



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 énergétique et énergie renouvelable

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Rouag Chafia

Le : 24-06-2021

Etude les propriétés optiques des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ dopé par Er^{+3}

Jury :

| | | | | |
|-----------------|-----------------|-----|-------------------------------|------------|
| Mr | Moumni Mustafa | Pr | Université Med Khider- Biskra | Présidente |
| Mr | Baazouzi Mourad | MCA | Université Med Khider- Biskra | Rapporteur |
| M ^{me} | Hachani Souad | MCB | Université Med Khider- Biskra | Examineur |

Année universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENT

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

Mes remerciements s'adresse au **Dr Mourad Baazouzi** de l'université de Biskra pour l'encadrement de la thèse et son aide.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels de l'Université de Biskra. Je désire aussi remercier les professeurs de laboratoire 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 :

Le professeur **Mustafa Mounni** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire. Et Mme **Hachani Souad** qu'elle a manifestée a mon travail en acceptant d'être examinateur.

DÉDICACES

Dédier ma remise de diplôme et ma joie :

A qui Dieu a confié prestige et dignité ... A celui qui m'a appris à donner sans attendre ... A qui je porte son nom avec fierté ... J'espère que Dieu prolonge ta vie ... **Mon chère père.**

Et à mon ange dans la vie... au sens de l'amour et au sens de la tendresse et dévouement ... au sourire de la vie et au secret de l'existence A qui sa supplication était-elle le secret de mon succès ... **Ma chère maman.**

A mon cher frère haoues.

A mes chères sœurs Hanin, Maha, Douaa.

A toute ma famille.

A tous ceux qui m'ont aidé avec tous ce qu'il pouvait pour terminer ma carrière universitaire.

Sommaire

| | |
|------------------------------|---|
| Introduction générale :..... | 1 |
|------------------------------|---|

Chapitre I : étude bibliographie

| | |
|---|----|
| I.1: Introduction : | 1 |
| I.2. Historique : | 4 |
| I .3. Définition du verre : | 5 |
| I .4 .Elaboration de verre : | 6 |
| I .5 .la transition vitreux :..... | 6 |
| I.6. Modèle structures de verres :..... | 7 |
| I.6.1 .Modèle de goldschmidet :..... | 7 |
| I.6.2 .modèle de zachariasen : | 8 |
| I.6.3. Modèle de l'empilement compact désordonné : | 9 |
| I.7.1 .Les oxydes formateurs de la maille de verre :..... | 9 |
| I.7.2. Les oxydes modificateurs de la maille de verres :..... | 10 |
| I.7.3. Les oxydes intermédiaires : | 10 |
| I.8. Types des verres : | 10 |
| I.8 .1 .verres naturels :..... | 10 |
| I.8 .2 . Les verres spéciaux :..... | 11 |
| I.8.2 .1 . Verres d'halogénures : | 11 |
| I.8.2 .2 .Verres chalcogenures : | 12 |
| I.8.2 .3 .verres de fluores : | 12 |
| I.8.2 .4 .verres d'oxyde..... | 12 |
| I.8.2.4.1. Verres de silice:..... | 12 |

| | |
|--|----|
| I.8.2 .4 .2 .Verres d'oxyde lourdes:..... | 13 |
| I.9. Les verres d'oxyde d'antimoine : | 13 |
| I.9.1. Historique : | 13 |
| I.9.2 .Structure d'oxyde d'antimoine : | 14 |
| I.9.3 .Intérêt des verres de Sb ₂ O ₃ :..... | 15 |
| I.9.4 .les propriétés physiques et chimiques :..... | 15 |
| I.10.1.spectroscopie des terres rares : | 16 |
| I.10.2. Niveaux d'énergie des ions terres rares :..... | 17 |
| I.10.3. Effet de la matrice : | 19 |
| I.10.4. Interaction du rayonnement avec les ions terres rares :..... | 19 |
| I.10.5. Règles de sélection : | 20 |
| I.10.6. Transitions optiques entre niveaux des terres rares :..... | 21 |
| • Absorption : | 21 |
| • Emission : | 22 |
| • Emission stimulée : | 22 |
| • Emission spontanée :..... | 23 |
| • La relaxation multiphonon..... | 23 |
| I.10.7 .Caractéristiques des terres rares : | 24 |
| I.11.L'Erbium Er ⁺³ :..... | 24 |
| Bibliographie :..... | 28 |

Chapitre II : Techniques expérimentales

| | |
|---------------------------------------|----|
| II.1.Introduction | 29 |
| II.2. Procédure expérimentales :..... | 29 |
| II. 2.1. Composition du verre :..... | 29 |

| | |
|---|----|
| II.2.2. Produits des départs : | 29 |
| II.2.3. Choix de creuset : | 29 |
| • Tubes de verre sodocalcique..... | 29 |
| • Tubes de silice | 30 |
| II.2.4. La synthèse des verres : | 30 |
| II.3. Techniques expérimentales : | 34 |
| II.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage « DSC » :..... | 34 |
| II.3.2. Masse volumique :..... | 36 |
| II.3.3. Techniques de caractérisation optique :..... | 37 |
| II.3.3.1 : Spectroscopie UV-Visible d'absorption : | 37 |
| II.3.3.2 : Transmission Infrarouge : | 38 |
| II.3.4 : Mesures de luminescence : | 41 |
| II.3.4.1. Spectre d'excitation :..... | 41 |
| II.3.4.2 : Spectre d'émission..... | 42 |
| Bibliographie :..... | 43 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction : | 44 |
| III.2. Analyse thermique : | 44 |
| III.3. Masse volumique : | 45 |
| III.4. Propriétés optiques:..... | 47 |
| III.4.1. Spectroscopie UV-Visible d'absorption :..... | 47 |
| III.4.2. Spectroscopie de transmission UV-V :..... | 49 |
| III.4.2.1. Calcul du gap optique : | 50 |
| III.4.2.2 Section efficace d'absorption :..... | 51 |

| | |
|--|----|
| III.5. Transmission infrarouge : | 53 |
| III.6. Luminescence des verres : | 55 |
| Bibliographie..... | 58 |
| Conclusion générale : | 59 |

Liste des figures

Liste des figures :

| Les figures | pages |
|---|-------|
| Figure I.1 : Genèse de l'état vitreux. | 7 |
| Figure I.2 : Représentation plane d'un réseau tétraédrique de SiO ₂ . (a), réseau régulier de la cristobalite; à (b) réseau désordonné du verre de silice. | 8 |
| Figure I.3 : Verre multi composants. | 10 |
| Figure I.4 : Les structures de (a) α -Sb ₂ O ₃ , sénarmontite, (b) β -Sb ₂ O ₃ , valentinite 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 . | 15 |
| Figure I.5 : Tableau périodique des éléments. | 17 |
| Figure I.6 : Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin - orbite. | 19 |
| Figure I.7 : Schéma des termes correctifs de l'Hamiltonien. | 20 |
| Figure I.8 : Absorption d'un photon. | 22 |
| Figure I.9 : Principe de l'émission stimulée d'un photon. | 22 |
| Figure I.10 : Emission spontanée d'un photon. | 23 |
| Figure I.11 : bloc d'erbium. | 25 |
| Figure I.12 : Levée de dégénérescence Er ³ . | 25 |
| Figure I.13 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion erbium dans une matrice de verre. | 26 |
| Figure I.14 : Niveaux d'énergie de l'ion Er ³⁺ . | 27 |
| Figure II.1 : Balance KERN. | 31 |
| Figure II.2 : Photographie des échantillons du système SN(x)W0.25Er. | 32 |
| Figure II.3 : Résumé de synthèse de verre. | 33 |
| Figure II.4 : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC LABSYS evo. | 34 |
| Figure II.5 : Schéma d'une cellule DSC. | 35 |
| Figure II.6 : Courbe DSC (thermogramme) conventionnelle d'un verre. | 36 |
| Figure II.7 : L'appareille utilisé pour mesurer la masse volumique. | 37 |
| Figure II.8 : Spectrophotomètre UV-Vis Perkin Elmer lambda35. | 38 |
| Figure II.9 : Domaines spectraux dans L'IR. | 39 |
| Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR. | 41 |
| Figure II.11 : Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et | 42 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| d'émission. | |
| Figure III.1: Courbe de DSC des verres du système $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 44 |
| Figure III.2 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 46 |
| Figure III.3: Spectre d'absorption des verres $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 48 |
| Figure III.4: Spectre de transmission des verres $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 49 |
| Figure III.5 : la section efficace d'absorption à $1.532 \mu\text{m}$ des verres $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 52 |
| Figure (III.6): Spectre infrarouge des verres de système $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 54 |
| Figure III.7. Spectre d'excitation pour $\lambda_{\text{emi}}=555 \text{ nm}$ des verres $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 56 |
| Figure III.8 : Spectre d'émission pour $\lambda_{\text{ex}}=480 \text{ nm}$ des verres $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 56 |

Liste de tableau

Liste de tableau :

| Les tableaux | pages |
|--|-------|
| Tableau (I.01) : Rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs de verres | 9 |
| Tableau (I.02) : composition moyenne du verre sodocalcique industriel et le verre pyrex. | 11 |
| Tableau (II.1): caractéristiques physicochimiques des produits de départ. | 29 |
| Tableau (III.1). Température de transition vitreuse T_g des verres du système $SN(x)W0.25Er$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 45 |
| Tableau (III.2) : Densité et volumes molaires des verres des systèmes $SN(x)W0.25Er$. | 46 |
| Tableau (III.3) : Les valeurs du coefficient de transmission des bandes transmission des verres $SN(x)W0.25Er$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 50 |
| Tableau (III.4): Valeurs des bords d'absorption et énergies du gap optique des verres $SN(x)W0.25Er$. | 51 |
| Tableau (III.5): Largeurs à mi-hauteur et la surface de bande d'absorption 1532 nm des verres $SN(x)W0.25Er$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 53 |
| Tableau (III.6) : Les valeurs du coefficient d'absorption des bandes O-H et Si-O pour les systèmes $SN(x)W0.25Er$ ($x=10, 20, 30, 40$). | 55 |

Introduction générale

Introduction générale :

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

Les amplificateurs optiques sont des éléments importants dans la communication optique et la physique des lasers. Plusieurs matériaux solides sont utilisés comme des hôtes pour les lasers et l'amplification optique. Parmi ces matériaux, les verres dopés par des ions de terres rares s'avèrent être comme des bons matrices hôtes. Parmi ces verres, on trouve les verres antimonite qui sont des matériaux très prometteurs en raison de leur grande non-linéarité optique. De plus, le verre riche en oxyde d'antimoine peut être considéré comme un candidat approprié pour les amplificateurs optiques et l'étréage de fibres en raison de sa capacité à transmettre dans une large plage de longueurs d'onde (0.3-6 μm) et leur indice de réfraction élevé ($n > 2.0$) [2], haute densité, haute constante diélectrique, bonnes propriétés thermiques et faibles pertes de phonons [3,4].

