent vraiment l'état cristallin [7].

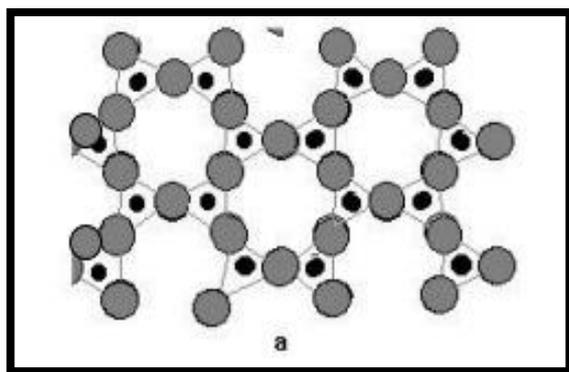
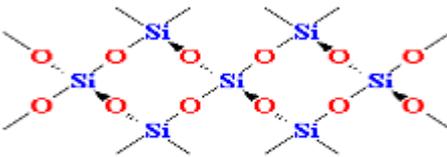
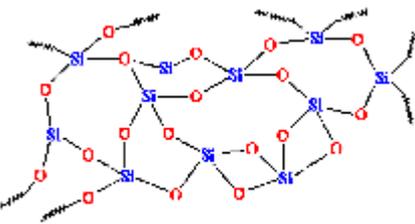


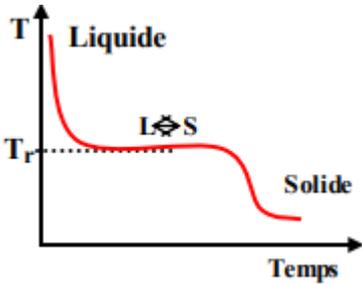
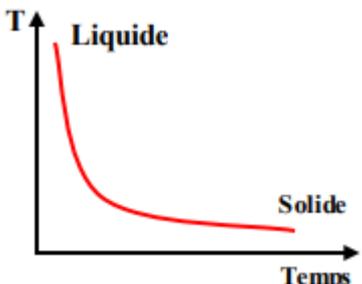
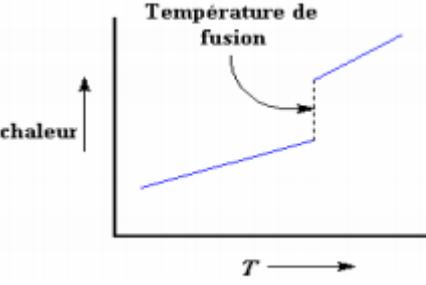
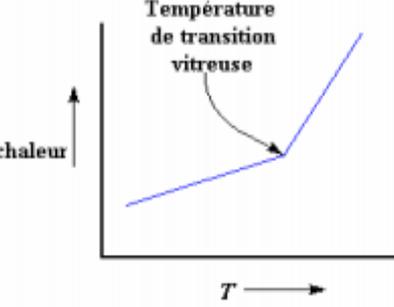
Figure I. 2 : Structure d'un cristal [3].

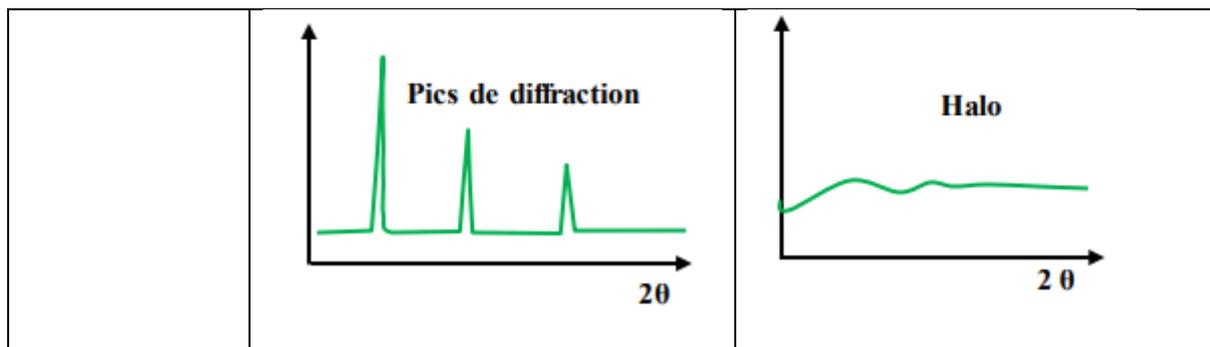
En réalité, il y a une grande différence entre les deux états que ce soit du point de vue structure, propriétés physico-chimiques ou thermodynamiques.

Le tableau suivant résume les différences entre les deux états :

Tableau I.1 : L'état cristallin et l'état vitreux [8].

L'état Propriétés	Etat cristallin	Etat vitreux (amorphe)
L'ordre d'arrangement des motifs : ions, molécules, atomes	L'arrangement des motifs est régulier périodiquement dans les trois directions de l'espace, définit avec l'ordre à courte distance. C'est ainsi qu'on parle de « structure ordonnée »  <p style="text-align: center;">Structure cristalline</p>	Caractérisée par une absence d'ordre dans l'arrangement des motifs. C'est ainsi qu'on parle de « structure désordonnée »  <p style="text-align: center;">Structure vitreuse</p>

<p>Variation des propriétés en fonction de la direction</p>	<p>Essentiellement caractérisé par homogénéité et « anisotropie » de ces propriétés, anisotropie que se traduit en particulier par l'existence de faces planes privilégiées constituants les formes polyédriques des monocristaux. Dépendance des propriétés du ceps avec la direction de mesure.</p>	<p>Le désordre à moyenne et longue distance implique une indépendance des propriétés du ceps de la direction de mesure, on parle « d'isotropie »</p>
<p>Courbe de refroidissement</p>		
<p>Température de fusion</p>	<p>Température de fusion est bien déterminée</p> 	<p>L'absence de température de fusion</p> 



I.6 Transition vitreuse

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température [9].

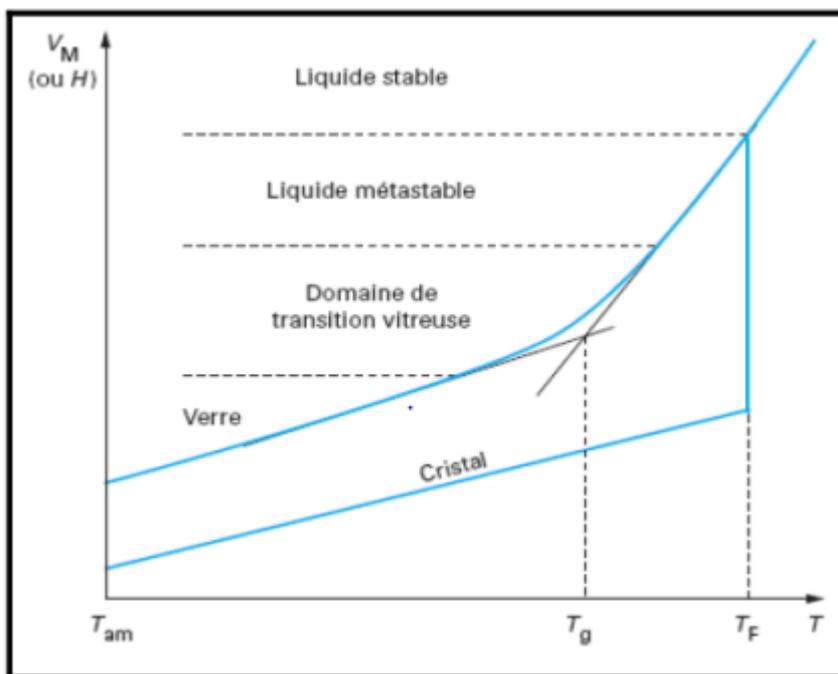


Figure I.3: Variation thermique du volume spécifique V (H) en fonction de la température T; définition des températures caractéristiques [10].

T_g : température de transition vitreuse.

T_F : température de fusion.

Pour étudier et comprendre ce processus avec plus de précision on peut suivre l'évolution d'une variable thermodynamique tel que par exemple le volume spécifique V en fonction de la température T. En partant d'un liquide aux températures élevées, lors de refroidissement le volume V décroît ; lorsqu'on atteint le point de solidification (T_f) deux

phénomène peuvent se produire : pour le traitement de durées infinie le liquide sera cristallisé dont le volume spécifique V se contracte (une discontinuité survient) et devient plus faible que celle de liquide initiale (environ 1/3) [11].

Dans le deuxième cas si le refroidissement est continue et rapide le liquide peut se trouve dans un état de surfusion thermodynamiquement métastable dans un domaine de température inférieur à la température de fusion ce cas est indiqué par une portion de courbe prolongeant celle du liquide [3].

A chaque étape du refroidissement le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de température cependant ; quand la température s'abaisse la viscosité du liquide s'accroît jusqu'à la température de transition vitreuse voisine de 10^{13} , pour le verre silicaté. Donc selon Zachariazen on peu redéfinir le verre comme un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse [12].

I.7 Structure du verre

En raison de sa structure amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stœchiométriques. De ce fait, un verre peut inclure en son sein une très grande variété d'éléments et présenter des compositions très complexes.

Dans un verre d'oxydes, ces différents éléments sont sous une forme cationique, afin de former des oxydes avec l'anion oxygène O^{2-} .

Les cations intervenant dans la composition de verres peuvent être classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils jouent lors de la vitrification (formation du verre) :

Des oxydes **formateurs** s'ils forment des tétraèdres ou des triangles reliés les uns aux autres par des oxygènes.

Des oxydes **modificateurs** s'ils restent sous forme d'ions libres liés aux oxygènes par des liaisons ayant un certain caractère ionique et non dirigées dans l'espace.

Des oxydes **intermédiaires** s'ils jouent l'un ou l'autre des deux rôles [13].

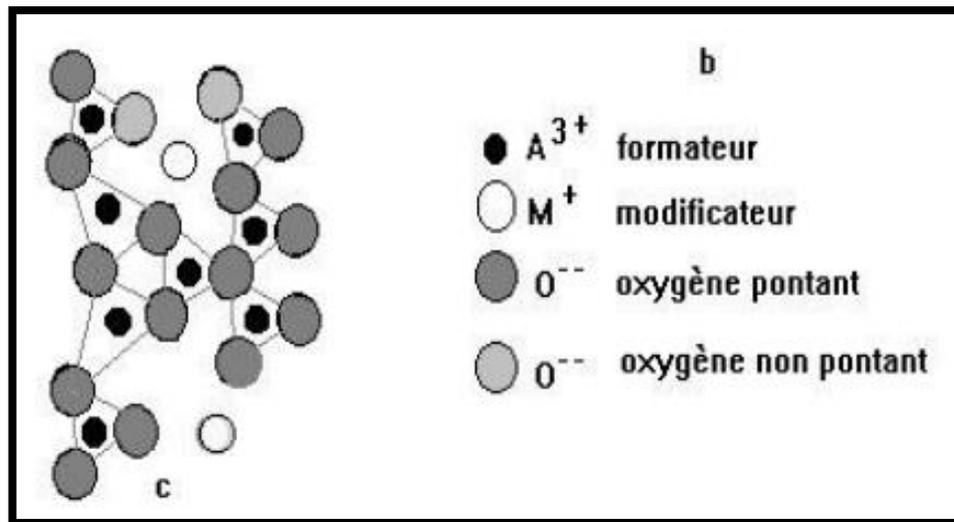


Figure I. 4 : Verre multi composants [6].

I.7.1 Les oxydes formateurs de la maille de verre

Dans les oxydes qui forment la structure de base de la maille du verre complexe. Les oxydes formés se distinguent par leur grande énergie de liaison et une température de fusion très élevée, ces oxydes sont classés en fonction de la structure vide en deux classes : Oxydes avec une architecture structurale plane et oxydes avec une architecture structurale spatiale. Parmi les oxydes constitués on peut citer : V_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 , PO_5 , GeO_2 , B_2O_3 .

I.7.2. Les oxydes modificateurs de la maille de verres

Sont ajoutés à la structure primaire du verre pour modifier la structure de sa maille de verre afin d'obtenir certaines propriétés physico-chimiques. Parmi les oxydes modifiés, on peut citer: BaO , SrO , CaO , Li_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO .

I.7.3 Les oxydes intermédiaires

Ce sont des oxydes qui peuvent remplir les deux fonctions précédentes, soit sous forme d'oxydes formés soit forme d'oxydes modifiés, en fonction de la proportion ajoutée à la composition du verre, et nous mentionnons les éléments suivants : TiO_2 , CdO , ZnO , Al_2O_3 , PbO [14].

I.8 Familles des verres

I.8.1 Verres d'oxydes

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 [15].

I.8.2 Verres de chalcogènes

On appelle Le calogène les éléments Te, Se, S, ou ils peuvent former du verre seul ou avec d'autres éléments du quatrième groupe (Sn, Si, Ge) et du cinquième groupe (As, Sb), et elles forment un verre binaire tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 et ternaire tel que $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$, $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$. Dans le domaine du vitrage plus largement [16].

I.8.3 Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrit en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales :

a) Alliage métal-métalloïde : où le métal est métal de transition : Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde : Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$.

b) Alliage métal-métal : On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$, $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$. Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison des leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion ; C'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion [15].

I.8.4 Verres d'halogènes

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iode ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme : ZnCl_2 , BiCl_3 , ou ZnBr_2 , PbI_2 [17].

I.8.5 Verres de chlorures

On connaît ZnCl_2 vitreux qui est très hygroscopique, ainsi que des verres dérivés de BiCl_3 . Récemment, des verres dérivés de CdCl_2 ont été découverts à Rennes. Les applications industrielles de ces verres sont encore hypothétiques [18].

I.8.6 Verres de fluorures

Fait partie des verres halogènes .parmi ces on cite essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluorindates ainsi que les verres dérivés de ThF_4 UF_4 MnF_2 ScF_3 [19].

I.9 Propriétés du verre

I.9.1 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière avec le verre contrôle la plupart de ses propriétés optiques dont l'indice de réfraction n exprime la vitesse de diffusion de la lumière dans le verre $n=c/v$ (où c est la vitesse de diffusion dans le vide et v la vitesse de diffusion dans le verre),et exprime la transparence ou la perméabilité (transmission) d'absorption de la lumière dans le verre et la réflexion d'une partie de celle-ci sur sa surface pour une plaque de verre d'épaisseur x et son facteur d'absorption αa ,est la l'intensité du faisceau lumineux émis par celle-ci $I=I_0(1-x)$

$I=I_0 (1-R) \exp (\alpha ax)$ tel que I_0 l'intensité de la lumière entrante, I l'intensité de la lumière sortante, R facteur de réflexion à la surface du verre, l'optique sont une excellente preuve de la diversité du verre et de l'amplitude du champ de changement de ses propriétés physique [20].

I.9.2 Propriétés électrique

Le verre est peu conducteur d'électrique à des températures normales et est considéré dans cet aspect comme faisant parti des matériaux isolant ,La résistance du verre à l'électricité varie selon ses différentes composition ,le verre de silicium a d'excellentes propriétés électriques et la résistance du verre au courant électrique diminue à une température élevée car la surface rugueuse du verre réduit la résistance du courant [20].

I.9.3 Propriétés mécaniques

A une température normale qui diffère de la température de transition à l'état vitreux T_g , le verre se comporte un corps solide flexible rigide, presque parfait et sous l'effet d'une déformation accrue la déformation du verre est linéairement proportionnelle à la contrainte jusqu'à l'effondrement qui se produit sans avertissement, A l'approche de la température T_g le verre devient flexible [20].

I.9.4 Propriétés thermiques

- **Conductivité thermique**

Le verre a une faible conductivité thermique, où nous constatons une conductivité moyenne dans le verre et inférieur au reste des minéraux quelque soit un changement important dans la composition du verre, la conductivité thermique ne changera pas beaucoup [20].

- **Densité**

La densité du verre représente commercialement le poids d'un mètre cube en kilogrammes et est déterminée en divisant la masse par le volume, de sorte que la densité du verre sodé est estimée 2,4 verre neutre 2,3 verre thermique 2,2 [20].

- **Viscosité**

La viscosité est l'une des propriétés les plus importantes qui contrôlent le comportement du verre lors des étapes de fusion et de traitement thermique .la viscosité du verre est liée en particulier à la composition chimique et à la température [20].