L'optimisation des propriétés optiques des verres est une tâche très importante avant leur application aux dispositifs optiques. La spectroscopie optique est la technique indispensable pour expliquer les propriétés d'absorption et d'émission des verres dopés Er^{3+} . Les propriétés d'émission des ions Er^{3+} varient considérablement 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 développer de nouveaux matériaux de compositions différentes pour étudier et élucider leur comportement dans différents hôtes à différentes concentrations. [5]

Ce travail de recherche a pour destination principale développement d'un matériau vitreux à base d'oxyde antimoine pour utilisation comme amplificateur optique opérant et d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation. Nous avons sélectionné un système de verre contenant un formeur de verre Sb_2O_3 additionné d'oxyde de métaux de transition comme oxyde intermédiaire (WO_3) et de modificateurs de réseau tels Na_2O dopés par des ions terres rares (l'erbium) pour déterminer certaines propriétés spectroscopiques.

Ce travail s'articule autour de 03 chapitres :

Introduction générale

Le premier chapitre : permet de situer le contexte de l'étude, nous présentons des généralités sur le domaine des verres spéciaux et les principales propriétés optiques des ions de terres rares.

Le deuxième chapitre regroupera des détails sur les procédures expérimentales, telles que l'élaboration des verres à base de Sb_2O_3 dopé terre rare, mode opératoire, appareillage, et dispositifs expérimentaux utilisés pour déterminer les différentes propriétés (thermiques, physiques et optiques).

Le troisième chapitre se concentre les résultats ainsi que la discussion.

Enfin, le travail est clôturé par une conclusion générale qui soulignera tous les résultats les plus marquants de ce travail.

Bibliographie :

- [1] R.W. Douglas & S. Frank, “A History of Glassmaking”, Foulis& Co (Londres), (1972).
- [2] A. E. Ersundu, M. Çelikbilek, M. Baazouzi, M. T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, Journal of Alloys and Compounds 615 (2014) 712-718.
- [3] M. ÇelikbilekErsundu, A. E. Ersundu, M. T. Soltani, M. Baazouzi, Ceram. Int. 43 (2017) 491-497.
- [4] P. Petkova, P. Vasilev, M. Mustafa, I. Parushev, M. T. Soltani, Spectrochim. Acta A 152 (2016) 475-479
- [5] B.Tioua, Thèsedoctorat, UniversitéBiskra, (2019).

Chapitre I:
Etude bibliographique

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,..), et nous rappelons l'origine des niveaux d'énergie des ions terres rares dans un milieu solide. Ensuite, nous présentons les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétique avec les ions terres rares et nous définissons les divers paramètres spectroscopiques de ces ions

I.2. Historique :

Le verre a été l'un des premiers matériaux utilisés par les hommes préhistoriques pour réaliser des outils tranchants : l'obsidienne, verre d'origine volcanique est composé à environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12 000 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 XXème siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple) [1].

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. [2]

I .3. Définition du verre :

« Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». L'état physique correspondant est appelé état vitreux. Cette définition n'impose aucune restriction quand à la manière dont est obtenu le matériau vitreux. D'un autre côté cependant, elle met l'accent sur un critère à la fois simple et fondamental, qui est le phénomène de la transition vitreuse. [3]

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

1. Une définition opérationnelle : « Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé ». Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.
2. Une définition structurale : « Le verre est un solide non cristallin » Suivant cette voie, les termes « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes. [3]

I.4 .Elaboration de verre :

On peut obtenir le verre par trois voies différentes :

1. A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.
2. A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.
3. A partir d'une phase liquide cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qu'il suit par un refroidissement très rapide pour éviter la recristallisation. [4]

I.5 .La transition vitreuse :

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La figure 1 montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à T_L pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessous de T_L se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de T_L . Mais à la température T_g où la viscosité atteint environ 10^{12} Pa. s, il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche à cette température T_g on n'observe pas de changement brutal du volume c'est le cas lorsqu'il y a un passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de T_g . La substance obtenue au-dessous de T_g , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre.

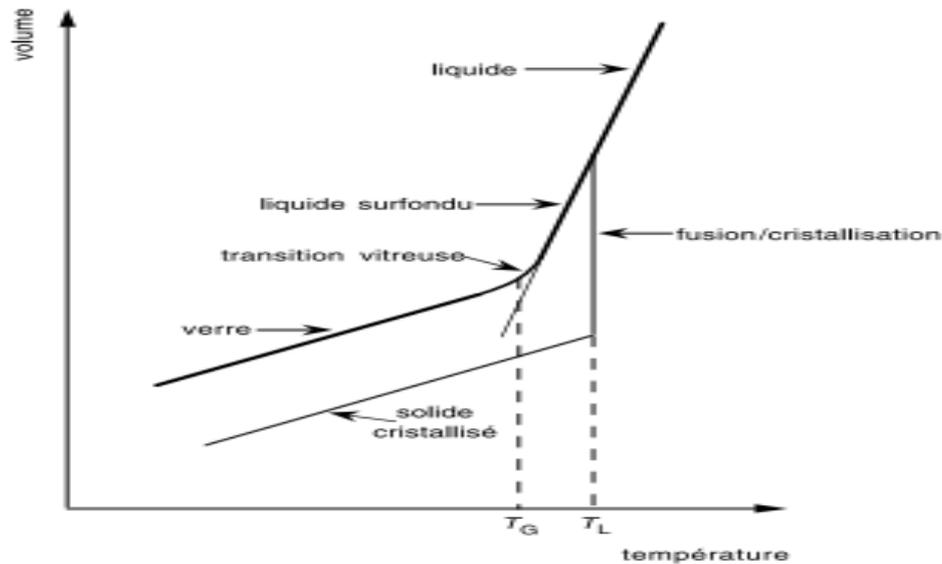


Figure I.1 : Genèse de l'état vitreux.

La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de diverses propriétés comme l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique : on constate systématiquement à T_g un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de T .

Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles :

- Un liquide est caractérisé par sa structure c'est-à-dire un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact que la température est basse.
- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, qu'on appelle « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard », est proportionnel à la viscosité.
- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température [5].

I.6. Modèle structures de verres :

I.6.1 .Modèle de goldschmidt :

En 1926, Goldschmidt a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques. Il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type $MmOn$ (M le cation). Il a également considéré que la formation vitreuse est possible si le rapport des rayons atomiques (r_a/r_c) est compris entre 0.2 et 0.4 ou et sont respectivement les rayons

ioniques de l'anion et de cation . Cette condition est satisfaite pour les oxydes SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 ; et par suite pour BeF_2 . En cristallographie le rapport $0.2 < (r_a / r_c) < 0.4$ implique une structure tétraédrique avec 4 anions aux coins. Par conséquent Goldshmidt a affirmé que cet arrangement tétraédrique est nécessaire pour la formation vitreuse. Mais cette condition n'est plus applicable pour certains cas, par exemple l'oxyde BeO impossible de le vitrifier. [6]

I.6.2 : Modèle de zachariasen :

Le modèle du réseau désordonné proposé par Zachariasen (1932) et appuyé expérimentalement par Warren (1933) a apporté un grand nombre d'idées nouvelles par rapport au modèle des microcristallites proposé en 1835 par Frankenheim et défendu par l'école russe de Lebelev selon lequel le verre serait composé de petits cristaux appelés les "cristallites".

Prenons l'exemple de la silice. On considère que le motif de base, le tétraèdre SiO_4 , se retrouve dans le verre comme dans le cristal. On dit que l'ordre à courte distance est conservé. Dans le cristal (Figure 2.a), ces tétraèdres s'enchaînent les uns aux autres de façon régulière le long de chaînes (pyroxène), de plans (mica) ou sous forme d'un réseau tridimensionnel (quartz). Dans le verre (Figure 2.b), on peut, moyennant quelques modifications des angles et des longueurs de liaison, imaginer un enchaînement irrégulier tridimensionnel. L'ordre à grande distance disparaît et on obtient un matériau "amorphe" ne donnant pas de cliché de diffractions nettes, mais simplement quelques anneaux plus ou moins flous. Une telle représentation semble maintenant universellement adoptée. Elle est confirmée par les études de diffraction qui ont été réalisées depuis et qui montrent que l'on retrouve dans le verre les distances Si-O, O-O et Si-Si entre atomes premiers voisins.

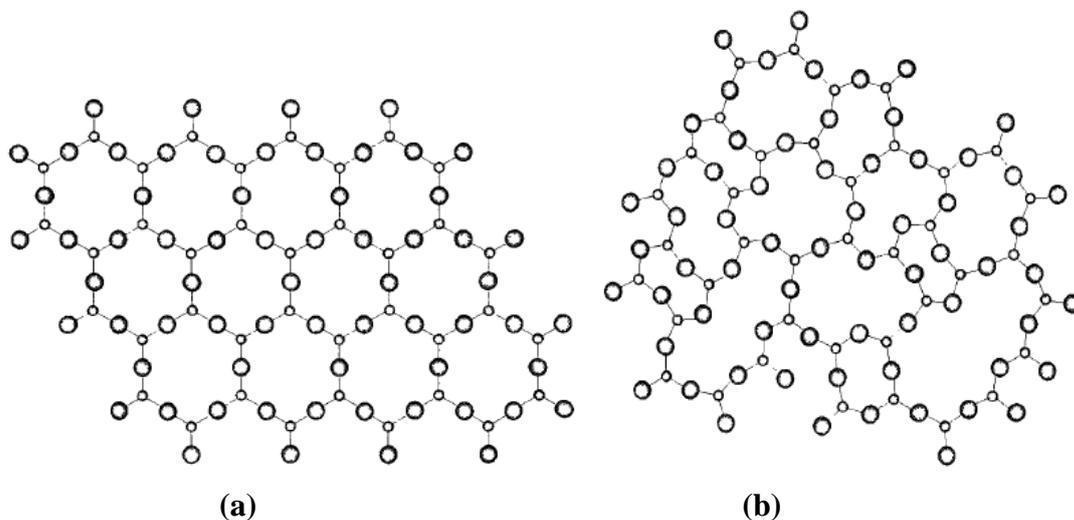


Figure I.02: Représentation plane d'un réseau tétraédrique de SiO₂.

(a), réseau régulier de la cristobalite; à (b) réseau désordonné du verre de silice.

Ainsi ce modèle décrit les verres comme étant constitués d'unités tétraédriques ou triangulaires (les formateurs de réseau) liées par leurs sommets et formant un réseau tridimensionnel. L'enchaînement des polyèdres est tel que le réseau n'est ni symétrique ni périodique. Les modificateurs de réseau s'insèrent aléatoirement dans les "trous" du réseau continu constitué par les formateurs de réseau. Il s'ensuit, d'après ce modèle, que les modificateurs de réseau ont une sphère de coordination mal définie. [7]

I.6.3. Modèle de l'empilement compact désordonné :

Suite aux multiples recherches sur les verres fluorés, en 1989 Poulain a proposé le modèle d'empilement compact mixte cationique et anionique; ce modèle concerne les verres halogénés. Selon Poulain la formation de verre dépend des forces cationique et anionique. Il a proposé le critère suivant:

$$2.5 < FC/FA < 10$$

Dans lequel FC et FA sont respectivement les forces ioniques de cation et de l'anion. (la force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r. Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogènes (Tableau 01). La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques [8].

| Formateur | BeF ₂ | ZnCl ₂ | BiBr ₃ | CdI ₂ |
|--------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Fc/fa | 9.6 | 6 | 6.1 | 4.8 |

Tableau I.1: Rapport Fc/Fa pour quelques halogénures formateurs de verres [8].

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 O²⁻.

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) :

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 élevé, 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 [9].

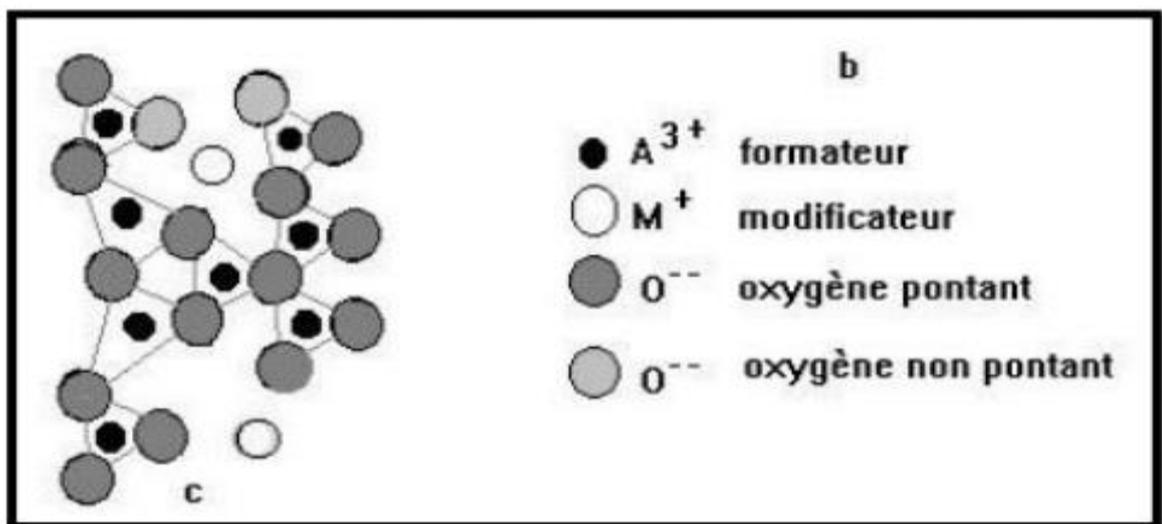


Figure I.3 : Verre multi composants [9].

I.8 : Types des verres :

I.8.1 .verres naturels :

Il existe dans la nature une grande variété de verres d'âges, d'origines et de compositions très divers [5].

Les verres naturels ont des compositions voisines de celles des verres industriels à usage quotidien (vitrage, flacons, ...). Ils sont à base de silice SiO_2 , et de Na_2O et CaO (Tab. 1.). Pour des applications, notamment à température élevée, on utilise des verres Borosilicates, tel que le Pyrex [10].

| Composition % | verre sodo-calcique | verre Pyrex |
|--------------------------------|---------------------|--|
| SiO ₂ | 72.15 | 80.6 |
| Al ₂ O ₃ | 2.13 | 2.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.11 | |
| CaO | 10.66 | 0.3 |
| MgO | 0.91 | 0.3 |
| BaO | 0.08 | (Na ₂ O+K ₂ O)=4.2 |
| Na ₂ O | 13.83 | |
| K ₂ O | 0.57 | |
| SO ₃ | 0.14 | |
| B ₂ O ₃ | | 11.9 |

Tableau I.2 : composition moyenne du verre sodo-calcique industriel et le verre pyrex. [10]

I.8.2 : Les verres spéciaux :

I.8.2 .1 : Verres d'halogénures :

Le fluorure de beryllium BeF₂ est un « formateur » de réseau isostructural affaibli de la silice, la structure étant formée de tétraèdres (BeF₄).

Le verre de BeF₂ et les fluoroberyllates, isostructuraux de silicates n'ont eu jusqu'à ces dernières années qu'un intérêt théorique.

Actuellement, cependant, ces verres ont pris une importance toute particulière du fait de leurs propriétés optiques exceptionnelles qui les placent en tête de liste comme matériaux pour lasers de grande puissance envisagés notamment pour la fusion thermonucléaire.

Les verres de fluorozirconates ont des propriétés optiques intéressantes.

Les verres de série HF-RF ou R est un élément de valence 2 ou 3 n'ont actuellement qu'un intérêt théorique .ces verres ne comportent pas d'oxygène dans leur structure.

Des verres mixtes oxy-fluorés tels les fluoroborates et fluorophosphates ont également été préparé pour leurs propriétés optique [11].

I.8.2 .2 : Verres chalcogenures :

On appelle un calogène les éléments S, Se, Te. Ils peuvent former de verre eux-mêmes à eux tout seul ou avec l'association d'autres éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) et le groupe V (Sb, As). Ils forment des verres binaires tel que As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 ou ternaires tel que $As_2S_3-Ag_2S$, Sb_2S-Ag_2S , $B_2S_3-Li_2S$. Dans un domaine de vitrification plus étendu. La plupart des verres chalcogenures sont opaques dans le domaine de visible et transparents dans l'infrarouge (jusqu'à $30\mu m$). Ils possèdent également une température de ramollissement entre $100-300C^\circ$ et une faible résistance chimique. De ce fait ils sont utilisés principalement au domaine d'optique infrarouge (lentilles, capteurs infrarouge, xérographie,...) [8].

I.8.2 .3 .Verres de fluores :

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

I.8.2 .4 : Verres d'oxyde :

I.8.2 .4 .1 : Verres de silice :

Parmi les verres d'oxydes, le verre de silice SiO_2 est l'un des verres les plus réfractaires et les plus durables chimiquement. En revanche, en plus de sa température de fusion très élevée, sa structure qui fait intervenir uniquement des liaisons à fort caractère covalent ne permet pas d'envisager le verre de silice pour confiner les déchets nucléaires (difficulté pour ces derniers à s'insérer dans le réseau vitreux de SiO_2). Cependant, du

point de vue structural, son étude revêt une importance particulière du fait que la silice est le constituant principal de la quasitotalité des verres commerciaux [13].

I.8.2 .4 .2 : Verres d'oxydes lourdes:

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes: PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , TeO_3 . Ils forment des verres avec des indices de réfractions plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à $8\mu m$. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux [14].

I.9 : Les verres d'oxyde d'antimoine :

I.9.1 : Historique :

L'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 satisfait bien les conditions des formateurs vitreux énoncées par Zachariassen en 1932. Mais à cette époque la préparation de Sb_2O_3 vitreux fut impossible sans ajouts de formateurs classiques tels que SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 [6].

En 1939, Kordes fut le premier qui a pu obtenir des fragment de verre de Sb_2O_3 par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amener à la fusion. Par addition de petites proportions d'oxydes alcalins, Hedden et Asklini ont obtenu des systèmes ternaires $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$ ($R=Na, K$).

En 1982, Winter a étudié des binaires tels que $Sb_2O_3-Tl_2O_3$ ou $Sb_2O_3-Cs_2O_3$. Ces verres présentent une bonne transmission dans l'infrarouge étendue jusqu'à $8\mu m$. Ce qui a souligné l'importance de ces verres dans le domaine de l'application.

En 1984, Dubois a étudié aussi des verres d'oxyde d'antimoine avec l'addition des divers halogénures. Plusieurs systèmes furent mis en évidence: des systèmes binaires $Sb_2O_3-R_mX_n$ (avec R =cation monovalent ou divalent ; $X=F, Cl, Br, ou I$). Par leurs qualités physiques supérieures, les verres $Sb_2O_3-PbCl_2$ représentent cette famille de verre d'oxyde d'antimoine halogéné. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$ [2].

Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence $Sb_2O_3-CuI-Pb$ (Cl, Br ou I) 2, des combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant $PbCl_2$ et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine. Par la suite, au sein du laboratoire des

matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain, plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence et l'exploration de nouveaux verres d'antimoinés continue jusqu'à ce jour [6].

I.9.2 : Structure d'oxyde d'antimoine :

Contrairement au verre de silicate dans lequel du silicium est présent sous forme de tétraèdres de SiO_4 , le verre de antimoine contient un mélange de triangles de SbO_3 et de tétraèdres de SbO_4 , en fonction de la composition. La forme d'unité tétraédrique à trois oxygènes aux angles et une seule paire d'électrons d'antimoine (Sb^{3+}) dans le quatrième angle, localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb. La déformation de cette paire peut amener probablement des verres à base de cet oxyde à présenter une susceptibilité optique non linéaire.