I.9.5 Suivie chimique

La suivie chimique du verre est un concept qui exprime la résistance du verre à la corrosion résultant de l'exposition à des solutions aqueuses telles que les acides, l'humidité de l'air et les facteurs chimique en général .le verre silicaté se caractérise par une plus grande résistance à ces facteur en raison de la force des liaisons entre ses molécules [20].

I.9.6 Comportement thermodynamique

A chaque cycle de chauffage, le verre traverse la température de transition vers l'état vitreux, ce qui l distingue de la transition du comportement solide au comportement flexible. Ce transfert correspond à une modification des propriétés, comme le facteur d'expansion calorifique en fonction de la température longitudinale thermodynamique lors de l'étude de la courbe de variation de la capacité calorifique C_p en jusque zéro degré. Nous concluons que l'entropie dans le verre est non nulle comme dans les cristaux ce qui lui confère une instabilité thermodynamique [20].

I.10 L'oxyde d'antimoine

I.10.1 Définition

Le trioxyde d'antimoine est un composé inorganique se produit lorsqu'on chauffe de l'antimoine ou du sulfure d'antimoine au contact de l'air



Figure. I.5 : Trioxyde d'antimoine.

C'est une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe, prend une couleur jaune, mais redevient blanche en se refroidissant. Il fond au rouge sombre en un liquide jaunâtre, qui se solidifie en une masse grise analogique à l'amiante [10].

Il est volatile et peut être sublimé. si on le chauffe au contact de l'air, il se transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine non volatil [2].

Mis en contact avec des oxydes métalliques qui forment des combinaisons avec l'acide antimonique, ces oxydes étant finement divisés et chauffés au rouge l'oxyde d'antimoine à l'état de vapeurs se transforme, d'après Platter en présence de l'air en acide antimonique, qui forme des antimoniates avec les oxydes métalliques [10].

L'oxyde d'antimoine est insoluble dans l'eau, l'acide sulfurique et l'acide azotique.

Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, l'acide tartrique et les caustique.

Il fond sans se décomposer avec du sulfure d'antimoine en donnant le produit désigné sous le nom de verre d'antimoine [2].

I.10.2 Structure des verres d'antimoine

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes comprenant le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), le peroxyde d'antimoine (Sb_2O_4) et le pentoxyde d'antimoine (Sb_2O_5) [1]. Il y a deux formes de polymorphes cristallins de trioxyde d'antimoine : la sénarmontite, la forme cubique à basse température et la valentinite, une structure orthorhombique de chaînes de pyramides trigonale (Sb_2O_3) [21] sont constituées de molécules de Sb_4O_6 . Lors du chauffage, la sénarmontite (structure représentée à la Figure I.6 (a) [22]) subit une transition de phase solide-solide vers la forme valentinite stable à haute température (Figure I.6 (b) [23]), mais il a été rapporté que la température de transition pour cet événement avait des valeurs comprises entre 556 et 655°C dans différentes études [24,25]. Pendant que les formes polymorphes de Sb_2O_4 (Figure I.6 (c)) ou souvent la α -phase orthorhombique (cervantite) et la β -phase monoclinique (clinocervantite) à haute température [26]. Le tétraoxyde d'antimoine est un mélange de composants d'inter-valences contenant les ions : Sb^{3+} et Sb^{5+} dans son réseau cristallin il est stable jusqu'à 1000°C [27].

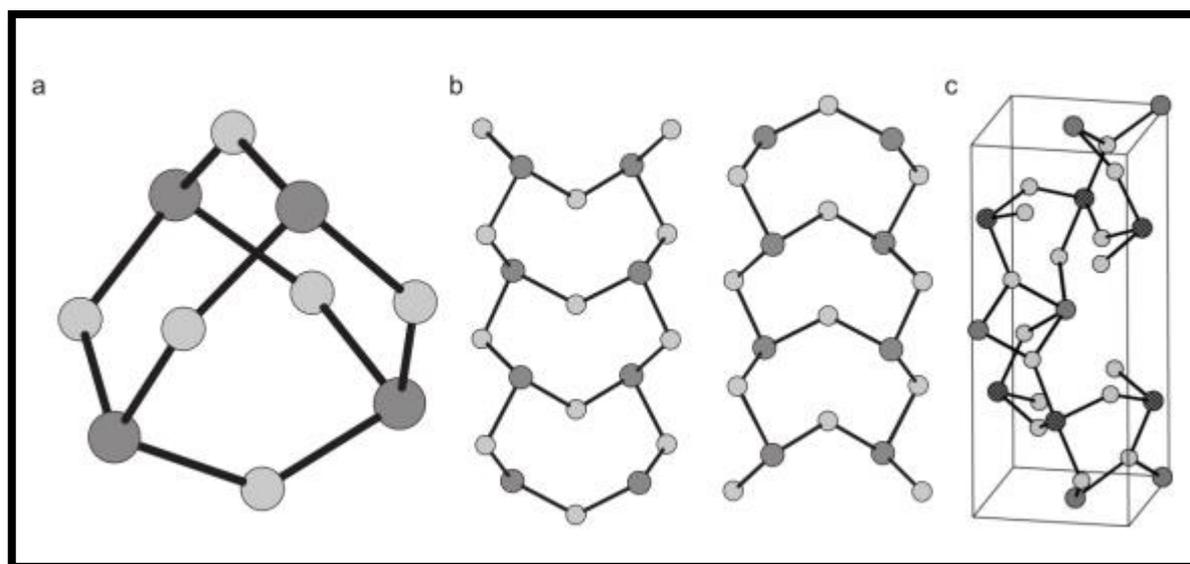


Figure I.6 : les structures de (a) α - Sb_2O_3 , sénarmontite [22], (b) β - Sb_2O_3 , valentinite [23] et (c) α - Sb_2O_4 , cervantite les atomes les plus sombres sont de l'antimoine, les hachures distinguant les atomes Sb^{5+} de Sb^{3+} dans la structure Sb_2O_4 .

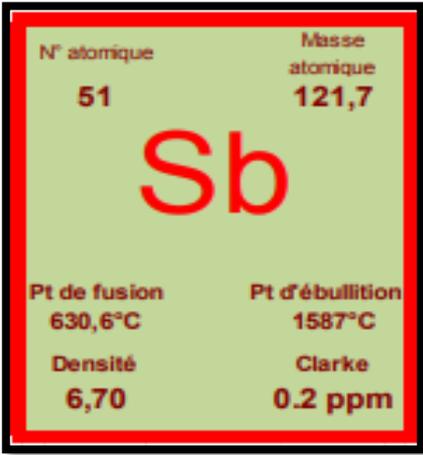
I.10.3 Propriétés des verres d'antimoine

Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur moins de 1% pouvant être ramené à moins de 0.1% dans certaines qualités). Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organique et très faiblement soluble dans l'eau (0.014 g/l à 30° C) [17]. Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivants :

Tableau I.2 : Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine [9].

masse molaire	point de fusion	point d'ébullition	densité	Tension de vapeur	Densité de vapeur
291.52 g/mol	656° C	1425° C	<ul style="list-style-type: none"> • 5,2g/cm³ (cubique) • 5,67g/cm³ (orthorhombique). 	133Pa à 574°C	(air=1) : 19.8 à 1560°C

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en trihydrure d'antimoine SbH_3 , gaz trop toxique [28].



N° atomique	Masse atomique
51	121,7
Sb	
Pt de fusion	Pt d'ébullition
630,6°C	1587°C
Densité	Clarke
6,70	0.2 ppm

Figure. I.7 : Élément chimique antimoine.

I.10.4 Intérêt de verre d'oxyde d'antimoine

L'intérêt porté à la synthétisation des verres d'oxyde d'antimoine réside essentiellement dans:

- Température de synthèse au alentour de 700-900 °C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700°C.
- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boites à gants.
- Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux As_2O_3 ou TeO_2 .
- Qualité optique optimale, puisque les verres de Sb_2O_3 sont transmissibles jusqu'à $8\mu\text{m}$ dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications.
- Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur [11].
- Une bonne stabilité thermique.

I.11 Application des verres pour l'amplification optique

Développés dans les années 90, ces composants sont utilisés couramment aujourd'hui dans les systèmes de transmission, car ils permettent d'amplifier directement la lumière, sans la contrainte d'une conversion optique-électronique. Ils sont utilisés pour compenser l'atténuation dans la fibre optique et les autres composants [1].

I.11.1 Définition

Un amplificateur peut être décrit comme un dispositif permettant d'augmenter, dans le domaine optique, la puissance d'un signal dans un certain rapport qui définit le gain. Cependant, l'amplificateur optique ne régénère pas le signal et n'effectue pas non plus la mise en forme du signal à amplifier : il amplifie le signal au même titre que le bruit qui lui est associé. Avant l'apparition des amplificateurs optiques, des répéteurs électroniques étaient utilisés. Ceux-ci, constitués d'un photo-détecteur, d'un circuit électronique régénérant et d'une source pour la réémission, avaient pour inconvénient de dépendre, non seulement, du format et de l'unidimensionnalité des signaux à amplifier, mais également, de l'utilisation de composants optoélectroniques. La conception de systèmes de communications optiques a été révolutionnée par le développement de l'amplification optique [1].

11.2 Principes

Différentes techniques d'amplifications optiques ont été étudiées:

- Amplificateurs à semi-conducteurs, sensibles à la polarisation.
- Amplificateurs Raman et Brillouin, qui nécessitent des puissances de pompe très élevées (>100mW) et des longueurs de fibres importantes.
- Amplificateurs à fibres dopées terres rares, insensibles à la polarisation. Ils présentent de plus un facteur de bruit faible et une grande bande passante (2THz).

Un amplificateur optique à fibre dopée pour les systèmes de télécommunication péchant vers 1.5 μm est constitué d'un tronçon de fibre de quelques mètres dans lequel des ions Er^{3+} ont été incorporés.

La transition mise en jeu dans l'amplification à $1,55\mu\text{m}$, $4 I_{13/2} \rightarrow 4 I_{15/2}$, peut être excitée par pompage à 800 nm ($4 I_{9/2}$), 980 nm ($4 I_{11/2}$) ou 1480 nm ($4 I_{13/2}$) dans la silice, et préférentiellement à 1480 nm dans les verres fluorés. Des diodes lasers sont disponibles à chacune de ces longueurs d'onde.

Le rendement quantique de l'émission à $1,55\mu\text{m}$ est donc égal à 1 quelle que soit la matrice. Le meilleur matériau pour l'amplification est donc celui dont les fibres peuvent cumuler les meilleures caractéristiques opto-géométriques et les pertes optiques les plus faibles [1].

Bibliographie

- [1] M.Hamzaoui, ''Verres d'oxyde lourds à base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimique et application à l'amplification optique'', Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [2] S.Satta, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2014.
- [3] I.-J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, 1982.
- [4] H. Lafuma, Chimie appliquée aux matériaux de construction (chaux et ciment, céramique et verrerie), Masson et Cie édition.
- [5] Ougrine A et Nasri F, Mémoire d'ingénieur d'état, université de Biskra, 2009.
- [6] S. Saidi, Mémoire de magister, université de Biskra, 2007.
- [7] Jean PHALIPPOU, Verres "Aspects théoriques", © Techniques de l'Ingénieur, traité Sciences fondamentales.
- [8] K. Djemmal, N Lounissi "SYNTHESE ET CARACTERISATION DES VERRES A BASE D'OXYDE D'ANTIMOINE", Mémoire de master en chimie, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, 2019.
- [9] M.Ladaouri, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2016
- [10] D.Telli, '' Synthèse et caractérisation des verres de système Sb_2O_3 -10% K_2O - WO_3 – PbO '', Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [11] R.Sayad, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2014.
- [12] N.Bouazahri, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2016.
- [13] Imed Eddine HASSEN, Chimie Inorganique, 2005.
- [14] مدخل أمانة "دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالإربيوم (Er^{+3})", مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرياح-ورقلة, 2014.

-
- [15] Hanane. Guezzoun, Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$. Physique. Mémoire Magister : Université KASDI MERBAH - OUARGLA, 2012,69p.
- [16] R.Sayad,"Etude Spectroscopique des verres $(90-x)Sb_2O_3_{10}Na_2O_xZnO$ Dopé d'erbium", Mémoire de Master , Université Mohamed Khider-Biskra,2015.
- [17] Kh.Mehenni, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2016.
- [18] Walid. Fertas, Etude structurale des verres quaternaire à base de Sb_2O_3 , Physique des Matériaux. . Université Med Khider Biskra, 2012, 43p.
- [19] A.Boucq,G.Quinif,Y.Quinif "Matière et Beauté, Verre-Reflet de feu ", Polytechnique de Mons,2004.
- [20] بوزيان بختة, " محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزيئي لمادة زجاجية (SiO_2)", مذكرة ماستر أكاديمي جامعة قاصدي مرباح-ورقلة, 2013.
- [21] R.G.Omran, D. Holland, J.Solid State Chem. 180(2007) 2587-2596.
- [22] C.Svensson, J. Acta. Crystallogr 31 (1975)2016-2018.
- [23] S.Christer, J. Acta. Crystallogr.30(1973)458.
- [24] E.J.Roberts, F. Fenwick, J. Am. Chem. Soc. 50(1928)2125-2147.
- [25] N.Cheng, N.I.U.Sitong,G.XU,Barin.Thermo Chemicaldata Ofoure Substances, Beijing: Science Press, 2003.
- [26] T.Som, B. Karmakar, J. Non.Cryst. Solids 356(2010)987-999.
- [27] M. Baazzouzi, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.
- [28] Malika Nouadji, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, mai 2012.

CHAPITRE 02

SYNTHESE DES VERRES ET

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES DE

CARACTERISATION

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, la conception et le fonctionnement du dispositif expérimental utilisé pour la préparation des verres ont été décrits. En outre, diverses techniques de mesure utilisées pour la caractérisation des verres sont discutées. Les détails des mesures d'IR, d'absorption optique et de photoluminescence sont également inclus.

II.2 Procédure expérimentale

II.2.1 Produits de départ

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre. Le tableau II.1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que la pureté de produits de base.

Tableau II.1: Fournisseur et pureté des produits de départ.

Produit	Fournisseur	Pureté (%)
Sb ₂ O ₃	ACROS	> 99%
Na ₂ CO ₃	ALDRICH	~ 99,95-100,05%
ZnO	ALDRICH CHEMICAL	~ 99,99 %
Er ₂ O ₃	RHONE POULENC	99,9%

II.2.2 Choix de creuset

Il existe plusieurs types de creuset pour réaliser la fusion du mélange, entre autres des tubes en platine, alumine, silice, etc....Le choix du creuset se base sur plusieurs facteurs :

- la composition du verre
- la température de fusion du mélange
- le temps de fusion
- la réactivité des produits de départ avec le creuset.
- Les dimensions du creuset

La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans trois types de creusets :

-Creuset en sodocalcique : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieure à 1200°C laquelle température maximale que pourra atteindre la flamme du bec benzène. Une analyse par dispersion atomique a révélée un taux inférieur à 3.5% (mol) de SiO₂ introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes.

-Creuset en silice : Ces creusets sont utilisés pour des proportions d'oxydes alcalins supérieures à 40% (mol) dans la composition du verre. La fusion de ces verres nécessite des temps de chauffe relativement importants ce qui laisse un taux de 5% (mol) au maximum de SiO₂ présent dans la composition du verre.

-Creuset en carbone vitreux : Pour des mesures optiques, la synthèse des verres est effectuée dans des creusets de carbone.

Dans tous les cas, les creusets de silice et de carbone vitreux ne présentent aucune dégradation chimique. Ces derniers sont réutilisés après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

Nous avons utilisé le creuset en pyrex ou en verre sodocalcique pour l'élaboration de nos verres. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent résister à des températures de fusion supérieure.

II.2.3 Synthèse

La méthode de synthèse des échantillons vitreux dépend également de la composition étudiée. En particulier, la température de fusion varie selon les produits de départ utilisés. Le tableau II.2 présente les températures de fusion et la masse molaire des produits de départ utilisés pour la synthèse.

Tableau II.2 : Masse molaire et température de fusion des produits de départ.