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). Il y a deux la forme 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 trigonales $[\text{SbO}_3]$ sont constituées de molécules de Sb_4O_6 . Lors du chauffage, la sénarmontite (structure représentée à la Figure 04(a)) subit une transition de phase solide-solide vers la forme valentinite stable à haute température (Figure 04 (b)), 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. Pendant que les formes polymorphes de Sb_2O_4 (Figure 04(c)) ou souvent la α - phase orthorhombique (cervantite) et la β -phase monoclinique (clinocervantite) à haute température. 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. [15]

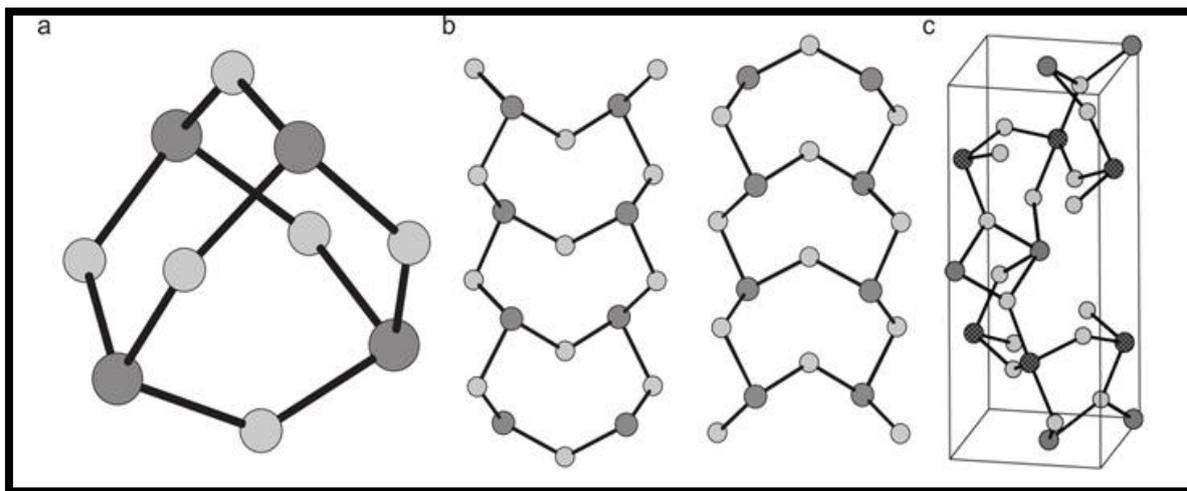


Figure I.4 : Les structures de (a) α -Sb₂O₃, sénarmontite, (b) β -Sb₂O₃, valentinite et (c) α -Sb₂O₄, cervantite. les atomes les plus sombres sont de l'antimoine, les hachures distinguant les atomes Sb⁵⁺ de Sb³⁺ dans la structure Sb₂O₄ [15].

I.9.3 : Intérêt des verres de Sb₂O₃ :

L'intérêt porté à la synthèse 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 As₂O₃ ou TeO₂.
- Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur.
- Qualité optique optimale, puisque les verres de Sb₂O₃ sont transmissibles jusqu'à 8μm dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications [10].

I.9.4 : Les propriétés physiques et chimiques :

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic. Le

trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau. Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Dans les solutions acides donnant des acides poly antimoniques complexes ; et dans les solutions basiques forme d'antimoniates. [12]

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

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

I.10.1 : Spectroscopie des terres rares :

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

Cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium (la figure 05), occupent la même case que le lanthane ($Z = 57$), et on les appelle les lanthanides. La configuration électronique des éléments terres rares (TR) (lanthanides) est caractérisée par $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$, où n varie de 1 à 14. Toutes les TR ont la même enveloppe externe de configuration $5s^2 5p^6 6s^2$, la couche 4f est protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, en manifestant l'effet d'écran exercé par ces dernières. Ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleïev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on procède d'un atome au suivant par charge Z croissante. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions.

Ces atomes de TR possédant tous les mêmes électrons de valence, leurs propriétés chimiques sont très semblables. Les ions de TR se trouvent très souvent sous forme trivalente, par exemple, l'ion Er^{3+} trivalent perdant par rapport à l'atome neutre deux électrons 6s et un électron 4f, a une configuration $4f^{11}$. Les électrons de la couche $4f^n$ sont

responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides. Comme les électrons de cette couche sont écrantés de l’environnement par les couches externes $5s^2$ et $5p^6$, les spectres optiques des ions trivalents sont peu variés d’une matrice à une autre.

Les électrons de la couche 4f, appelés électrons optiques, sont responsables de l’absorption ou de l’émission de lumière lors du passage de l’ion d’un état initial ψ_i à un état final ψ_j pour lequel, $|E_i - E_j| = h\nu$. Dans la série des lanthanides, l’erbium de numéro atomique $Z=68$, se situe en douzième position (Figure 05). L’ion erbium trivalent, dans sa configuration fondamentale, possède 11 électrons, optiquement actifs dans la sous couche électronique 4f. Les transitions des électrons dans cette sous couche donnent lieu à des émissions dans le visible et le proche infrarouge.

I.10.2 : Niveaux d’énergie des ions terres rares :

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

$$C^{n_{14}} = (14 !)/(n ! (14-n) !) \quad (I.1)$$

Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l’effet des différentes interactions. [3]

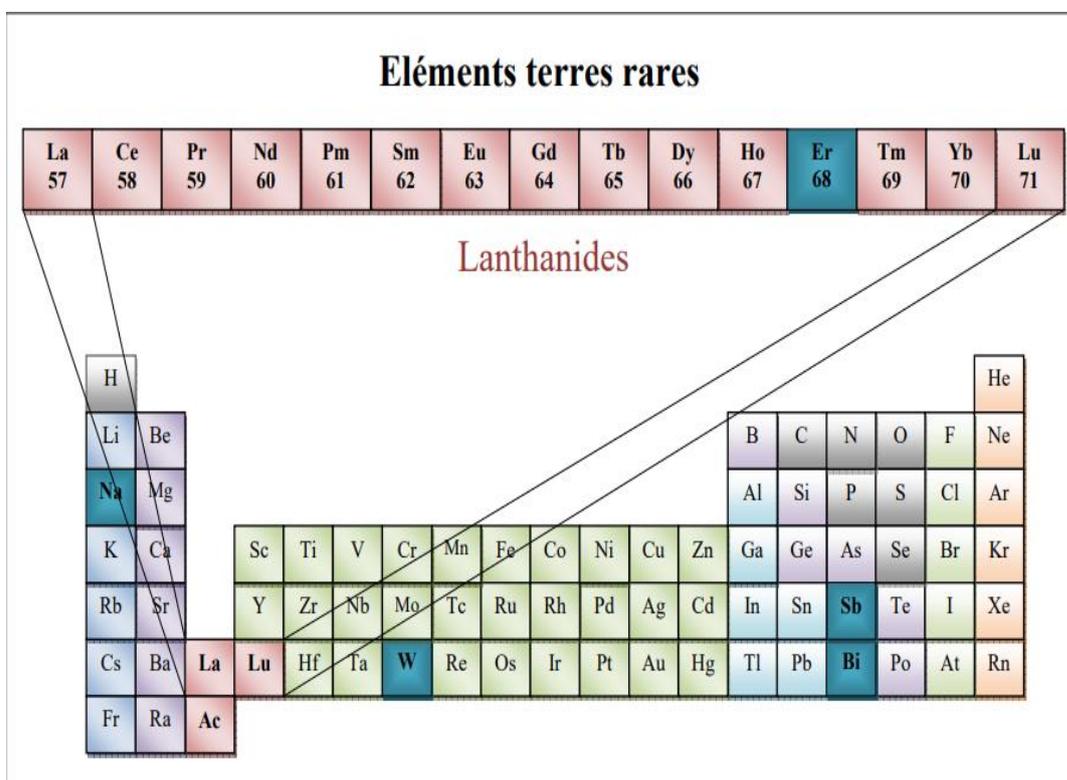


Figure I.5 : Tableau périodique des éléments. [3]

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

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

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 [16].

$$H = H_0 + H_{E-S} + H_{S-O} \quad (\text{I.3})$$

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 :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \quad (\text{I.4})$$

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

$$H_{E-S} = \sum_{i,j(i>j)}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.5})$$

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 :

$$H_{S-O} = \sum_{i=1}^N \lambda_i \vec{l}_i \vec{s}_i \quad (\text{I.6})$$

Avec λ_i les coefficients de couplage Spin-Orbite.

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

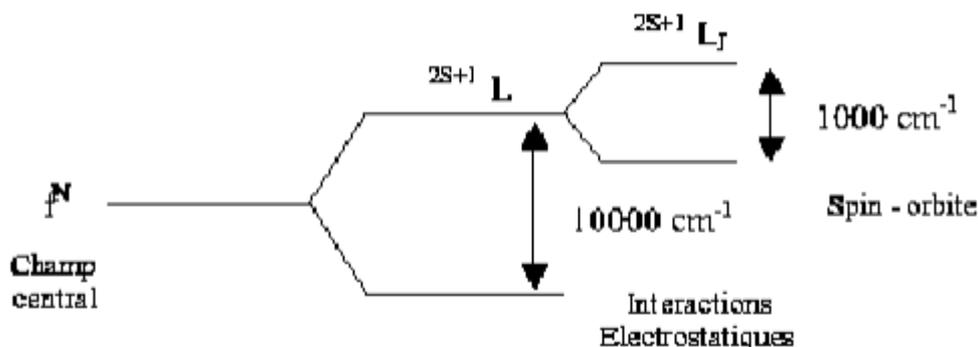


Figure (I.6): Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin - orbite.

I.10.3 : 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 la symétrie change. Même si la matrice n'est pas cristalline, elle crée un champ électrostatique appelé champ cristallin dont les variations locales dépendent de l'orientation des liaisons chimiques et leur iconicité. 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 :

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

Ce Hamiltonien va être fonction de la symétrie du champ cristallin dans le quel 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-Orbit du fait de l'écran formé par les électrons $5s^2$ et $6s^2$ (Figure 6).

Un état $^{2s+1}L_J$ sera dégénéré en $g=J+1/2$ sous-niveaux dans le cas d'une transition purement dipolaire électrique et $g=2J+1$ sous-niveaux pour une transition purement dipolaire magnétique. En général, l'environnement de l'ion fait que nous avons

$g=2J+1$ sous-niveaux. [17]

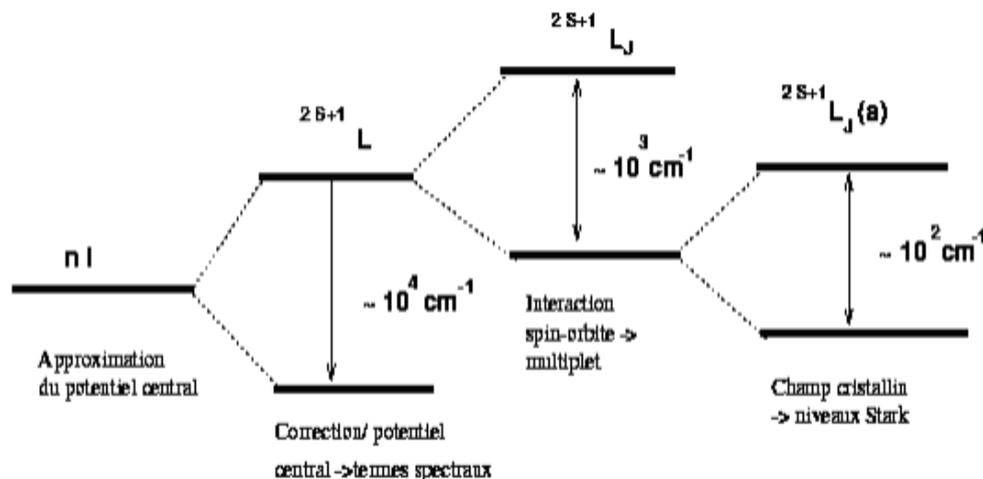


Figure I.7 : Schéma des termes correctifs de l'Hamiltonien.