Produit	Formule	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)
Trioxyde d'antimoine	Sb ₂ O ₃	291.4	656
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105.97	851
Oxyde de zinc	ZnO	81.40	1975
Oxyde d'erbium	Er ₂ O ₃	382.56	2 344

Avant la synthèse, les poudres de réactifs sont séchées au four pendant plusieurs heures, afin de les déshydrater. Les températures de séchage (100 °C pour tous les réactifs). La quantité de matière de chaque réactif est en effet choisie par pesée après l'opération de séchage.

L'étape suivante c'est l'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon les compositions choisies et mélangés dans des creusets de verre sodocalcique. Un mélange de 5g est effectué dans la plupart de synthèse verres., les composés alcalins ajoutés (oxyde de sodium Na₂O) sont sous forme de carbonate(Na₂CO₃) qui donne lieu a des composés oxydes par libération de CO₂ lors de la fusion du produits.

La fusion : Le creuset est porté à une hauteur à proximité d'une flamme d'un bec benzène à une température voisinant 900°C (mesurée par thermocouple). Lors de la synthèse, le dégagement de CO₂ est parfois brusque lorsque le mélange contient de fortes proportions de composés carbonatés. Le temps de chauffe de trois (03) minutes est compté dès que la fusion du bain est visible à travers le creuset, cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles (causées certainement par le dégagement du CO₂).

Le coulage : Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffée à température voisinant la température ($T_g - 10^\circ\text{C}$). Un temps d'homogénéisation supérieur à 3 minutes risque de provoquer la vaporisation de Sb_2O_3 [1].

Pour effectuer des mesures physiques, le verre massif de différentes formes est coulé dans des moules appropriés et assiéé à la température de trempe dans un four de recuit pendant plusieurs heures. Le verre d'une épaisseur de quelques millimètres à plusieurs dizaines de millimètres est obtenu (figure II.1).

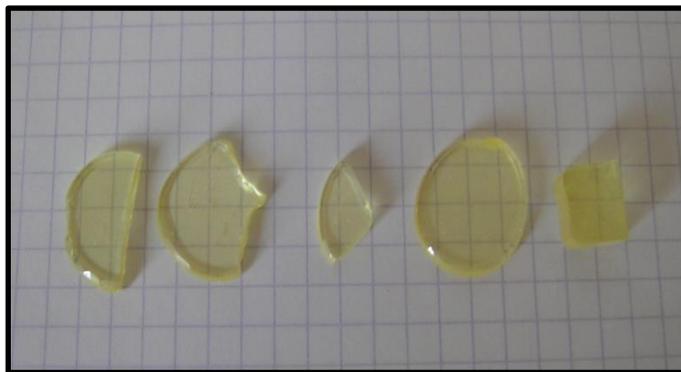


Figure II.1: Photographie des échantillons du système SNZ.

Recuit des verres : C'est le traitement thermique qui permet l'élimination des contraintes résiduelles. La méthode consiste à réchauffer le verre à une température uniforme dans un domaine de température inférieure à la température de transition vitreuse ou domaine de recuit pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Le verre est ensuite refroidi dans le four coupé.

La durée et la température de recuit sont choisies en fonction de la température de transition vitreuse du verre.

Le solide obtenu est contrôlé à l'œil et à la loupe binoculaire. S'il est cristallisé, il est recommencé la synthèse avec une trompe plus rapide.

Polissage des verres: Après le recuit, les deux surfaces des échantillons ont d'abord été polies avec une fine poudre de carbure de silicium, puis avec un papier émeri fin. Des échantillons

de verre d'une épaisseur d'environ 2 mm avec des surfaces planes parallèles ont ainsi été obtenus.

Le résumé de la synthèse du verre est illustré dans la figure II.2

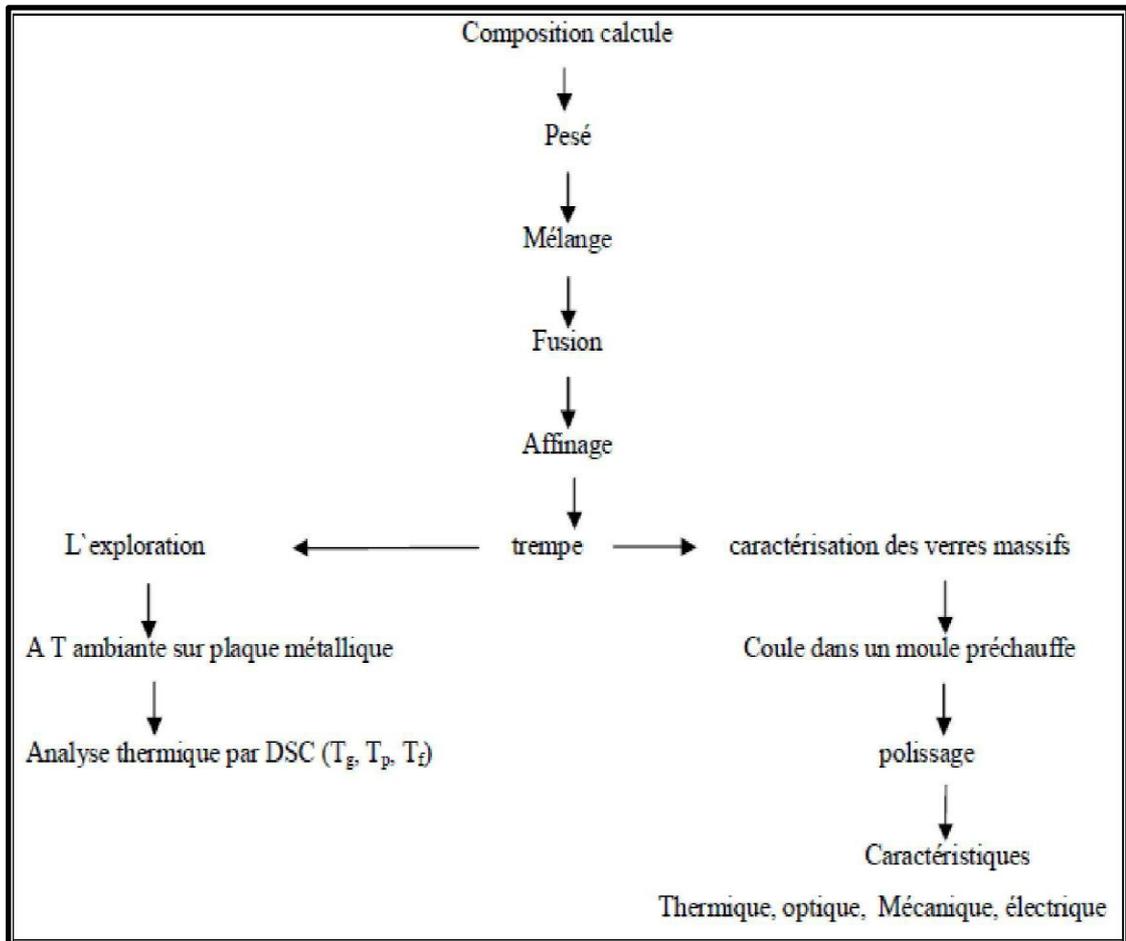


Figure II.2: Résumé de synthèse de verre

II.3 Techniques expérimentales

II.3.1 Masse volumique

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

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

Avec ρ_0 : masse volumique à T °C (connue entre 15 °C et 32 °C) (g/cm³).

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

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

L'appareillage utilisé pour ces mesures est de type OHAUS.

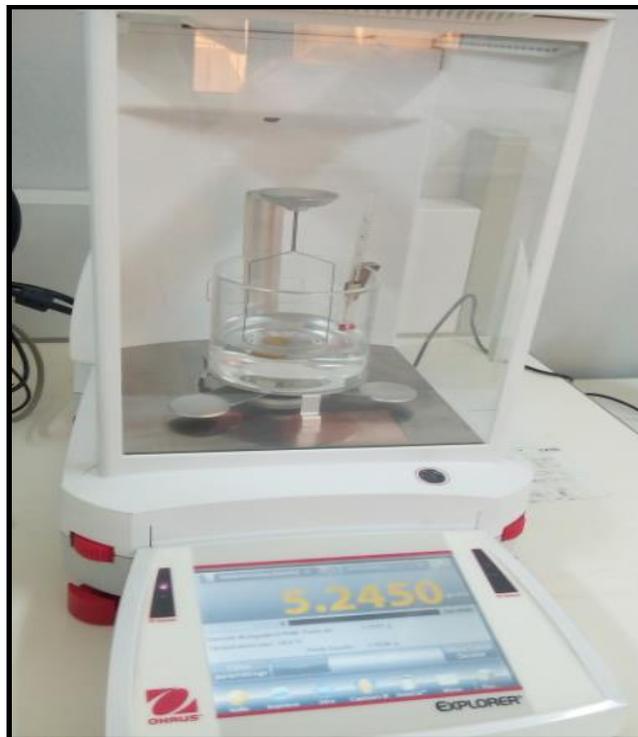


Figure II.3: L'appareillage utilisé pour mesurer la masse volumique.

II.3.2 Techniques de caractérisation optique

Cette section se concentre sur les techniques de caractérisation optique utilisées pour évaluer les propriétés des verres massifs produits par les techniques décrites dans la section précédente. La spectroscopie d'absorption et la fluorescence ont été effectuées pour mieux comprendre les caractéristiques de l'ion de terre rare dans l'environnement du verre hôte.

La fenêtre de transmission optique (UV + visible + proche IR) constitue l'une des caractéristiques physiques déterminant les applications potentielles d'un verre. Cette fenêtre optique qui correspond à la sensibilité spectrale de l'œil humain, est due à ce que les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction correspondent à la coupure dans l'ultra violet alors que les vibrations propres des ions constituants du réseau produisent leurs effets dans l'infrarouge [2].

II.3.2.1 Transmission UV- visible

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique que de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grandes donc le verre n'est alors plus transparent [3].

Pour déterminer la valeur de cette énergie de band gap, il faut d'appliquer la formule suivant :

$$E = hc / \lambda \quad \text{II.2}$$

E : Energie de la radiation électromagnétique exprimé en J.

h : Constante de Planck ($h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s).

c : Vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).

λ : Longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètres.

La spectroscopie d'absorption optique consiste en la mesure du spectre d'absorption d'un échantillon dans le domaine optique, c'est-à-dire dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm, soit un nombre d'onde compris entre 12500 et 25000 cm⁻¹ ou une énergie comprise entre 1,55 et 3,11 eV) et dans les domaines voisins du proche infrarouge (NIR) et du proche ultraviolet (UV).

la spectroscopie d'absorption optique traduit sous la forme d'un spectre, les pertes du rayonnement électromagnétique traversant un échantillon, en relation avec d'une part les transitions électroniques associées à l'élément de transition présent, et d'autre part avec les phénomènes physique de surface et de masse Un spectre présente donc des bandes due à l'absorption de l'échantillon, dont les deux principales caractéristiques sont la position et l'intensité. Ces spectres sont enregistrés ici en transmission, mode où l'on compare l'intensité entrante I_0 dans l'échantillon, à l'intensité sortante I , selon la loi (de type Beer Lambert) :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad \text{II.3}$$

Avec:

α : coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1}).

I_0 : intensité du rayonnement incident à une longueur d'onde donnée.

I : intensité du rayonnement transmis.

l : épaisseur de matériau traversé.

Un spectre d'absorption optique présente donc des bandes, dont la position, la largeur et l'intensité sont caractéristiques de l'environnement dans lequel se situe l'élément de terre rare considéré. Ces bandes correspondent à des transitions électroniques, possibles si l'énergie du rayonnement correspond à la séparation entre les niveaux électroniques.

II.3.2.2 Transmission Infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Elle offre en effet un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques.

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

Quand une molécule reçoit un rayonnement électromagnétique de l'infrarouge, elle absorbe de l'énergie, par conséquent, les moments électriques dipolaires varient d'où une augmentation de l'amplitude des vibrations de l'entité structurale. Un champ électromagnétique variant périodiquement est produit par ces vibrations ; il interagit avec la radiation électromagnétique de la fréquence qui est absorbée. L'absorption de la radiation infrarouge est comme toutes autres analyses techniques d'absorption, une analyse quantitative. Une molécule peut absorber certaines fréquences sélectionnées de radiation incidente. Nous avons deux types de liaison : les liaisons de valence (axes de liaison entre atome) et les liaisons de déformation qui nous renseignent sur la nature des structures polyatomiques qui constituent le matériau.

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

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{K}} \quad \text{II.4}$$

Avec :

C : vitesse de la lumière dans le vide.

μ : masse réduite des vibreurs (groupements atomiques concernés).

K: constante de force de la liaison.

La frontière d'absorption d'un matériau est repoussée vers les grandes longueurs d'onde s'il contient des métaux lourds (μ grand) avec des liaisons faibles à caractère ionique (K petit) [4].

Dans les verres, la limite de transition infrarouge est appelée coupure multi-phonon [3].

II.3.2.3 Mesure de fluorescence

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

Les spectres de transmission ont été mesurés en utilisant Spectromètres Specord 210 Analytic Jena et Nicolet 6700 FTIR dans les régions VIS et IR, respectivement.

Les spectres de photoluminescence ont été mesurés à 4 et 300 K en utilisant un He cryostat optique à cycle fermé. Le monochromateur à distance focale de 1 m couplé à un photomultiplicateur GaAs et / ou à un système de détection Ge de haute pureté refroidi permet des mesure haute résolution dans la gamme spectrale de 400 à 1800 nm en utilisant le technique de verrouillage et collecte de données contrôlée par ordinateur. La résolution spectrale typique dans les expériences rapportées était de l'ordre de 0,04 à 0,08 nm et 30 mesures ont été généralement recueillies pour chaque longueur d'onde du spectre. L'ion Ar un laser (ligne de 514,5 nm) a été utilisé pour l'excitation.

Les spectres de transmission et de photoluminescence ont été obtenus pour des échantillons polis dont l'épaisseur était de $1,19 \pm 0,06$ mm pour la série $10\text{Na}_2\text{O}$, et $1,18 \pm 0,02$ mm pour les échantillons de la série $20\text{Na}_2\text{O}$.

Bibliographie

- [1] G. Poirier, M. Poulain and M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids.*, 284 (2001)117.
- [2] M. P. Glémot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [3] G. Poirier, Thèse de l'université de Rennes 1(2003).
- [26] M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba (2005).

CHAPITRE 03

PROPRIETES

SPECTROSCOPIQUES DES

IONS TERRES RARES

III.3 Caractéristiques des terres rares

Les terres rares présentent un certain nombre de caractéristique dans leur chimie que les différencient des métaux à blocs **D** [9-10] Les terres rares possèdent les particularités suivantes :

- 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.
- Les terres rares sont des métaux relativement mous .leur dureté augmente légèrement avec le plus grand nombre atomique.
- Le rayon de chaque ion de terres rares 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).
- Possèdent des points de fusion et d'ébullition élevés et sont également très actif.
- Réagissent avec de l'eau pour libérer de l'hydrogène (H_2) lentement à froid et rapidement en chauffant .Les terres rares se lient généralement à l'eau.
- Leurs composés possèdent généralement une nature ionique.
- Les composés de terres rares sont fortement paramagnétique (sauf La^{3+} et Lu^{3+}).
- Les moments magnétiques des terres rares et des ions de fer s'opposent.
- Les nombres de coordination des terres rares sont élevés (supérieurs à 6 généralement 8 ou 9 ou aussi élevés que 12).
- Les orbitales 4f dans l'ion RE^{3+} ne participent pas directement à la liaison, en raison de la protection des orbitales 5s et 5p. Leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques ne sont donc en grande partie pas affectées par le ligand [3].

III.4 Propriétés optiques des terres rares

Les propriétés optiques qui rendent les ions de terres rares propices aux applications de dispositifs luminescents fascinant sont :

- Ils émettent des lignes étroites, presque monochromatique et ont une longue durée de vie.
- La luminescence des ions RE^{3+} s'étend dans les gammes spectrales UV, vis et NIR.
- Les états électroniques de la configuration au fondamentale 4f fournissent une structure de niveau d'énergie optique complexe .il existe donc de nombreux schémas laser possibles à trois et quatre niveaux.

Il existe plusieurs états excitables adaptés au pompage optique .ces états excités se déclinent de manière non radiative en états métastable ayant une efficacité quantique radiative élevée.

La disponibilité de modèles théorique bien développés pour une analyse précise du niveau d'énergie et des intensités de transition permettant de prédire comprendre la dynamique l'état excité [3].

III.5 Spectroscopie des ions terres rares

III.5.1 Notation spectroscopiques

La position des niveaux d'énergie et leur recensement, peuvent être obtenus à partir de la mesure d'absorption et d'émission, comme peuvent être obtenus par le calcul. Il est possible de recenser tous les niveaux d'énergie de l'ion terre rare à partir de la connaissance de la configuration électronique décrivant pour chaque électron de cet ion à quelle couche et sous-couche il appartient. Chaque état de l'atome est caractérisé par son énergie et son moment cinétique total. D'autre part, les énergies que peuvent prendre les atomes dépendent de l'orientation des divers moments cinétiques intervenant dans l'atome.

Pour déterminer les schémas des niveaux à partir de la configuration électronique, il est donc nécessaire d'évaluer les moments cinétiques orbitaux, de spin et le moment cinétique total de l'atome ou de l'ion, afin d'obtenir les états dits de Russell-Sandres (ou termes L, S). Les notations et la composition de moment cinétiques sont rappelées dans les ouvrages de physique atomique [4,5].

A chaque niveau énergétique, correspond un terme spectroscopique noté ($^{2S+1}L_J$), où S représente le moment résultant des couplages entre spins

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \text{III.1}$$

L = S, P, D, F, G, ... représente le moment résultant des couplages entre orbites

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{III.2}$$

et J le moment cinétique total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) d'où ($|L - S| \leq J \leq |L + S|$).

Chaque couple (L, S) définit un terme Spectroscopique, et pour une configuration électronique donnée, on a autant de valeurs de l'énergie qu'il y a de couples (L, S).

Cette configuration dans laquelle chaque niveau est caractérisé par le triplet (L, S, J) est celle dite de couplage Russel-Sandres ou couplage L, S.

III.5.2 Niveaux d'énergie

Pour comprendre comment sont obtenues les positions des niveaux d'énergie, il est nécessaire de résoudre l'équation de **Schrödinger** :

$$H\psi = E \psi \quad \text{III.3}$$

Où ψ est la fonction d'onde associée à l'atome, E est l'énergie du niveau et H l'Hamiltonien d'interaction. Pour un ion libre possédant N électrons, et un noyau de charge Ze, de forme de trois termes [6].

$$H = H_0 + H_{E-S} + H_{S-O} \quad \text{III.4}$$

H_{conf} est l'Hamiltonien d'ordre zéro, ou l'Hamiltonien de configuration. Dans l'approximation du « champ central », qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de manière indépendante dans le champ du noyau auquel s'ajoute le potentiel moyen créé par les autres électrons, ce terme présente la somme des énergies cinétiques et potentielles des électrons. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \quad \text{III.5}$$

H_{E-S} reflète les interactions coulombiennes entre les électrons. Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux électroniques 4f, en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L et elle est fonction de la distance entre les électrons i et j :

$$H_{E-S} = \sum_{i,j(i>j)}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{III.6}$$

H_{S-O} décrit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron i. Il est connu sous le nom de couplage Spin – Orbite. Les moments S et L se couplent pour aboutir à une deuxième levée de dégénérescence en sous-niveaux $^{2S+1}L_J$, définis par leur nombre quantique J, avec $(L-S) \leq J \leq (L+S)$. Il s'écrit :

$$H_{S-O} = \sum_{i=1}^N \lambda_i \vec{l}_i \vec{s}_i \quad \text{III.7}$$

Avec λ_i les coefficients de couplage Spin-Orbite.

Les Hamiltoniens H_{C} et H_{S-O} sont introduits comme perturbation. Ceci est valable dans le cas des terres rares.

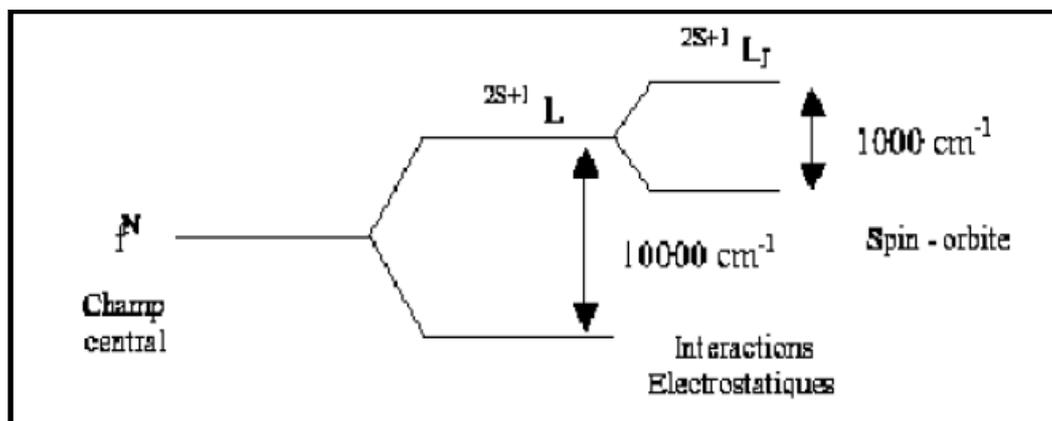


Figure III.2: Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin – orbite.

III.5.3 Effet de la matrice

Pour un ion libre en symétrie sphérique, les niveaux d'énergie sont totalement dégénérés (J niveaux). Lorsque l'ion est introduit dans un matériau vitreux ou cristallin, la symétrie change. On doit alors considérer l'influence du champ cristallin créé par les atomes de la matrice sur les électrons $4f$ des ions des terres rares. L'Hamiltonien résultant de cette perturbation peut s'écrire [1] :

$$H = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad \text{III.7}$$

Ce Hamiltonien va être fonction de la symétrie du champ cristallin dans lequel est introduit l'ion de terre rare. Sa perturbation est faible et n'entraîne qu'une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Cette dégénérescence des niveaux J est alors levée en MJ niveaux, appelés « niveaux Stark ». Seuls les premiers voisins de l'ion ont une influence sur la levée de la dégénérescence.

L'effet de la matrice sur l'ion de terre rare est beaucoup plus faible que l'interaction entre les électrons et l'interaction Spin-Orbite du fait de l'écran formé par les électrons $5s^2$ et $6s^2$ (Figure III.2).

Un état $2S+1L_j$ sera dégénéré en $J = j + \frac{1}{2}$ sous-niveaux dans le cas d'une transition purement dipolaire électrique et $J = 2j + 1$ pour une transition purement dipolaire magnétique. En général, l'environnement de l'ion fait que nous avons $J = 2j+1$ sous-niveau.

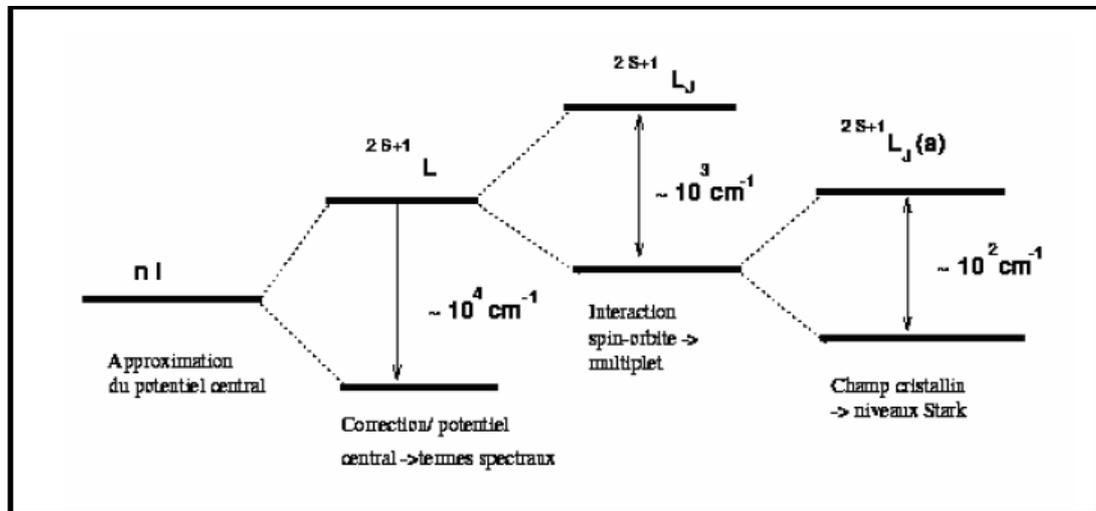


Figure III.3 : Schéma des termes correctifs de l'Hamiltonie.

III.6 Interaction du rayonnement avec les ions terres rares

L'interaction des ions terres-rares avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines transitions sont à l'origine du processus d'amplification [7].

III.6.1 Règles de sélection

L'interaction des électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [6] :

- Les interactions dipolaires électriques.
- Les interactions dipolaires magnétiques.
 - Les transitions dipolaires électriques, lorsqu'elles sont permises, sont les plus intenses. Elles sont régies par les « règles de Laporte » :

$$\Delta l = \pm 1 ; \quad |\Delta l| \leq 2l ; \quad \Delta S = 0 ; \quad |\Delta j| \leq 2l$$

Si nous définissons la parité d'un niveau comme étant égale à :

$$(-1)^{\sum_{i=1}^n l_i} \quad \text{III.8}$$

Ces règles impliquent que les transitions dipolaires électriques entre niveaux de même parité sont interdites, ce qui empêche toutes les transitions intra-configurationnelles pour la couche 4f.

- Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration 4f.
- Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration 4fⁿ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée 4fⁿ⁻¹5d¹ de parité opposée. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelées transitions dipolaires forcées. Cela est possible lorsque l'ion n'est pas situé sur un centre de symétrie (site non centro-symétrique). Ce phénomène est d'autant plus efficace que la symétrie du site occupé par l'ion est basse [8].
- Les transitions dipolaires magnétiques, sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Elles sont, quant à elles, autorisées entre états de même parité, à condition de respecter les règles suivantes :

$$\Delta l = 0 ; \Delta L = 0 ; \pm 1 ; \Delta S = 0 ; |\Delta j| = 0 ; \pm 1$$

- Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions.

III.6.2 Transitions électroniques

Il existe dans les matériaux dopés aux ions terres rares, différents types de transitions électroniques : les transitions radiatives, et non radiatives [1].

III.6.2.1 Les transitions radiatives

Au cours de leur propagation dans le matériau, les photons peuvent être absorbés par les ions terres rares, qui passent ainsi dans un niveau d'énergie supérieur. Les ions excités vont ensuite retomber sur le niveau énergétique de départ en rendant le surplus d'énergie sous forme d'un photon. Tous ces phénomènes ont comme caractéristique commune l'absorption ou l'émission d'un photon. Ce sont donc des mécanismes radiatifs [1].

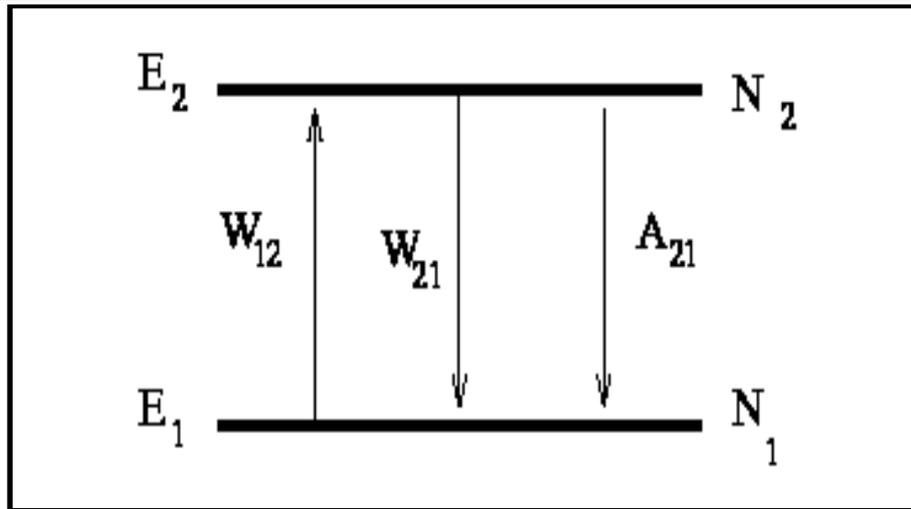


Figure III. 4 : Les principaux mécanismes d’interaction rayonnement-matière.

A. L’absorption – sections efficaces d’absorption

Soit un rayonnement électromagnétique d’énergie $E=h\nu$, traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terre rare ; un ion peut absorber un photon et faire passer ses électrons d’un niveau fondamental E_1 vers un niveau excité E_2 , l’écart énergétique E_1-E_2 correspondant à l’énergie E du photon (Figure III.5) ; N_1 représente la population du niveau fondamental et N_2 la population du niveau excité.

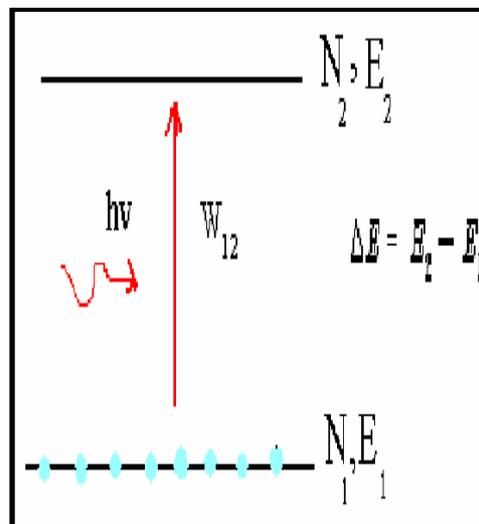


Figure III.5:Phénomène d’absorption

On peut alors écrire la variation de population des niveaux suivant la relation :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} \times \rho(\nu) \times N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad \text{III.9}$$

Avec B_{12} le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'absorption spontanée par unité de temps et $\rho(\nu)$ la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident. On définit la probabilité de transition W_{12} en s^{-1} telle que :

$$W_{12} = B_{12} \times \rho(\nu) \quad \text{III.10}$$

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

$$W_{12}(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{I(\nu)}{h\nu} \quad \text{III.11}$$

Plus généralement, la section efficace d'absorption σ_{abs} est obtenue à partir de la densité optique (DO) du matériau de la façon suivante :

$$\alpha_{abs} = \frac{\ln 10}{l} D.O(\lambda) \quad \text{Avec} \quad D.O = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{et} \quad \sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad \text{III.12}$$

Avec l : l'épaisseur du matériau (cm)

D.O : la densité optique définie par :

α : le coefficient d'absorption

N : la concentration en ions de terre rare RE (ions.cm⁻³) définie par :

$$N = \frac{[RE_{mol\%}] \cdot \rho \cdot N_a}{M} \quad \text{III.13}$$

Et ρ : la densité mesurée du matériau (g.cm⁻³).

M : la masse molaire du matériau (g.mol⁻¹).

N_a : le nombre d'Avogadro [7].

B.L'émission

B.1Emission Spontanée

Les états stables ne sont pas des états excités, et au bout d'un certain temps l'électron qui se trouve sur un tel état tombe à l'état fondamental en émettant un photon (figure III.6) .Il s'agit là du phénomène réciproque au phénomène d'absorption.

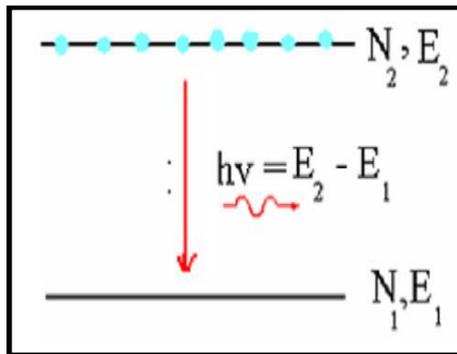


Figure III.6 : phénomène d'émission spontanée.