I.10.4 : 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 [18].

I.10.5. Règles de sélection :

L'interaction des ions terres rares, dans une matrice hôte, avec un rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie, transitions régies par des règles de sélection.

L'interaction des électrons de l'ion terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [19] :

- 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 » :

$$\Delta l = \pm 1 ; \Delta S \leq 2l ; \Delta S = 0 ; \Delta J \leq 2l$$

Dans le cas des ions lanthanides trivalents, on a $l=3$, donc $\Delta J \leq 6$. Si $J = 0$, seules les transitions pour lesquelles $\Delta J = 2, 4, 6$ sont permises et les transitions $J = 0$ vers J impaire sont interdites. Si nous définissons la parité d'un niveau comme étant égale à $(-1)^{\sum l_i}$, 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 $4f^n$ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1} 5d^1$ 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.

- 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 :

$$\Delta S = 0 ; \quad \Delta L = 0 ; \quad \Delta J = 0 \pm 1$$

Avec la transition $J=0$ vers $J'=0$ interdite.

Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions. [20]

I.10.6 : Transitions optiques entre niveaux des terres rares :

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

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

➤ Absorption :

L'absorption de la lumière par les électrons des ions terres rares induit une transition entre 2 niveaux d'énergie. Les photons absorbés sont ceux qui ont une énergie correspondant exactement à la différence d'énergie $\Delta E = h\nu$ entre deux niveaux, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit à la figure(8).

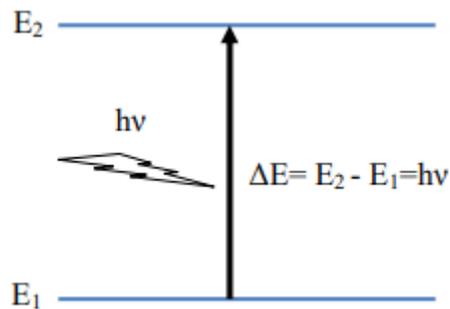


Figure I.8 : Absorption d'un photon.

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

➤ **Emission :**

a) **Emission stimulée :**

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E2 et E1 pour se produire. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la figure(9).

[21]

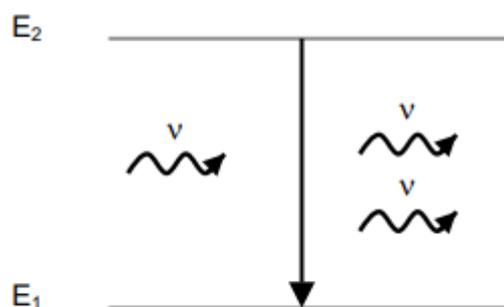
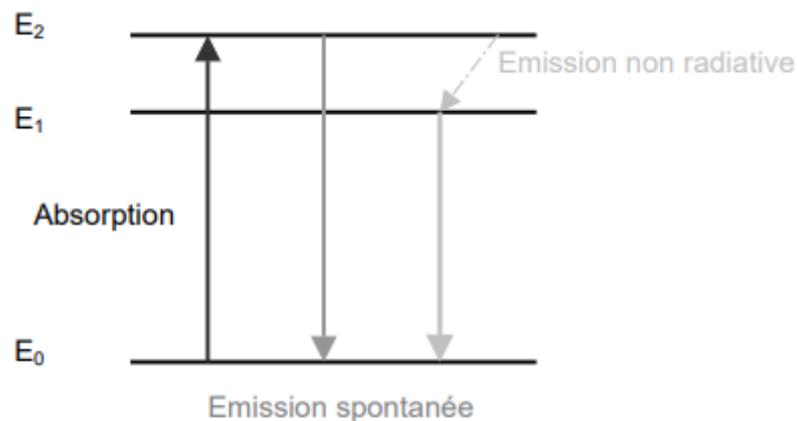


Figure I.9 : Principe de l'émission stimulée d'un photon.**b) Emission spontanée :**

Dans ce cas, les ions restituent l'énergie absorbée par émission de lumière. C'est le phénomène d'émission spontanée décrit à la figure(10). L'ion situé dans un état d'énergie supérieur se désexcite spontanément dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_0$. [21]

**Figure I.10** : Emission spontanée d'un photon.**➤ La relaxation multiphonon :**

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

$$W_{MP}(T) = W_{MP}(0) \left[\frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right]^p \quad (\text{I.8})$$

$W_{MP}(0)$ est le taux d'émission multiphonon à basse température p le nombre de phonons d'énergie $\hbar\omega$ mis en jeu dans la transition.

Cette probabilité sera d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau sera élevée. [21]

I.10.7 : Caractéristiques des terres rares :

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

- a. En général, les terres rares sont des métaux blanc-argenté qui se ternissent lorsqu'ils sont exposés à l'air lors de la formation de leurs oxydes.
- b. Les terres rares sont des métaux relativement mous. Leur dureté augmente légèrement avec le plus grand nombre atomique.
- c. Le rayon de chaque ion de terre rare trivalent décroît progressivement lorsqu'on se déplace de gauche à droite au cours de la période où son numéro atomique augmente. Ceci est connu sous le nom de «contraction de lanthanide».
- d. Les terres rares possèdent des points de fusion et d'ébullition élevés et sont également très actifs.
- e. 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.
- f. Leurs composés possèdent généralement une nature ionique. [15]

I.11 : L'Erbium Er^{+3} :

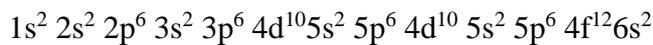
En 1843, l'Erbium a été découvert par Carl Gustav Mosander à Ytterby en Suède. L'Erbium est un élément chimique de la famille des lanthanides (terre rare), avec le symbole Er et de numéro atomique 68. C'est un métal blanc argenté lorsqu'il est artificiellement isolé, en effet, l'erbium naturel est toujours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



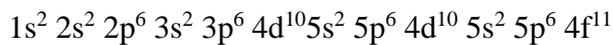
Figure I.11 : bloc d'erbium. [9]

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 $^4 I_{13/2} \rightarrow ^4 I_{15/2}$, à la longueur d'onde de $1.55 \mu\text{m}$, 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 12) nous montre la levée de dégénérescence successive du niveau $4f^{11}$ de l'ion Erbium Er^{3+} .

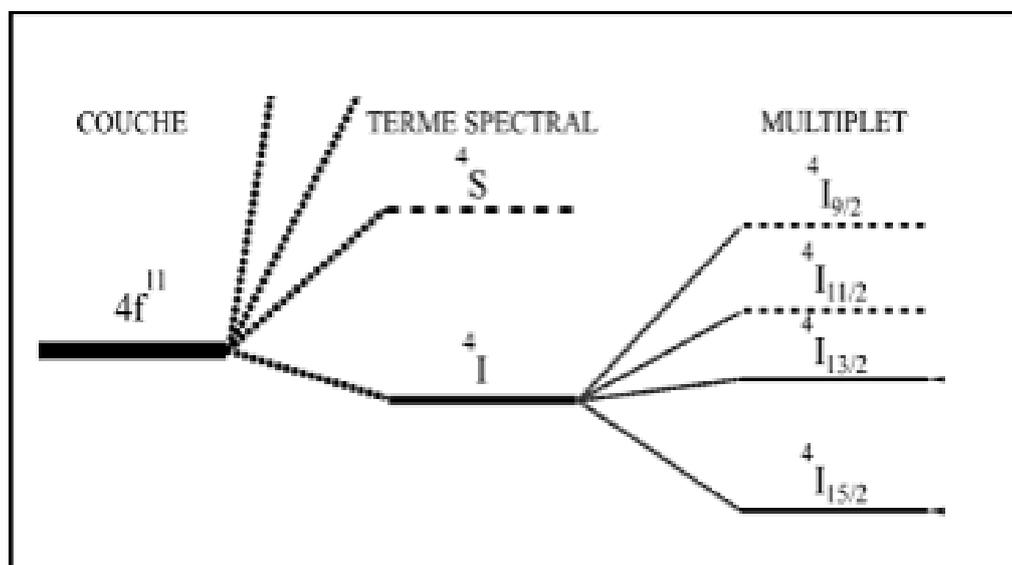
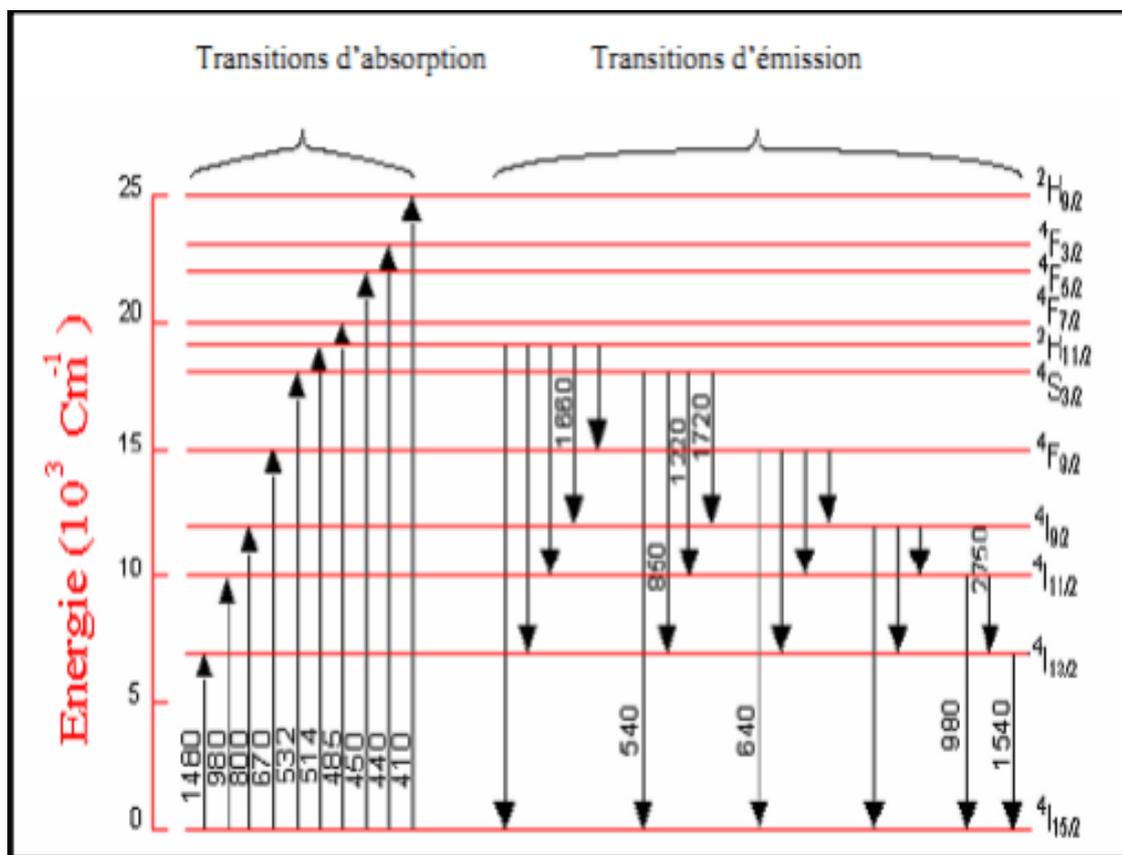


Figure I.12 : Levée de dégénérescence Er^{3+} . [9]

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 13). Les longueurs d'onde des transitions entre niveaux y sont données en nanomètres.