La polarisation et la direction du photon émis sont aléatoires, mais son énergie est

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \tag{III.14}$$

La variation de population des ions entre les niveaux d'énergie E_1 et E_2 peut s'écrire :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 = -\frac{dN_2}{dt} \tag{III.15}$$

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

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \tag{III.16}$$

Il peut y avoir plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_m . Les électrons peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. On peut ainsi définir pour chacune de ces transitions une probabilité d'émission spontanée A_{mj} . La probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \tag{III.17}$$

On définit alors le rapport de branchement β pour une transition donnée m-i par la relation :

$$\beta = \frac{A_{mi}}{\sum_j A_{mj}}$$

III.18

B.2 Emission Stimulée

La figure (III.7) montre le principe d'un phénomène à 3 particules qui est sous l'impact d'un photon, un électron situé sur le second niveau E_2 est qui se recombine sur E_1 en émettant un nouveau photon qui sera identique au photon incident. Ainsi, ce nouveau photon aura la même : direction, phase et d'énergie (donc la même longueur d'onde) que le photon incident. C'est le phénomène qui est à l'origine de l'amplification optique dans un milieu.

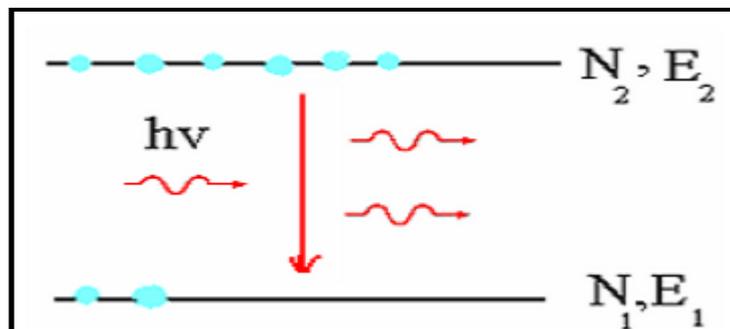


Figure III.7 : Phénomène d'émission stimulée.

Pour obtenir l'émission stimulée d'atomes, la population N_2 du niveau d'énergie E_2 doit être supérieure à celle du niveau fondamental N_1 . Ceci est obtenu en peuplant le niveau supérieur par une excitation extérieure, appelée pompage, conduisant à un phénomène d'inversion de population ; l'équilibre thermique se trouve détruit. En effet, pour un écart d'énergie important entre les niveaux excite et émetteur, la distribution de (Boltzmann $N_2/N_1 = e^{-\Delta E/KT}$) repartirait essentiellement la population sur le niveau inférieur E_1 .

III.6.2.2 Les transitions non radiatives

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, un ion de terre rare présent dans une matrice va absorber ce rayonnement et faire passer ses électrons d'un état fondamental E_1 à un niveau excite E_2 . Une fois dans son état excite, l'électron peut retrouver son état initial par deux processus :

- Radiatif comme décrite ci-dessus.
- Non radiatif.

Lorsqu'un ion se désexcite de façon non radiative, l'énergie de la transition est transférée à la matrice. Cette énergie est absorbée par les vibrations des atomes présents dans le milieu. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte.

III.7 L'Erbium Er^{3+}

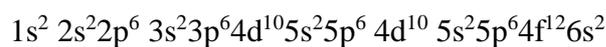
En 1843, l'Erbium a été découvert par Carl Gustav Mosander à Ytterby en Suède. L'Erbium est un élément chimique de la famille des lanthanides (terre rare), avec le symbole Er et de numéro atomique 68. C'est un métal blanc argenté lorsqu'il est artificiellement isolé, en effet, l'erbium naturel est toujours trouvé en combinaison chimique avec d'autres éléments sur Terre.



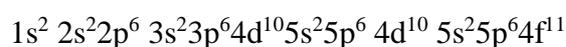
Figure III.8: Bloc d'erbium.

Il est couramment utilisé sous sa forme d'ion trivalent Er^{3+} , en particulier pour l'amplification optique. En effet, pour régénérer un signal lumineux, les amplificateurs optiques utilisent les propriétés spectroscopiques des ions de terre rare. L'ion trivalent Erbium s'est naturellement imposé grâce à sa transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, à la longueur d'onde de 1.55 μm , correspondant au minimum d'atténuation des fibres de silice. Ces propriétés intrinsèques de l'ion Erbium Er^{3+} s'explique par la composition de sa structure électronique :

Configuration électronique de l'erbium:



Configuration électronique de l'ion Erbium Er^{3+} :



La structure électronique de l'ion Erbium Er^{3+} nous montre que l'orbitale 4f contient 11 électrons. Cette sous couche s'avère être écrantée par les sous couche externe $5s^2$ et $5p^6$. Cet effet est dû à la « contraction lanthanide », phénomène caractéristique des terres rares, qui est causé par la contraction de l'orbitale 4f.

Un même niveau d'énergie n peut correspondre à plusieurs états d'un ion, on a donc l'apparition de niveaux dit dégénérés. La spectroscopie établit une suite de tous les états que peut prendre un ion (ou un atome) en fonction de son moment angulaire total, J, de la somme, sur l'ensemble des électrons qui le composent, des moments angulaires, L, et des spins, S. La figure III.9 nous montre la levée de dégénérescence successive du niveau $4f^{11}$ de l'ion Erbium Er^{3+} .

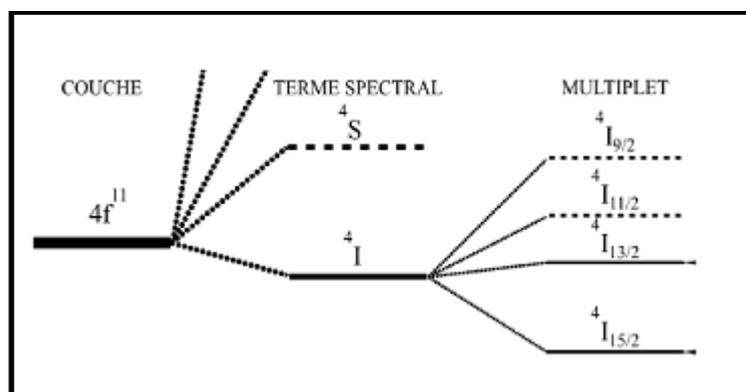


Figure III. 9 : Levée de dégénérescence Er^{3+} .

L'inclusion de ces ions erbium dans une matrice (comme la silice) fait que chaque ion erbium subit le champ électrique des atomes voisins. Ce champ modifie les propriétés de l'ion erbium par effet Stark et lève la dégénérescence des états d'énergie. La transition entre le niveau $4I_{13/2}$ et $4I_{15/2}$ présente une émission à $1.53\mu\text{m}$, longueur d'onde correspondante au minimum d'atténuation d'une fibre de silice (de l'ordre de 0.2dB/Km à $1.55\mu\text{m}$). L'analyse spectroscopique de l'ion erbium dans la matrice de verre conduit au diagramme d'énergie représenté en figure (III.10). Les longueurs d'onde des transitions entre niveaux y sont données en nanomètres.

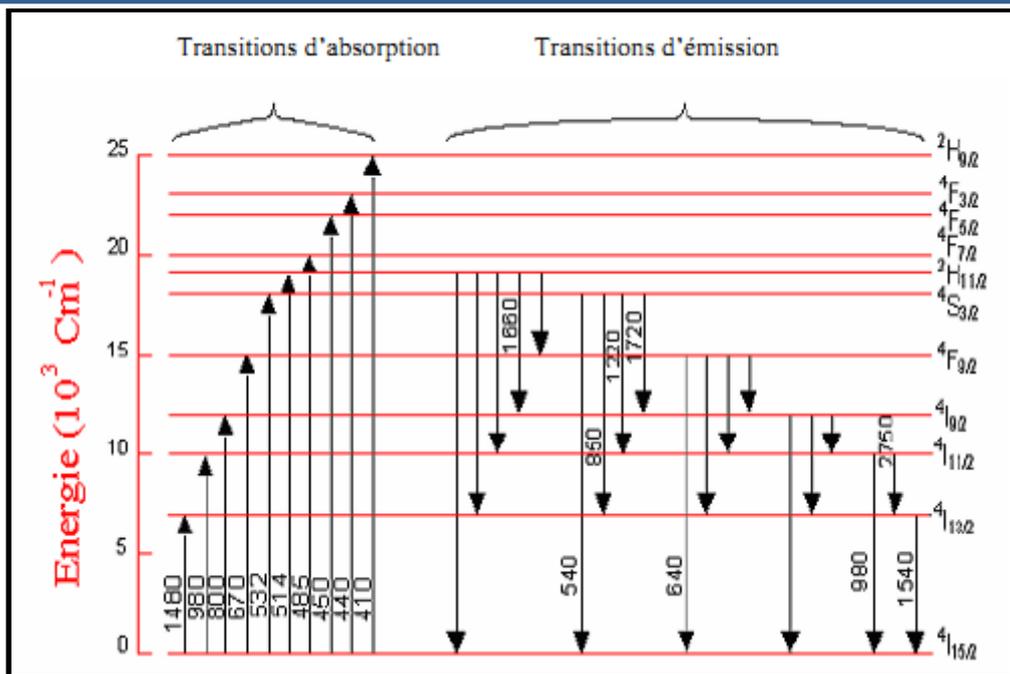


Figure III.10 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion erbium dans une matrice de verre.

La figure (III.11) présente les différents niveaux d'absorption et les différentes transitions possibles de cet atome, principalement dues à des interactions dans la couche 4f.

De plus, l'insertion de l'atome d'erbium dans une matrice vitreuse modifie ses propriétés spectrales.

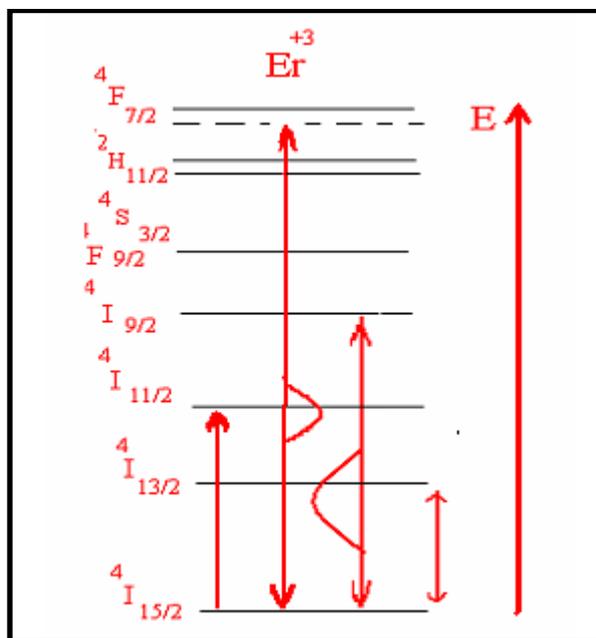


Figure III.11 : Niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} .

Bibliographie

- [1] O. Bentouila , Etude de l'effet des terres rares dans les verres Application : lasers et amplification optiques (2005) 32p ,_36p ,_38p,_ 43p_45p.
- [2] Marc Le Flohic, Contribution à l'étude et à la réalisation des lasers à fibre dopée aux ions de Terres Rares, Thèses Doctorat, Université de Rennes1(1991).
- [3] B.Tioua, Amplification optique dans les verres dopé par Er^{3+} ET Co-dopés (Er^{3+} , Yb^{3+}) dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ (2019) 14p_15p.
- [4] C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Lalôê, Mécanique quantique, Hermann, Paris (1986)
- [5] B. Cagnac, J-C. Pebay-Peyroula, Physique atomique, Dunoud, (1975)
- [6] Yoann Jestin, Verres fluorés à base de fluorindates et fluorogallates pour l'amplification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, Thèses Doctorat, Université du Maine (2002).
- [7] A. Winter, Verres Réfract ; 1982 : 36 (2), 353
- [8] Ion Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopées erbium: spectroscopie et amplification optique, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I (2003).
- [9] Z.M. Wang, Y.C. Lui, Y.S. Yin, D.R. Yuan , J. Cryst. Res. Technol .41 (2006) 1142-1147.
- [10] G. Blasse, J. Mater. Chem. Phys. 31 (1992) 3-6.

CHAPITRE 04

PHOTOLUMINESCENCE DES

VERRES Sb_2O_3 - Na_2O - ZnO

DOPES Er

IV. Introduction

Les verres d'oxydes de métaux lourds (HMO) ont reçu un énorme intérêt en raison de leurs divers avantages par rapport aux verres conventionnels basés sur SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 ou P_2O_5 . Ils possèdent des propriétés totalement différentes mais plus intéressantes : densité élevée, faible énergie de phonon, indice de réfraction linéaire et non linéaire élevé, température de ramollissement faible, grande fenêtre de transmission (UV à l'IR) et un temps de réponse ultra-rapide [1-2]. Cela les rend aptes à plusieurs applications technologiques récentes comme les composants d'optique non linéaire (ONL), commutateurs optiques ultra-rapides, limiteurs de puissance, matériaux solides hôtes pour laser à up-conversion, amplificateurs optiques, etc.,...

L'incorporation des éléments de terres rares (TR) dans différentes verres d'oxyde a été une clé pour le développement de nombreux dispositifs optiques [3]. Parmi les ions trivalents TR, l'erbium joue un rôle important dans le développement des amplificateurs à fibre haut débit à la troisième fenêtre de télécommunication opérant à $1.5\mu m$ [4] et leurs applications potentielles dans les lasers fonctionnant au processus up-conversion [5]. Par conséquent, le choix du matériau hôte de verre est très important dans le développement de dispositifs optiques plus efficaces.

Mis à part des travaux antérieurs sur les verres de tellure [6], beaucoup de recherches ont été effectuées sur des verres HMO multi-composants à base d'oxydes de Ga, Bi, Pb et Te [2]. Ces verres présentent des grandes sections efficaces d'émission et des petites pertes non-radiatives, résultant en un rendement quantique supérieur entre les différents niveaux d'énergie de terres rares. En particulier, les verres dopés-Er émettent une importante photoluminescence à la longueur d'onde de télécommunication standard de 1550 nm [7].

Les verres alcalino-antimonite ont fait l'objet de quelques études dans les systèmes binaires, Sb_2O_3 - M_2O ou dans les systèmes ternaires Sb_2O_3 - M_2O -RO (M - Li, Na, K, ou Cs et RO - PbO , ou Al_2O_3) [12-15]. L'accentuation a été faite uniquement sur leur formation et sur quelques propriétés de base telles que leur grande stabilité thermique, une fenêtre optique étendue dans le domaine infrarouge, leur dilatation thermique un peu élevé. Par ailleurs, les propriétés optiques de verres dopées à l'erbium n'ont jamais été étudiées au mieux de nos connaissances, mais il existe de nombreux travaux sur les verres dopés erbium contenant

Sb₂O₃ comme second formateur dans les verres antimoine-borate [16-,17], antimoine-silicate [18] ou les verres antimoine-phosphate [19].

Deux séries d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale d'un système ternaire : (Sb₂O₃)_{90-x} (Na₂O)₁₀ (ZnO)_x, ci-après nommées série 10Na₂O, et de (Sb₂O₃)_{80-x}(Na₂O)₂₀(ZnO)_x, ci-après nommées série 20Na₂O, où x = 5,10, 15, 20 dopées avec 0,25 % molaire de Er₂O₃

Dans ce travail, nous étudions l'influence de la composition de l'hôte, pour une concentration de dopage Er₂O₃ constante, sur les propriétés de transmission et de photoluminescence (PL). En outre, la division de niveau Stark des trois collecteurs inférieurs d'ions Er³⁺ a été déduite de la comparaison des spectres PL mesurés à température ambiante et à 4 K.

IV.2 Résultats

IV.2.1 Spectroscopie d'absorption à température ambiante

L'absorption d'un verre est le premier des paramètres spectroscopique à étudier. En effet, à partir de cette mesure, il est possible de calculer les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde.

Les spectres d'absorption pour les verres sont enregistrés à température ambiante en échelle de densité optique et mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Precisely UV-Vis-NIR à double faisceau. Cet appareil permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 200nm (ultraviolet) jusqu'à 2500nm (proche infrarouge) avec une résolution spectrale 2nm. La Figure IV.1 représente la position des niveaux d'énergie de l'ion Er³⁺ dans la matrice 70Sb₂O₃-20Na₂O-10ZnO ainsi que les longueurs d'onde des transitions optiques entre les différents niveaux.

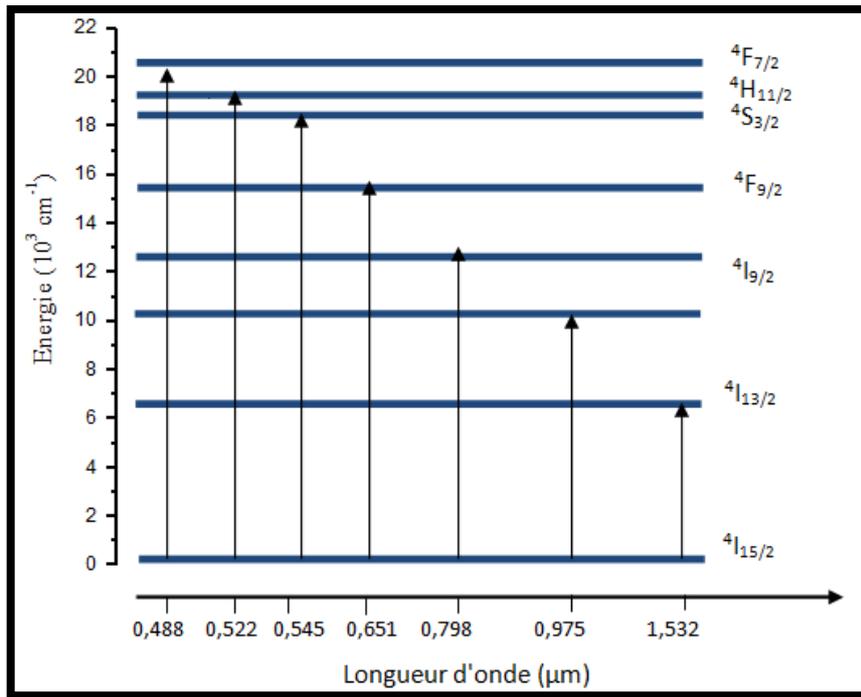


Figure IV.1: Position des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} (0,25%) dans la matrice



Comme tous les ions terres rares de configuration $(Xe) 4f^n$, où les électrons 4f de l'ion Er^{3+} se trouvent protégés de l'environnement par les couches pleines 5s et 5p. L'effet du champ cristallin s'en trouve affaibli. Donc, la position des niveaux d'énergie diffère peu d'une matrice à une autre et les niveaux d'énergie correspondant aux pics d'absorption sont indexés sans difficulté par comparaison avec les précédentes études effectuées sur d'autres matrices.

Le spectre d'absorption (figure IV.2) de verre dopé compte sept bandes d'absorptions centrées à 1533, 977, 800, 652, 546, 521 et 489 nm qui sont attribués aux transitions optiques de l'ion Er^{3+} de son état fondamental $^4I_{15/2}$ aux différents états excités $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$ et $^4F_{7/2}$, respectivement [1]. Ces raies d'absorption correspondent à l'absorption de photons par l'ion Er^{3+} dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les différents niveaux de la configuration 4f.

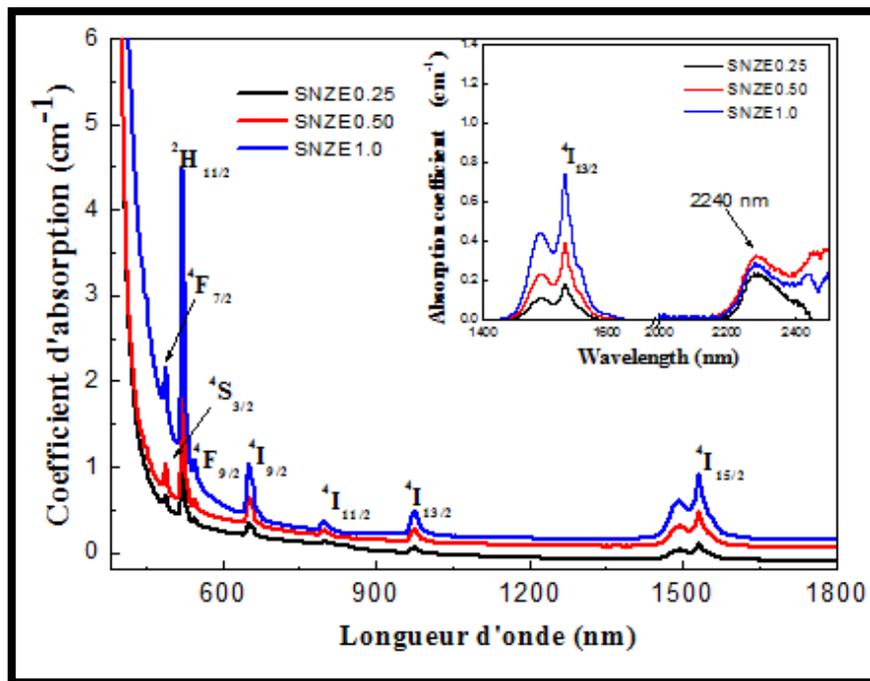


Figure IV.2: Coefficient d'absorption des verres dopés à l'erbium 70Sb₂O₃-20Na₂O-10ZnO.

IV.2.2 Spectres de transmission UV-V

Les verres préparés présentent une large gamme de transparence avec des limites d'absorption de la longueur d'onde située à environ 420 nm. La position du limite d'absorption des courtes longueurs d'onde dépend légèrement de la composition du verre on observe avec l'augmentation de la concentration en Na et/ou Zn, elle se déplace vers des longueurs d'onde plus longues. Les spectres de transmission pour la série 20Na₂O sont présentés à la figure IV. 3. Des bandes d'absorption étroites dues aux transitions 4f-4f de l'état fondamental des ions Er^{3+} vers l'état excité sont également indiquées [20].

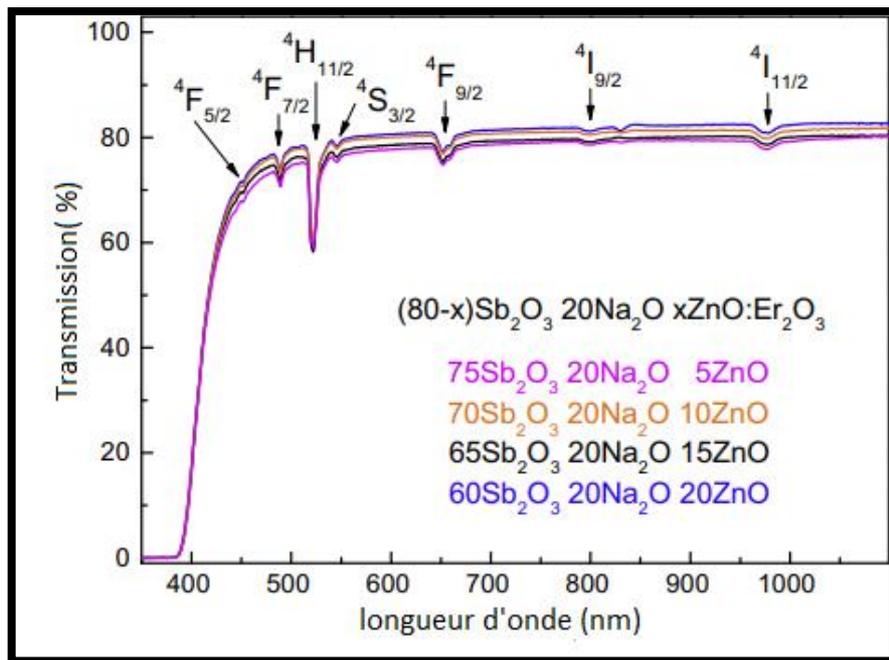


Figure IV. 3: Spectre de transmission des verres $(Sb_2O_3)_{80-x}(Na_2O)_{20}(ZnO)_x$ dopés avec 0,25 % molaire de Er_2O_3 sont indiqués pour $x = 5, 10, 15$ et 20 .

Un léger décalage du bord d'absorption dû aux changements de la composition initiale du verre pour les deux séries étudiées (10Na₂O et 20Na₂O) sont présentés à la figure. IV. 4.

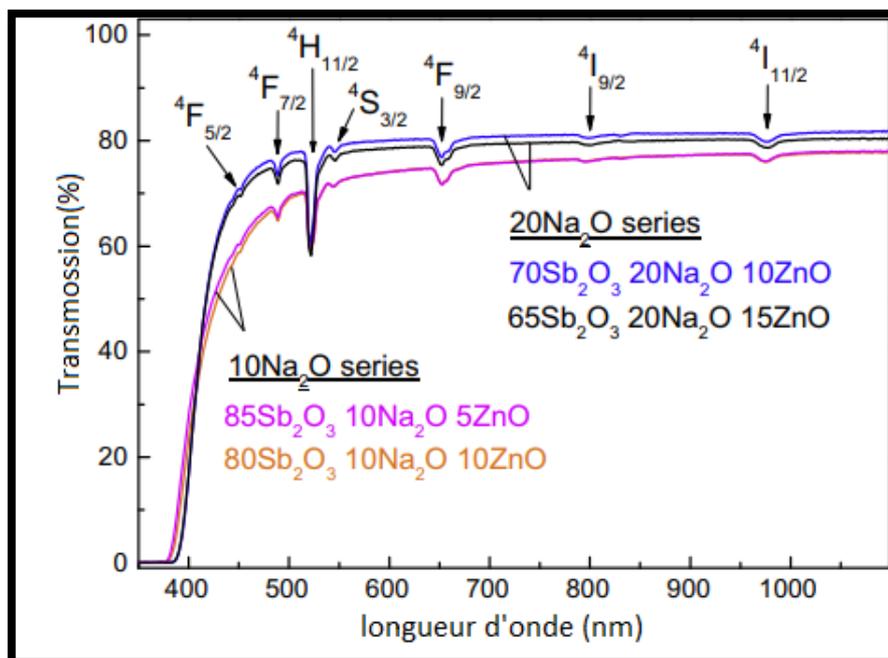


Figure IV. 4: Spectre de transmission de deux échantillons des séries 10Na₂O et 20Na₂O.

Un léger déplacement du bord d'absorption vers une longueur d'onde plus grande a pu être observé avec l'augmentation de la concentration en Na et/ou Zn. Pour la série 10Na₂O nous n'avons pas observé la transition $^4F_{5/2}$. Huit bandes d'absorption correspondant aux transitions entre l'état fondamental $^4I_{15/2}$ et les états excités d'ions Er^{3+} , dans la gamme de transparence des verres étudiés. Sept bandes dans la gamme de 400 à 1100 nm ont été observées sur les figures IV.3 et IV. 4.

IV.2.3 Spectres de transmission infrarouge

Des bandes d'absorption peuvent être présentes dans la fenêtre de transmission des verres. Elles sont dues à des impuretés, présentes dans les éléments de départ et qui restent dans la matrice vitreuse lors de la fabrication du verre. Chaque impureté a une vibration et absorbe la longueur d'onde correspondante. Les principales bandes d'absorption rencontrées dans les fenêtres des verres d'oxyde sont dues à l'eau (H₂O), aux liaisons Si-O ou encore à la présence de carbone [21].

La bande d'absorption correspondant à la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ à 1530 nm dans les ions Er^{3+} est montrée avec quatre bandes extrinsèques observée sur la figure IV. 5.

On trouve deux bandes d'absorption forte ainsi que deux bandes faibles :

- Deux bandes d'absorption forte et large à : 3 μm (3260 cm^{-1}) et 5,5 μm (1800 cm^{-1}) correspondent respectivement aux groupes OH et aux liaisons Si-O [22].
- Deux bandes mineures et faibles :
 - La bande faible à environ 4,2 μm (2380 cm^{-1}) est due aux fluctuations de la concentration de CO₂ atmosphérique lors des mesures et produit de départ utilisée [22].
 - Une bande très faible à 2,3 μm (4348 cm^{-1}), marquée par une flèche sur la figure. IV. 5, est probablement due aux vibrations Si-OH [23] avec la contribution possible des groupes carbonate (CO₃)²⁻ [24]. La contamination par le Si provient du creuset utilisé pour la préparation du verre.

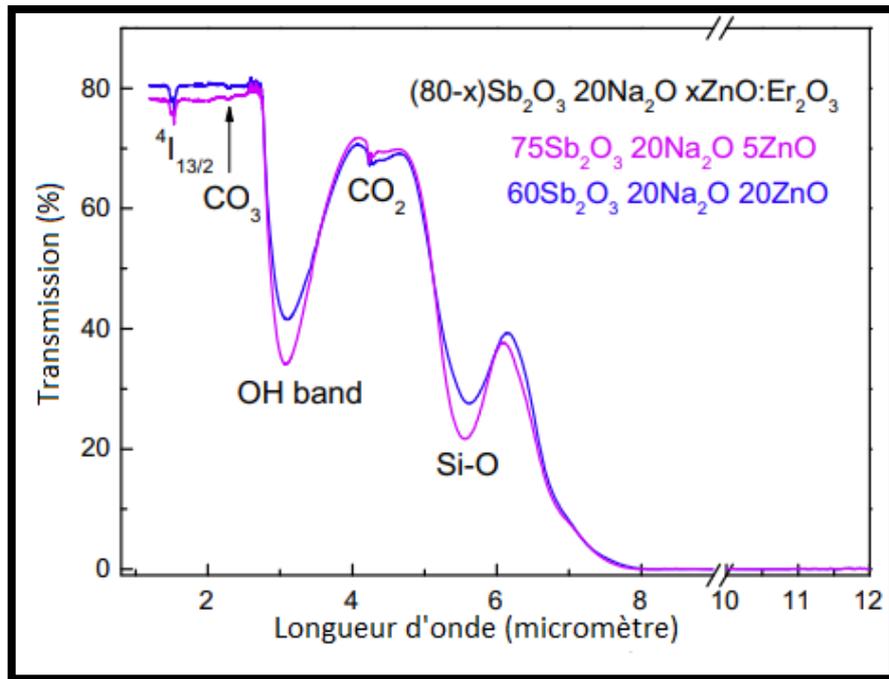


Figure. IV. 5: Spectre infrarouge pour deux échantillons de la série 20Na₂O.

IV.2.4 Coefficient d'absorption

Nous avons également calculée les valeurs de l'écart optique (E_g) à partir des coefficients d'absorption calculés. Le coefficient d'absorption a été évalué à partir de la relation III.12

La formule approximative pour $\alpha(\lambda)$ donnée dans chapitre III néglige les multiples réflexions mais ici, elle n'est utilisée que pour l'estimation des tendances des changements de la bande interdite optique en fonction de la composition de l'hôte. Les coefficients d'absorption pour des échantillons des séries 10Na₂O et 20Na₂O sont représentés en fonction de l'énergie sur la Figure IV. 6.

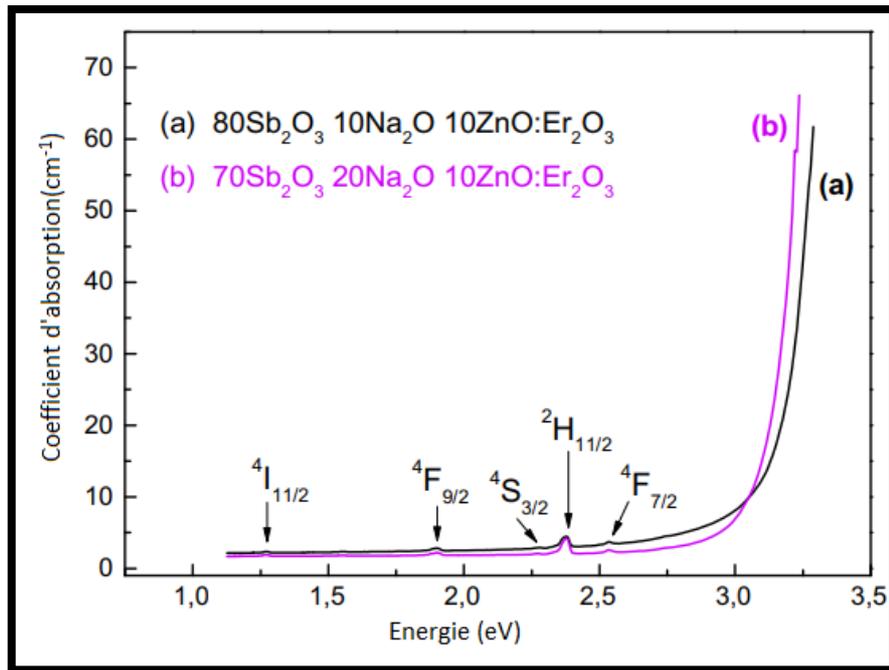


Figure IV. 6: Le coefficient d'absorption pour deux échantillons des séries 10Na₂O et 20Na₂O.