**Figure I.13** : Diagramme d'énergie partiel de l'ion erbium dans une matrice de verre. [9]

La (figure 14) 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. [9]

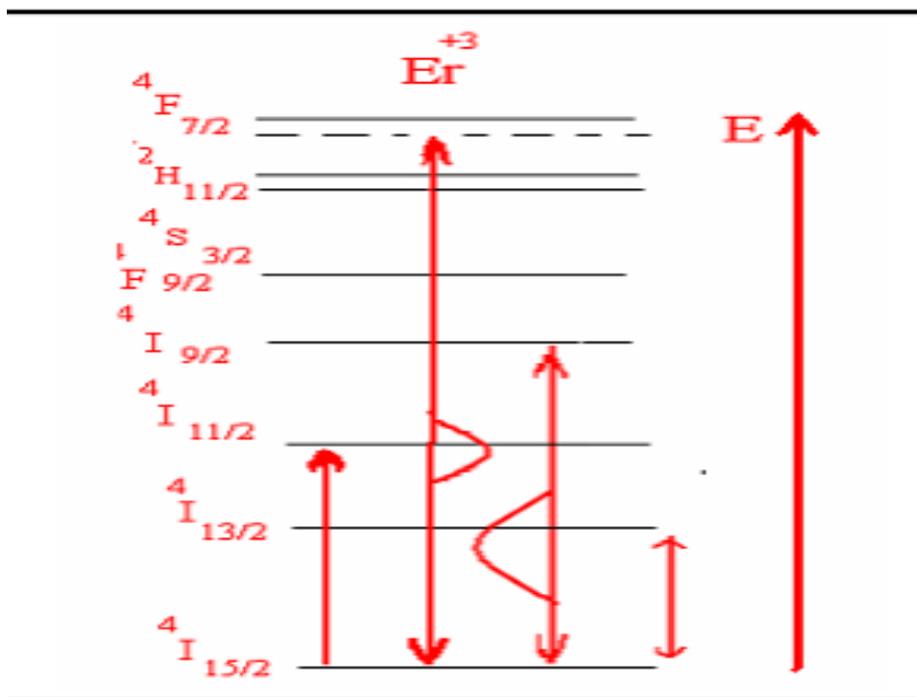


Figure I.14 : Niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} [9].

Bibliographie :

- [1]. Nouadji. Malika, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).
- [2]. HAMZAOUI. Majda, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [3]. Karima. Ouannes, Thèse doctorat, Université Biskra, (2015).
- [4]. Chadli. Hadjer, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019).
- [5]. J.Barton et C.Guillemet, Le verre science et technologie, 17 avenue du Hoggar Parc d'activités de Courtaboeuf, BP 112 91944 Les Ulis Cedex A, France.
- [6].M. Baazzouzi, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2014).
- [7]. L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [8]. Hanane. Guezzoun, Mémoire Magister, Université KASDI MERBAH - OUARGLA, (2012).
- [9]. Slatnia. Randa et Ouamane. Imane, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, (2020).
- [10]. M. T. Soltani, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2005).
- [11]. J.Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [12]. Beddiar. Leila, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra,(2012).
- [13]. Arnaud QUINTAS, Thèse Doctorat, Université Paris VI, (2007).
- [14]. Ghenimi. Amira et Hezil. Bedra, Mémoire de Master, UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI, (2017).
- [15]. B.Tioua, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2019).
- [16]. Yoann Jestin, Thèses Doctorat, Université du Maine (2002).
- [17]. O. Bentouila, thèse doctorat, Université KASDI MERBAH - OUARGLA, (2016).
- [18]. A. Winter, Verres Réfract ; 1982 : 36 (2), 353
- [19]. Yoann Jestin, Thèses Doctorat, Université du Maine, (2002).
- [20]. Ion Vasilief, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2003).
- [21]. Jenny LE PERSON, Thèse Doctorat, UNIVERSITÉ DE RENNES 1, (2004).

Chapitre II :
Techniques
expérimentales.

II.1 : Introduction :

Ce chapitre est consacré essentiellement à la description du travail expérimental effectué dans ce mémoire, Au premier lieu nous donnant une description de la méthode de synthèse des échantillons vitreux. Ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les échantillons vitreux.

II.2. Procédure expérimentales :

II.2.1. Composition du verre :

La composition chimique des échantillons synthétisés pour la présente étude est :
(80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-(x)WO₃ pour x=10 à40% mol

II.2.2. Produits des départs :

Les oxydes utilisés dans la synthèse des verres étudiés sont rassemblés dans le tableau suivant :

| Produits des départs | Masse molaire (g/mol) | Température de fusion (C°) | La pureté |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------|
| Sb ₂ O ₃ | 291.4 | 656 | 99% |
| Na ₂ CO ₃ | 105.97 | 851 | 99.5% |
| WO ₃ | 231.85 | 1473 | 99+% |
| Er ₂ O ₃ | 382.56 | 2344 | 99.99% |

Tableau II.1: Caractéristiques physicochimiques des produits de départ.

II.2.3. Choix de creuset :

Le choix du creuset dépend aussi bien de la composition du verre à savoir la température de fusion du mélange et le temps de fusion, mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même. [1]

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

- **Tubes de verre sodocalcique** : Ces creusets sont utilisés généralement dans l'étape d'exploration de nouveaux domaines vitreux. Si la fusion du mélange n'est pas atteinte on fera recours aux creusets de silice, qui peuvent 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 à révéler un taux inférieur à 3.5% (mol) de SiO₂ introduit lorsque la fusion du verre dépasse 5 minutes.
- **Tubes de 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.

Dans tous les cas, le creuset de silice ne présente aucune dégradation chimique. Ce dernier est réutilisé après nettoyage dans l'eau régale ou une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalcique sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.[1]

Pour des mesures optiques, la synthèse des verres est effectuée dans des creusets de carbone vitreux.[2]

II.2.4. La synthèse des verres :

Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées à l'aide d'une balance automatique de type KERN Figure (II-1). Le mélange (entre 3 et 5g) est introduit dans un creuset sodocalcique ou de silice. Ce dernier est chauffé à une température comprise entre 750°C et 900°C pendant 5 à 10 minutes à cause des risques d'évaporation des divers constituants (généralement l'antimoine). La fusion se fait sur un bec de benzène qui peut monter jusqu'à la température de 900°C. Au cours de cette montée en température, la composition enfournée subit diverses transformations complexes : déshydratation, dissociation des carbonates avec dégagement de CO₂, formation locale des composés par réaction en phase solide, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.



Figure II.1: Balance KERN

Le bain fondu est visible à travers le creuset, il contient, de nombreuses bulles de gaz piégées. Pour les éliminer, on procède à l'affinage qui consiste à maintenir le mélange fondu un temps nécessaire avec une agitation mécanique qui favorise l'homogénéisation et le dégazage.

L'obtention des matériaux vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu, pour cela, deux modes de trempe sont généralement utilisés :

1- Si l'on veut seulement vérifier que la composition étudiée est vitrifiable, le liquide affiné est coulé sur une plaque de laiton à température ambiante (on a parfois recours à un pressage par un marteau en laiton pour augmenter la vitesse de refroidissement), le verre obtenu est sous forme de billes de 2 à 3 mm de diamètre.

2- Par contre, si l'on veut obtenir un échantillon vitreux massif, le liquide est coulé dans un moule en laiton préchauffés à une température inférieure de 10° à sa température de transition vitreuse suivie immédiatement d'un recuit d'environ 9 h à cette même température pour relaxer les contraintes thermiques infligées aux matériaux lors de la trempe. Le verre est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante (12 h). Les échantillons massifs sont taillés et polis à l'aide d'une polisseuse animé d'une vitesse de rotation d'environ 300 tr/min. Les abrasifs utilisés sont des disques de carbure

de silicium (SiC-FEPAP Struers) de granulométrie décroissante numérotée de 800 (20-24 μm), 1200 (13-16 μm) et 4000 (taille < 6 μm) et avec une dernière étape de finition sur un feutre. Les échantillons obtenus sont présentés dans la figure II.2.