On observe un léger déplacement du bord d'absorption vers une énergie plus faible avec une teneur en Na₂O croissante. Pour la série ayant une teneur égale en ZnO ($x = 10$).

La méthode de Tauc [25] n'a pas pu être utilisée pour l'évaluation de la bande interdite optique car les verres massifs étudiés étaient trop épais pour l'évaluation du coefficient d'absorption dans la région de $\alpha(\lambda) \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons donc estimé les valeurs d' E_g à partir de l'intersection de la partie droite extrapolée de la dépendance de $\alpha(\lambda)$ avec l'abscisse (axe énergétique). Il résulte que l'écart (environ 3,1 eV) diminue avec l'augmentation de la concentration de Na et/ou de Zn.

IV.2.5 Etude photoluminescence

A. Spectre d'émission

Une luminescence à large bande du verre hôte, généralement centrée à environ l'énergie optique (E_g) de l'espace intermédiaire [26, 27,28-29], n'a pas été observée sur les échantillons étudiés, même à basse température. Les spectres PL sont définis par les transitions interne 4f-4f des ions Er^{3+} , à la fois à température ambiante et à 4 K. Les spectres PL à basse température dans le visible et l'IR sont présentés dans les figures IV. 7 et IV. 8 respectivement.

Toutes les bandes d'émission dues aux transitions 4f-4f qui pourraient être excitées par 514,5 nm ont été trouvées. Elles sont situées à 550, 670 850, 980, 1230 et 1530 nm, respectivement.

Trois bandes étroites dues à des transitions radiatives 4f-4f au sein des ions Er^{3+} sont indiquées dans la Figure. IV. 7.

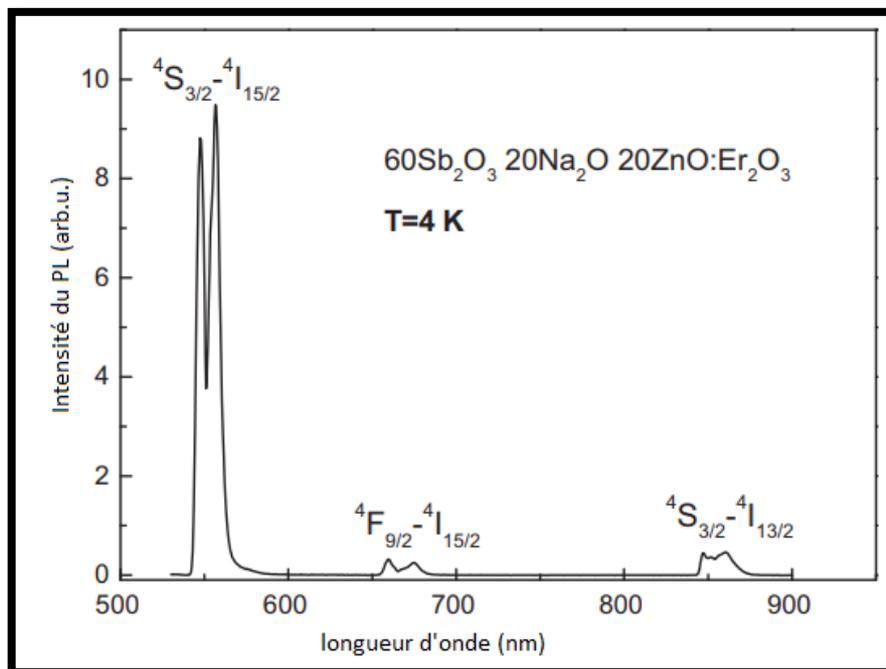


Figure IV.7 : Spectre PL à basse température d'un verre dopé à l'Er ($(Sb_2O_3)_{60}(Na_2O)_{20}(ZnO)_{20}$), mesuré dans la gamme 500-900 nm .

Quatre bandes étroites dues à des transitions radiatives 4f-4f au sein des ions Er^{3+} sont indiquées dans la Figure. IV. 8.

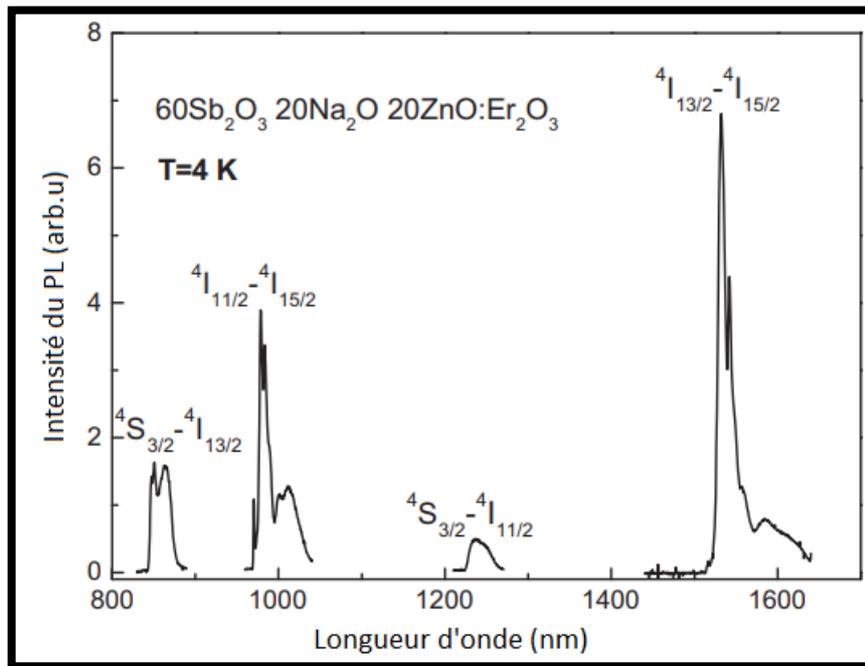


Figure IV. 8: Spectre PL à basse température du verre dopé à l'Er $(Sb_2O_3)_{60}(Na_2O)_{20}(ZnO)_{20}$, mesuré dans la gamme de 800 à 1700 nm .

B. Section efficace d'émission

Les bandes d'émission à 980 et 1530 nm, correspondant aux transitions radiatives des deux états les moins excités ($^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$) vers l'état initial $^4I_{15/2}$, ont été examinées. Ces deux bandes PL portent la même "empreinte" des niveaux Stark qui se séparent d'état de base $^4I_{15/2}$. Les spectres PL de ces deux bandes d'émission ont été mesurés à 4 K et à 300 K afin de déduire le diagramme énergétique des niveaux de Stark.

Les deux séries d'échantillons étudiées présentent une dépendance thermique et une structure fine qualitativement similaires en raison de la séparation des niveaux de Stark. Les spectres ne diffèrent que par les forces relatives des transitions individuelles contribuant à la structure fine observée. Étant donné que la séparation de niveau de Stark qui se manifeste par

une structure fine des bandes PL est indépendante de la composition, nous ne décrivons plus que les spectres de la série $20Na_2O$.

Les bandes PL à 980 nm (transition ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) et à 1530 nm (transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), mesurées à 4 K (courbes (a), (b)) et à 300 K (courbes (c) et (d)), sont représentées respectivement sur les Figures IV. 9 et IV. 10.

Pour une meilleure clarté des chiffres, nous ne traçons que les spectres pour les teneurs minimale et maximale en ZnO, c'est-à-dire 5 et 20 % en moles de ZnO. Les courbes (a) et (c) correspondent à l'hôte $(Sb_2O_3)_{75}(Na_2O)_{20}(ZnO)_5$, et les courbes (b), (d) correspondent à l'hôte $(Sb_2O_3)_{60}(Na_2O)_{20}(ZnO)_{20}$.

Les Figures IV. 9 et IV. 10 montrent clairement que l'abaissement de la température entraîne un rétrécissement considérable des bandes PL. La structure fine due à la division des niveaux de Stark est mieux résolue à 4 K.

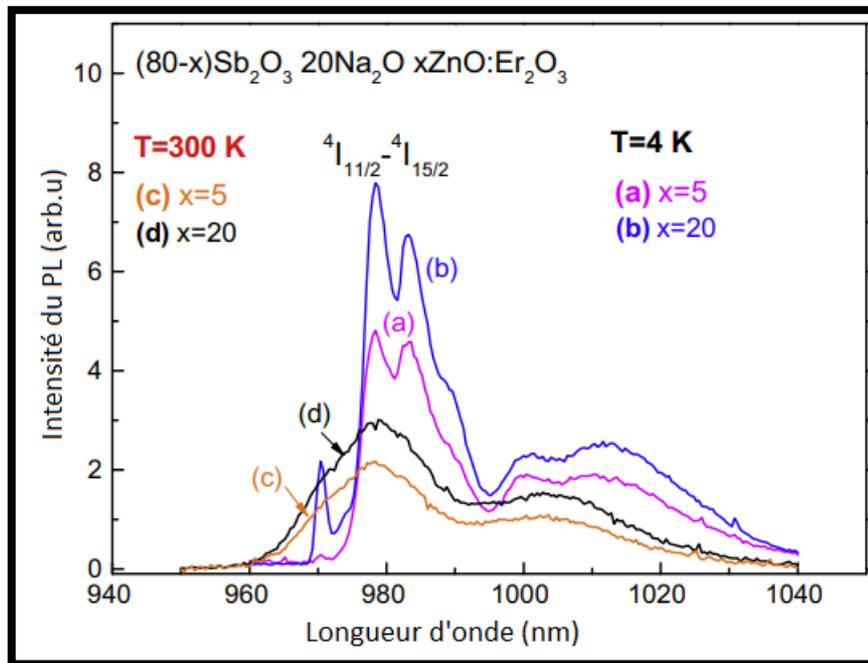


Figure IV. 9: Une structure fine de la bande d'émission à 980 nm due à la transition ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} est mise en évidence pour deux échantillons mesurés à 4 et 300 K.

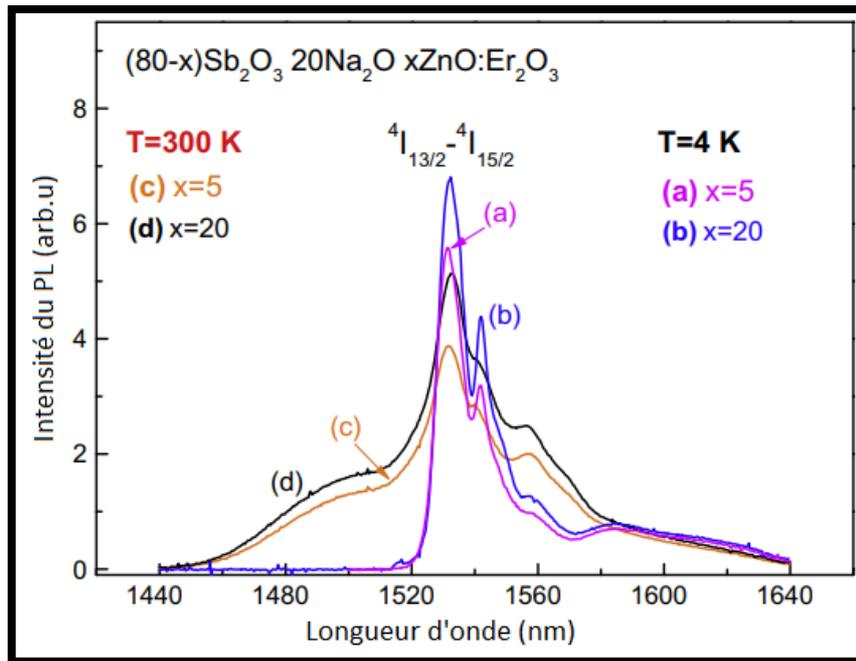


Figure IV. 10 : Une structure fine de la bande d'émission à 1530 nm due à la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} est mise en évidence pour deux échantillons mesurés à 4 et 300 K.

Il convient de noter que l'élargissement des bandes d'émission se produit principalement dans la partie haute énergie des spectres PL, et est causé par l'excitation thermique des électrons dans les états ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$ [20].

La dé-convolution des bandes PL mesurées en gaussiennes permet de convertir la structure fine des bandes PL en un diagramme d'énergie des niveaux de Stark La dé-convolution de la bande PL à 1530 nm pour l'hôte $(Sb_2O_3)_{60}(Na_2O)_{20}(ZnO)_{20}$, mesurée à 4 et 300 K, est illustrée à la Figure IV. 11.

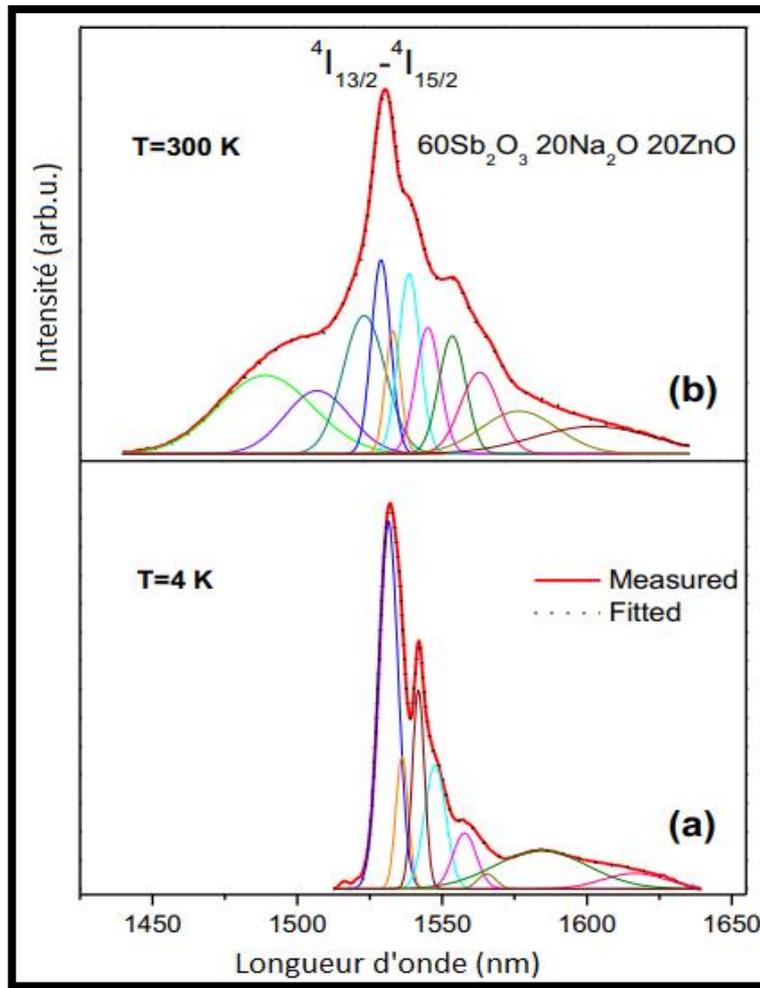


Figure IV. 11: La bande PL liée à Er^{3+} à 1530 nm pour l'hôte vitreux $(Sb_2O_3)_{60}(Na_2O)_{20}(ZnO)_{20}$.

Les spectres de la figure. IV. 11 correspondent aux courbes (b) et (d) présentées à la Figure IV. 10.

IV.2.6 Diagramme d'énergie

Un diagramme schématique de l'énergie des niveaux de Stark avec les transitions électroniques indiquées, pour les trois états Er^{3+} les plus bas dans les verres étudiés, est présenté à la figure IV. 12. Les énergies des huit sous-niveaux [30] d'état initial $^4I_{15/2}$ ont été spécifiées, et la participation des niveaux d'énergie excitée thermiquement dans les états supérieurs $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$ a été indiquée. Les transitions radiatives des $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$ sont marquées comme F_{21} , F_{31} , F_{41} et G_{21} , G_{31} , G_{41} , G_{51} , respectivement. Les étiquettes i et j dans

les transitions F_{ij} et G_{ij} représentent le i -ème et le j -ème niveau d'énergie des états supérieur et inférieur, respectivement.

Les énergies attribuées aux niveaux de Stark respectifs sont indiquées sur la droite de la figure IV. 12. Il est démontré que seuls les sous-niveaux (dans les états $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$) dans la plage d'énergie thermique électronique de 208 cm^{-1} participent aux transitions radiatives observées [20].

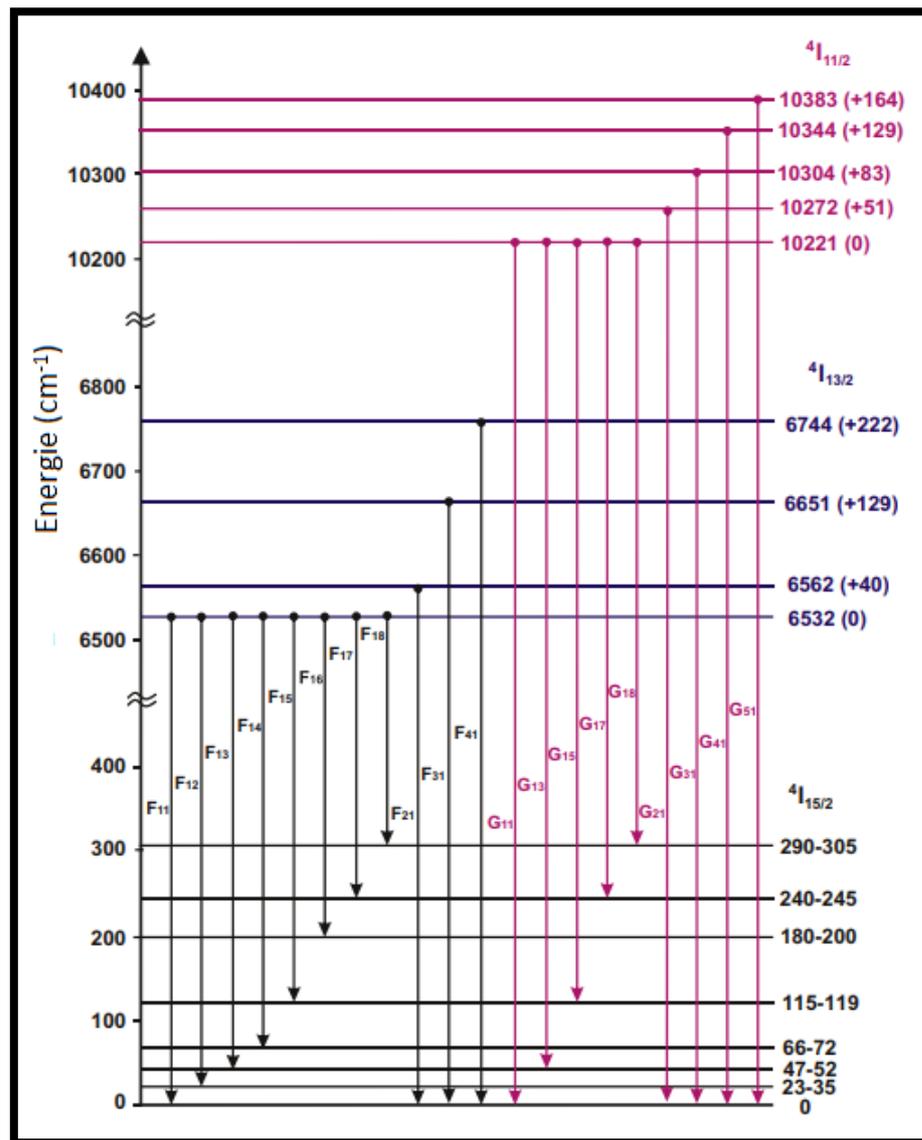


Figure IV. 12: Un diagramme d'énergie schématisant les composants Stark des états $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ et $^4I_{11/2}$ [20].

IV.3 Discussion

La limite de transmission vers l'ultraviolet est située à environ 420nm. Cela est du au faible band gap électronique de la pair libre de Sb(III). Elle dépend légèrement des composants du verre. L'augmentation de la concentration de sodium conduit à une transformation légère des courtes longueurs d'ondes en grandes longueurs d'onde et ceci est illustré par le décalage de gap optique.

Tout les bandes d'absorption liées aux ions Er^{3+} se trouvent dans le spectre étudié .les spectres de transmission IR montrent des bandes d'absorption dues aux impuretés. Deux bandes d'absorption fortes à environ 3 μm (3620 cm^{-1}) et 5.5 μm (1800cm^{-1}). Deux bandes d'absorption faibles à environ 2.3 μm (4348cm^{-1}) et 4.2 μm (2380 cm^{-1}).Où les deux bandes se trouvent dans le domaine (2-6) μm .

Des bandes d'absorption peuvent être présentes dans la fenêtre de transmission des verres. Elles sont dues à des impuretés, présentes dans les éléments de départ et qui restent dans la matrice vitreuse lors de la fabrication du verre. Chaque impureté a une vibration propre et absorbe la longueur d'onde correspondante. Les principales bandes d'absorption rencontrées dans les fenêtres des verres d'oxyde sont dues à l'eau (H_2O), aux liaisons Si-O ou encore à la présence de carbone.

Ces verres sont transparents jusqu'à 6,5 μm , ce qui est caractéristique des verres d'antimoine, pour toutes les compositions des verres étudiés et ses positions sont presque indépendantes de la composition.

Tous les spectres montrent une bande d'absorption vers 3 μm . Cette bande est originaire du groupement OH présent dans les verres, qui est due à la contamination par l'eau durant le procédé. La perturbation de la transmission à 4,2 μm est due au CO_2 présent dans la cellule de mesure. L'autre bande présente à 5,5 μm est due aux vibrations Si-O, car la synthèse de ces verres a été réalisée dans un creuset en silice qui a contamine le bain fondu et une très faible bande à 2,3 μm est probablement due aux vibrations Si – OH [23] et résiduel vibration $(CO_3)^{-2}$ des groupes carbonate [24] .Il n'y a pas une grande différence entre ces verres.

Tous ces groupes sont extrinsèques, c'est-à-dire leur intensité peut être réduite ou ils peuvent être complètement éliminés pendant la synthèse de verre [31]. Les impuretés présentes dans le verre peuvent influencer ses propriétés, les durées de vie et les rendements quantiques des transitions radiatives $4f - 4f$ des ions RE [32], mais nous ne prévoyons pas leur effet significatif sur les caractéristiques décrites (absorption / positions et intensités des bandes d'émission).

Les spectres PL sont dominés par des transitions radiatives étroites dans la couche $4f$ d'ions Er^{3+} qui pourraient être détectés à température ambiante et à basse température. Toutes les bandes d'émission dues aux transitions $4f-4f$ (trouvés à 550, 670, 850, 980, 1230 et 1530 nm) qui excités par une longueur d'ondes 514,5 nm, ont été trouvés.

Bande d'émissions à 980 et 1530 qui correspond à des transitions radiatives à partir des deux états excités les plus bas ($^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$) à l'état fondamental $^4I_{15/2}$ on été étudiés à 4K et à température ambiante afin de déduire les énergie de niveaux Stark correspondant.

L'élargissement à température ambiante est bien corrélé avec l'énergie thermique électronique qui pouvait être estimée comme $KT = 208 \text{ cm}^{-1}$ où K est la constante de Boltzmann. Compte tenu du fait que les ions Er^{3+} sont caractérisés par un nombre impair d'électrons $4f$, le nombre de les niveaux Stark dans un état donné sont toujours les mêmes (8 pour $^4I_{15/2}$), indépendantes des conditions structurelles et de la symétrie de l'hôte [15]. Ainsi la structure fine des bandes d'émission de 980 et 1530 nm mesurées à basse température permet d'identifier toutes les 8 niveaux Stark caractérisant l'état $^4I_{15/2}$ d'ions Er^{3+} .

Un diagramme d'énergie schématique pour les niveaux Stark de trois états à faible teneur en Er^{3+} dans les verres étudiés ont été déduit à partir de la structure fine mesurées des bandes PL à 980 et 1530 nm. Le diagramme révèle également la nature de l'élargissement des bandes PL $4f-4f$ à la température élevées comme indique ci-dessus. L'énergie est estimée à 208 cm^{-1} pour la température ambiante.

Bibliographie

- [1] W.H. Dumbaugh and J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992), p. 2315-2326.
- [2] D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain and J. Zavadil, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001), p. 288-295.
- [3] K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 25 (Elsevier, Amsterdam, 1998).
- [4] Y.J. Chen, Y.D. Huang, M.L. Huang, R.P. Chen, Z.D. Luo, *Opt. Mater.* 25 (2004), p. 271-278.
- [5] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994), p. 187-203.
- [6] W. J. Miniscalco, *J. Lightwave Technol.* 9, (1991), p. 234-250.
- [7] A. Polman, *J. Appl. Phys.* 82 (1) (1997), p. 1-39.
- [8] B. Dubois, J. J. Videau, and J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* 88, 355 (1986).
- [9] G. Poirier, M. Poulain, and M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284, 117 (2001).
- [10] R. E. de Araujo, C. B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, and Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81(25), 4694 (2002).
- [11] J. Minelly and A. Ellison, *Opt. Fiber Tech.* 8, 123–138 (2002).
- [12] W. A. Hedden and B. W. King, *J. Am. Ceram. Soc.* 39(6), 218 (1956).
- [13] A. Winter, *Verres Re´fract.* 36, 353 (1982). Also: French patent FR1511060 (December 18, 1967).
- [14] H. Masuda, Y. Ohta, and K. Morinaga, *J. Jpn. I. Met.* 59(1), 31 (1995).
- [15] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, and M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64, 2307 (2003).
- [16] T. Som and B. Karmakar, *Opt. Mater.* 31(4), 609 (2009).
- [17] Q. Qian, Q. Y. Zhang, H. F. Jiang, Z. M. Yang, and Z. H. Jiang, *Physica B* 405, 2220 (2010).
- [18] S. Tanabe, *J. Alloys Compd.* 408, 675 (2006).

- [19] J. Zmojda, D. Dorosz, M. Kochanowicz, and J. Dorosz, *Photon. Lett. Poland* 2(2), 76 (2010).
- [20] J. Zavadil, Z.G. Ivanova, P. Kostka, M. Hamzaoui, M.T. Soltani. *Journal of Alloys and Compounds* 611 (2014) 111–116.
- [21] M.Hamzaoui, ''Verres d'oxyde lourds à base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimique et application à l'amplification optique''. Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [22] M. Iezid, M. Legouera, F. Goumeidane, M. Poulain, V. Nazabal, R. Lebullenger, *J.Non-Cryst. Solides* 357 (2011) 2984.
- [23] KM Davis, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solides* 201 (1996) 177.
- [24] R.N. Clark, *Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy*, in: A.N. Rencz (Ed.), *Manual of Remote Sensing*, vol. 3, John Wiley and Sons, New York, 1999, pp. 3–58.
- [25] J. Tauc, in: J. Taus (Ed.), *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, New York, 1974, p. 159.
- [26] M. Nouadji, Z.G. Ivanova, M. Poulain, J. Zavadil, A. Attaf, *J. Alloys Comp.* 549 (2013) 158.
- [27] M.R. Sahar, D. Holland, *J. Non-Cryst. Solids* 140 (1992) 107.
- [28] B.T. Kolomiets, T.N. Mamontova, A.A. Babaev, *J. Non-Cryst. Solids* 4 (1970) 289.
- [29] J. Zavadil, M. Kubliha, P. Kostka, M. Iovu, V. Labas, Z.G. Ivanova, *J. Non-Cryst. Solids* 377 (2013) 85.
- [30] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals, Their Physics and Properties*, Springer-Verlag, Berlin, Heilderberg, New York, 1981, p. 120.
- [31] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, *Opt. Mater.* 36

(2013) 500.

[32] Shixun Dai, Junjie Zhang, Yu Chunlei, Gang Zhou, Guonian Wang, Hu Lili, Mater.

Lett. 59 (2005) 2333.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Des verres antimonites dans deux séries de compositions $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{90-x}(\text{Na}_2\text{O})_{10}(\text{ZnO})_x$, et $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{80-x}(\text{Na}_2\text{O})_{20}(\text{ZnO})_x$, où $x = 5, 10, 15, 20$ dopés avec 0,25 % en moles de Er_2O_3 ont été préparés et caractérisés par transmission et PL. Les verres présentent une gamme de transmission relativement large.

Les limites transmission VIS et IR ont été trouvés à 420 nm et 6,5 μm , respectivement. Toutes les bandes d'absorption observée des ions Er^{3+} dans toute la gamme de transmission ont été définis.

La transmission dans la région infrarouge est donnée par quatre bandes extrinsèques dues aux vibrations des groupes OH^- , Si-O, CO_2 et $(\text{CO}_3)^{2-}$ carbonate.

Les spectres du PL sont dominés par des transitions radiatives étroites 4f-4f au sein des ions Er^{3+} qui ont été observées à la fois à température ambiante et à basse température. Il a été démontré que le verre hôte étudié supporte toutes les transitions radiatives liées à Er^{3+} , situées à 550, 670, 850, 980, 1230 et 1530 nm, qui tombent dans la gamme spectrale étudiée.

L'attention s'est concentrée sur la structure fine de deux bandes PL à 980 et 1530 nm qui représentent les transitions entre les deux états excités les plus bas $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$ et d'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$.

Une mesure détaillée de ces bandes PL à 4 K et 300 K, suivie de la dé-convolution des spectres en gaussiens, a permis de déduire le diagramme énergétique schématique de la séparation des niveaux de Stark pour les trois états d'ions Er^{3+} les plus bas. Une telle procédure permet d'attribuer des énergies aux niveaux de Stark de chaque état et révèle la nature de l'élargissement des bandes PL lié à la température lorsque la température est élevée de 4 à 300 K.

Résumé

Deux séries de compositions, $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{90-x}(\text{Na}_2\text{O})_{10}(\text{ZnO})_x$ et $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{80-x}(\text{Na}_2\text{O})_{20}(\text{ZnO})_x$, dopées avec 0,25 % molaire de Er_2O_3 étudiées par spectroscopie de transmission et de photoluminescence (PL), ont été choisies pour cette étude. Les spectres de transmission présentent des bandes d'absorption nettes centrées sur 450, 489, 521, 545, 652, 795, 975 et 1530 nm, qui correspondent à l'absorption d'ions Er^{3+} et qui sont attribuées aux transitions optiques de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ aux états excités $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ et $^4\text{I}_{13/2}$, respectivement. On a constaté que l'écart optique varie de 3,09 à 3,15 eV avec une tendance à diminuer à des teneurs plus élevées en Na_2O et/ou ZnO . Quatre bandes extrinsèques dues aux vibrations des groupes OH, Si-O, CO_2 et $(\text{CO}_3)^{2-}$ carbonate ont été identifiées dans la région infrarouge. Les spectres d'émission sont submergés par les bandes d'émission étroites 4f-4f. La structure fine des bandes d'émission à 980 et 1530 nm, correspondant aux transitions radiatives entre les deux états excités les plus bas des ions Er^{3+} et l'état fondamental, a été étudiée à température ambiante et à 4 K. Un diagramme énergétique schématique de la séparation des niveaux de Stark pour les trois états les plus bas $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}$ a été déduit et la nature de l'élargissement de la température des bandes PL 4f-4f a été discutée.

Abstract

Two series of compositions, $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{90-x}(\text{Na}_2\text{O})_{10}(\text{ZnO})_x$ and $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{80-x}(\text{Na}_2\text{O})_{20}(\text{ZnO})_x$, doped with 0.25 mol% Er_2O_3 , have been chosen for this study. Transmission spectra exhibit sharp absorption bands centred at 450, 489, 521, 545, 652, 795, 975 and 1530 nm, which correspond to absorption of Er^{3+} ions and they are attributed to the optical transitions from the ground state $^4\text{I}_{15/2}$ to the excited states $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ and $^4\text{I}_{13/2}$, respectively. The optical gap has been found to vary from 3.09 to 3.15 eV with a tendency to decrease at higher Na_2O and/or ZnO contents. Four extrinsic bands due to OH, Si-O, CO_2 , and $(\text{CO}_3)^{2-}$ carbonate group vibrations have been identified in the infrared region. Emission spectra are overwhelmed by narrow 4f-4f emission bands. Fine structure of emission bands at 980 and 1530 nm, corresponding to radiative transitions from two lowest excited states of Er^{3+} ions to the ground state manifold have been investigated at room temperature and at 4 K. A schematic energy diagram of Stark levels splitting for the three lowest manifolds $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ and $^4\text{I}_{15/2}$ has been deduced and the nature of temperature broadening of 4f-4f PL bands has been discussed.