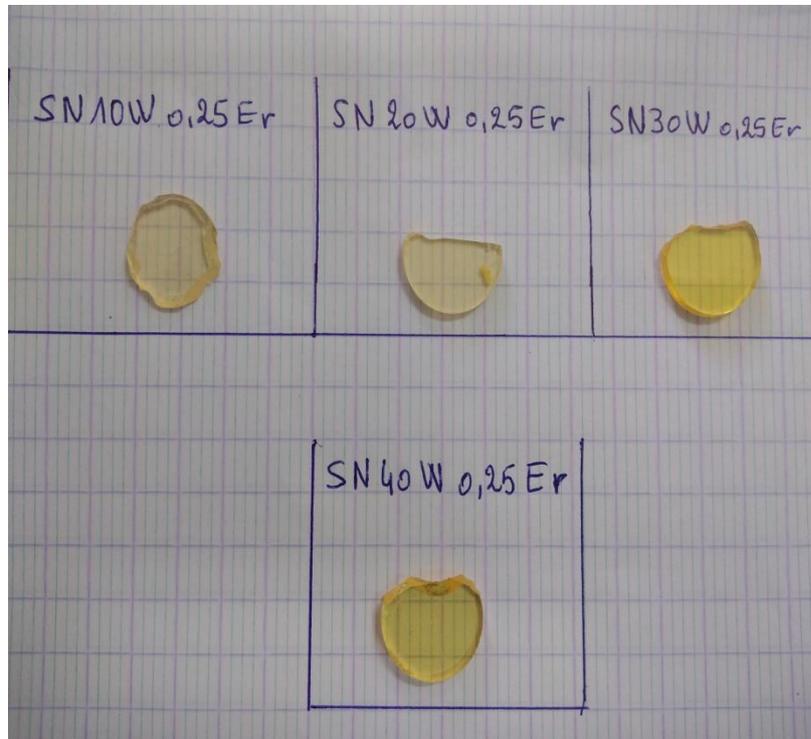


Figure II.2: Photographie des échantillons du système $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$

Le résumé de la synthèse du verre est illustré dans la figure II.3

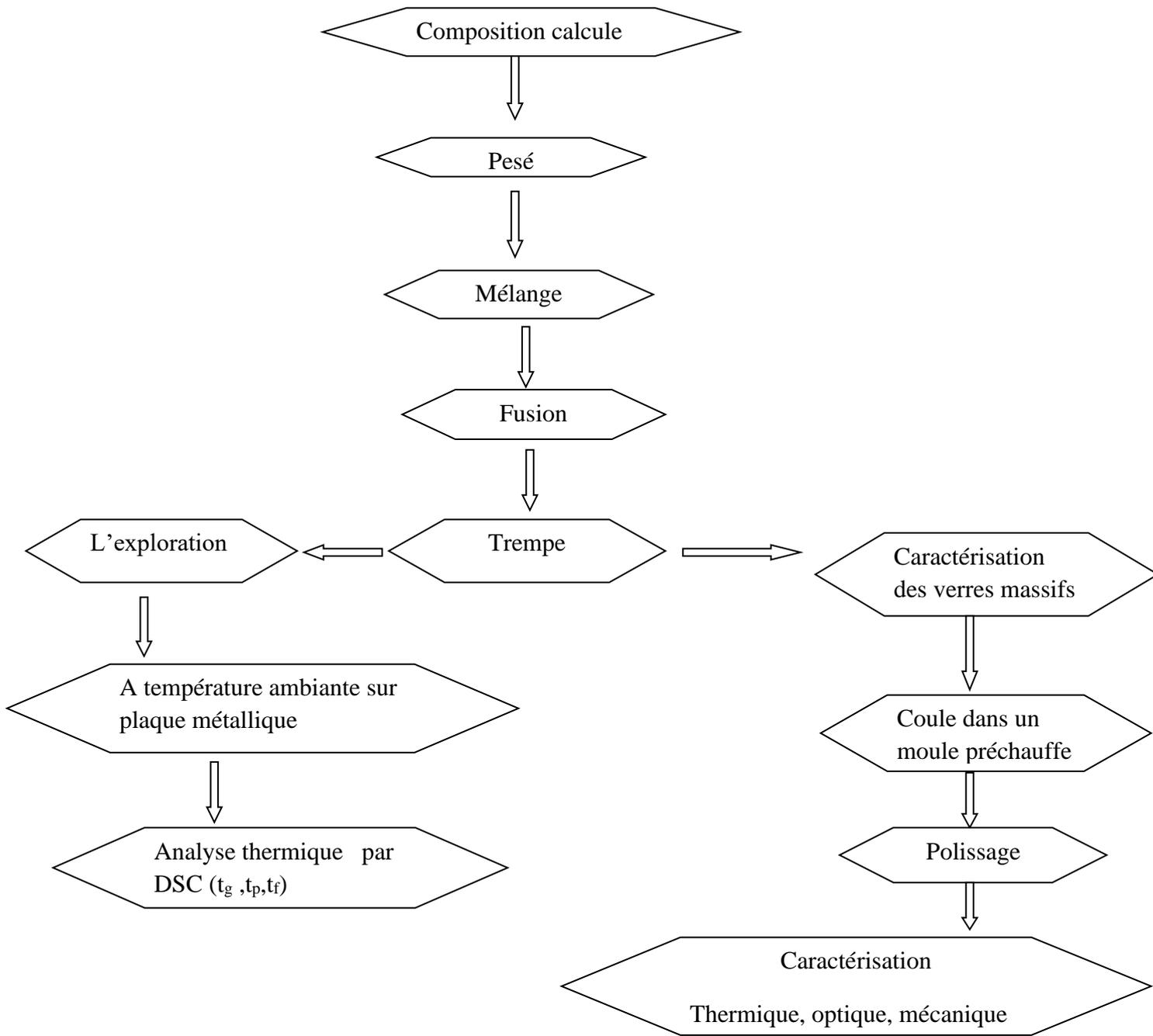


Figure II.3 : Résumé de synthèse de verre.

II.3. Techniques expérimentales :

II.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage « DSC » :

La DSC est un instrument qui permet de déterminer le comportement thermique des matériaux par absorption ou dégagement de chaleur. Cette technique est basée sur le principe de mesurer le flux thermique pour que la température de l'échantillon augmente d'une façon régulière. (Vitesse de chauffe = 10°C); ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre C_p à une température donnée.

En effet, l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil figure II.4. Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée en température régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte d'argon pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Les données quantitatives de cette technique peuvent être seulement obtenues si l'appareil est proprement calibré. Nous avons utilisé cette technique pour l'analyse thermique de nos échantillons vitreux.[3]

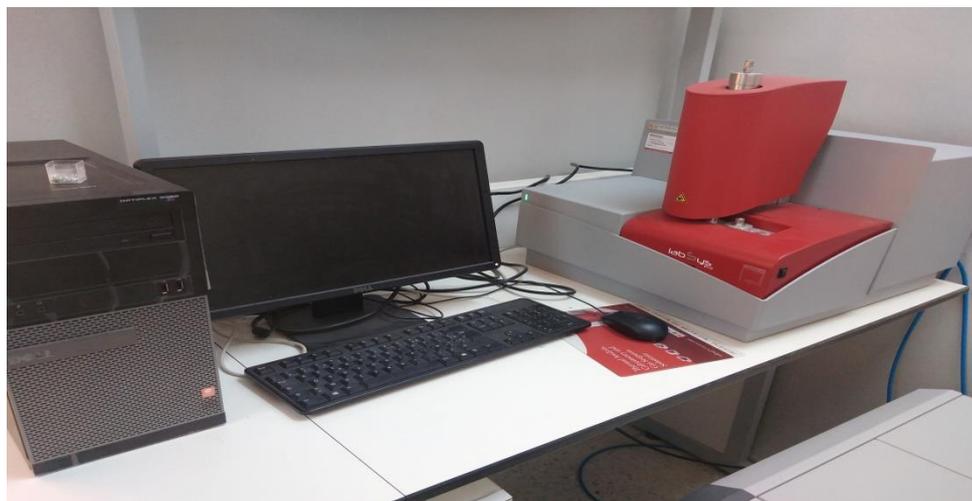


Figure II.4 : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC LABSYS evo.

Cette technique donc permet de peindre l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En effet l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mise en contact avec les thermocouples dans la cellule de l'appareil (figure II.5). [1]

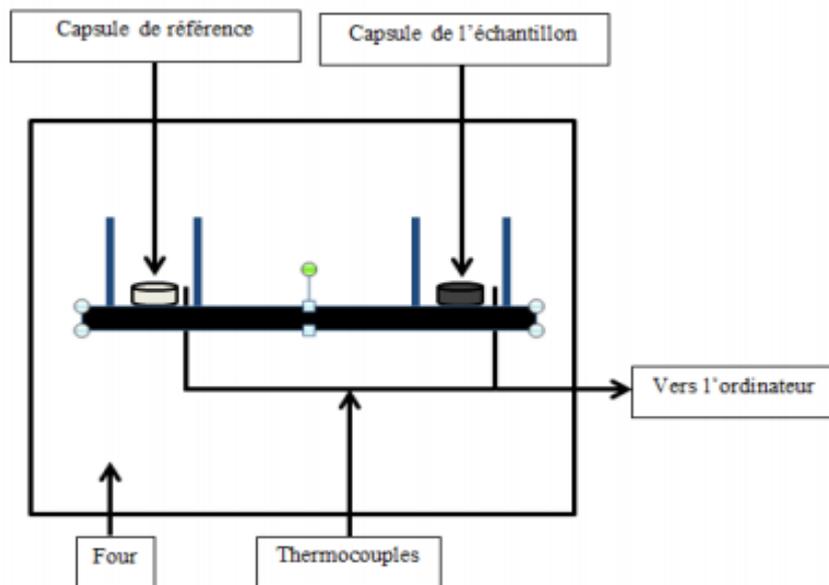


Figure II.5 : Schéma d'une cellule DSC. [1]

Dans un premier temps l'échantillon ne subit aucune transformation en absorbant la chaleur du four de façon continue, de même que la référence. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermo gramme présente un palier appelé ligne de base. A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse T_g , traduire par un phénomène endothermique ce qui signifie que l'échantillon doit absorber la chaleur. On enregistre donc sur le thermo gramme une déviation par rapport à la ligne de base sur un palier plus bas que celui de départ et le verre se trouve dans un état mou ou la mobilité atomique devient importante et les atomes constituant le verre peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement cristallin devient possible et le verre se cristallise. On observe alors un pic exothermique caractérisé par deux températures importantes : La température de début de cristallisation T_x et la température de cristallisation T_p au sommet du pic. [4]

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. La Figure (II.6) présente une courbe DSC mesuré à l'aide d'une DSC LABSYS evo d'un échantillon de verre d'oxyde d'antimoine.

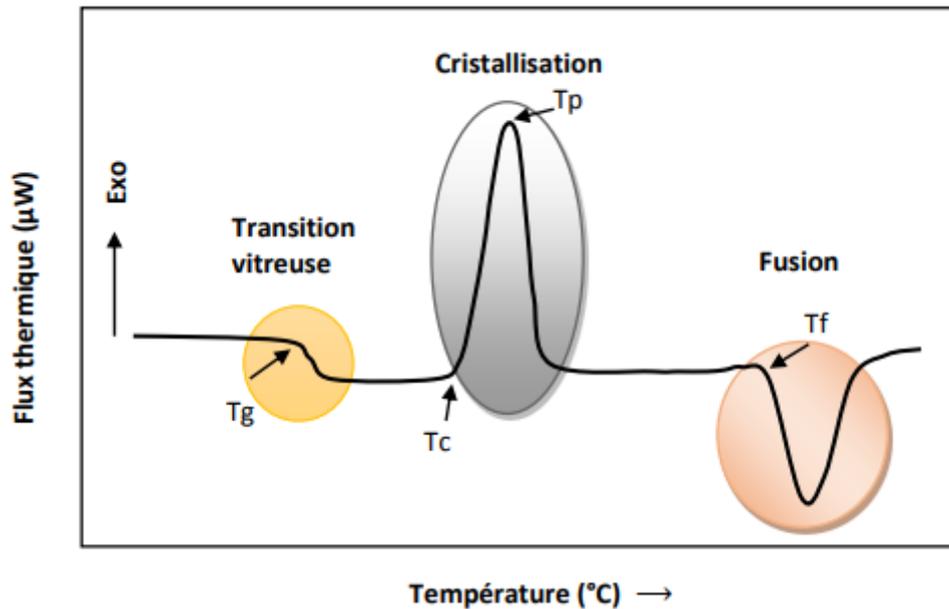


Figure II.6 : Courbe DSC (thermogramme) conventionnelle d'un verre.

A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note alors Tf la température de fusion au début de ce pic de fusion.

Il faut préciser par ailleurs que les températures Tg, Tx, et Tf sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe (figure II.6).

II.3.2. Masse volumique :

La masse volumique du verre est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses propriétés des matériaux. Les masses volumiques ont été mesurées en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant, ici, dans l'eau distillée. Le principe de la mesure est relativement simple : l'échantillon est pesé à l'air puis dans le solvant. Sa masse volumique est alors déterminée par : [5]

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

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

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

ρ_{eau} : Masse volumique connue d'eau.

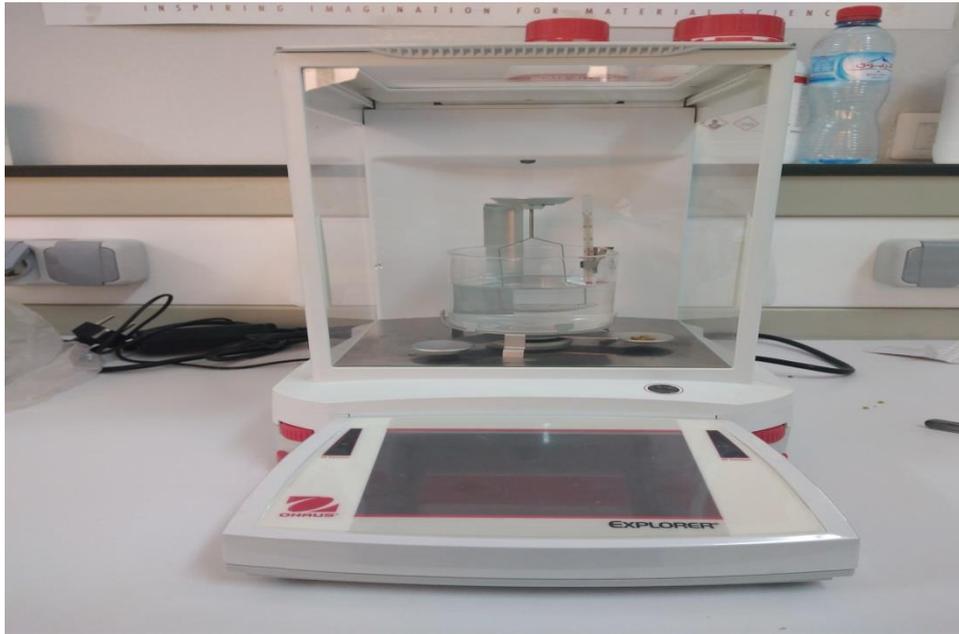


Figure II.7 : L'appareil utilisé pour mesurer la masse volumique.

II.3.3. Techniques de caractérisation optique :

II.3.3.1. Spectroscopie UV-Visible d'absorption :

L'absorption optique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge. Pour un verre dopé et codope, l'étude de l'absorption optique met en évidence les transitions électroniques d'absorption dans le domaine de transparence du matériau. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Bér-Lambert. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer certaines propriétés optiques du verre analysé : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction.

Les mesures de la densité optique des verres ont été effectuées au moyen sont enregistrés en utilisant un spectromètre Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab, permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 175 nm (ultraviolet) jusqu'à 3300 nm (proche infrarouge) avec un diamètre de port de faisceau de 7mm et un angle d'incidence

approximativement 5° . L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres.[5]



Figure II.8 : Spectrophotomètre UV-Vis Perkin Elmer lambda35.

II.3.3.2. Transmission Infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 700nm et 1mm. L'infrarouge est subdivisé en IR proche (PIR : de $0,7 \mu\text{m}$ à $1,4 \mu\text{m}$), IR moyen (MIR : de $1,5$ à $3 \mu\text{m}$) et IR lointain (de $3 \mu\text{m}$ à $1\ 000 \mu\text{m}$). Leurs limites approximatives sont mentionnées dans la figure suivant :

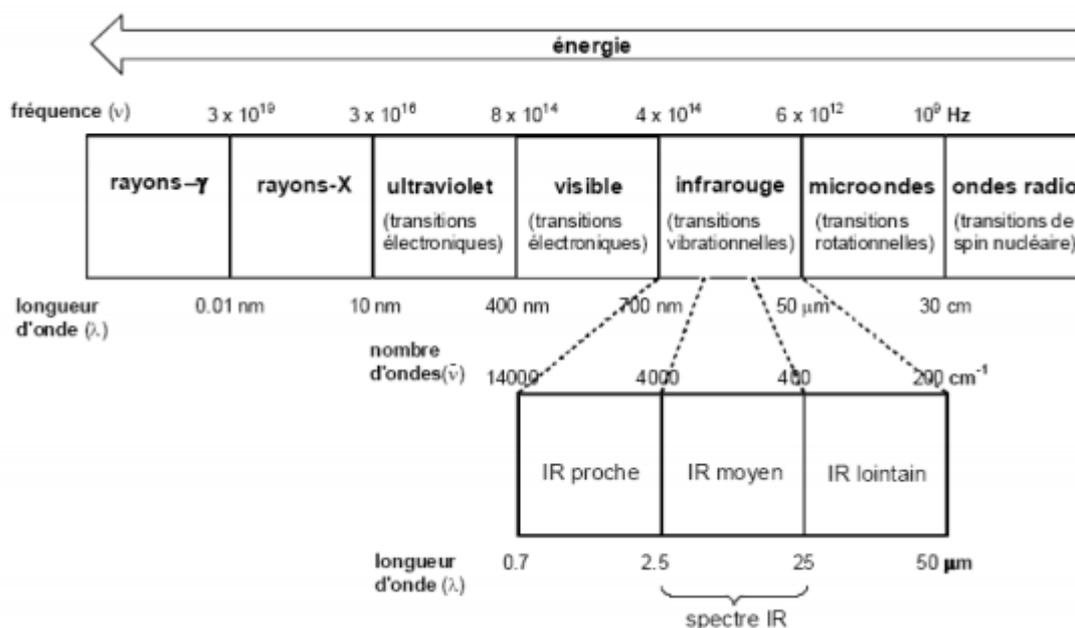


Figure II.9 : Domaines spectraux dans L'IR.

Les groupes moléculaires ou les réseaux constituant de verre possèdent un certain nombre de modes de vibration caractéristiques qui sont déterminés par les masses des atomes constituants, les forces interatomiques et la géométrie des arrangements, c'est-à-dire la structure. Les vibrations modifient le moment électrique dipolaire, ce qui entraîne l'absorption des ondes électromagnétiques dans la région 1 à 100 μm qui correspond au domaine de la spectrographie infrarouge.

Ces absorptions sont quantifiées ; la coupure multiphonon dépend des masses des atomes X, Y et de la force du lien :

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

Avec :

c : célérité de la lumière.

f : constante de force de la liaison.

$\mu = M_X M_Y / (M_X + M_Y)$: masses réduite des vibrations.

Les vibrations de liaison de faible fréquence de phonon repoussent la limite de transmission vers les grandes longueurs d'ondes. La présence d'éléments lourds dans une matrice vitreuse déplace cette limite vers les grandes longueurs d'ondes. [7]

- **Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR :**

Dans un spectromètre infrarouge, le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi de la lame séparatrice vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (l'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier (figure II.10).

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

- Technique de Transmission qui est une technique quantitative
- Technique de Réflexion (Sphère) qui est une technique qualitative
- Et la troisième technique dite technique ATR. [8]

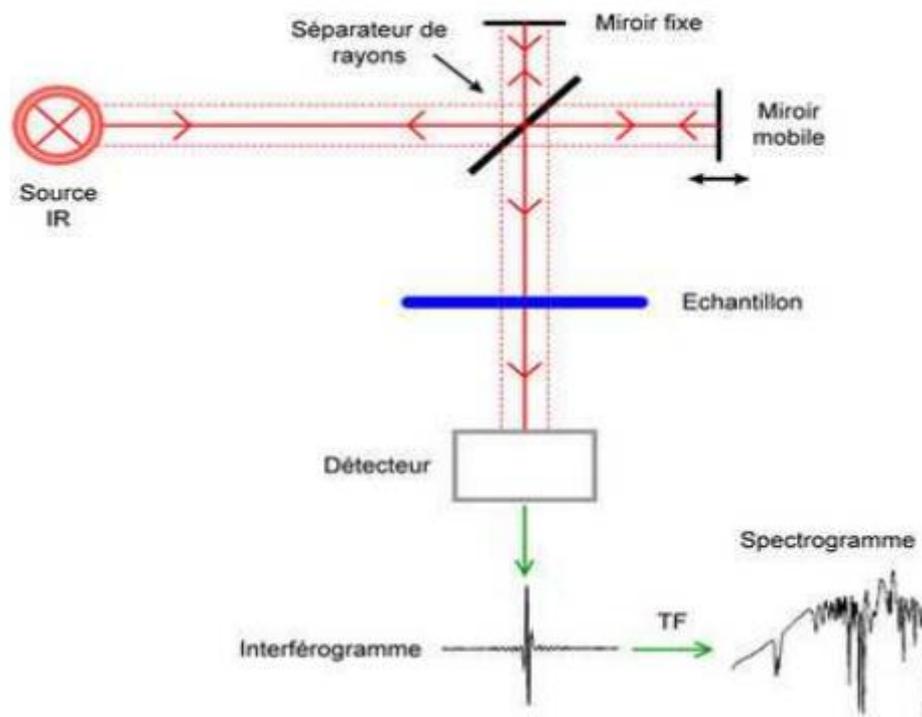


Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR.

II.3.4. Mesures de luminescence :

II.3.4.1. Spectre d'excitation :

Les spectres d'excitation ont été réalisés dans la gamme spectrale située entre 200 nm et 530 nm à l'aide d'une lampe Xe (450 W, à spectre d'émission continu), le rayon incident passe par un double monochromateur Jobin-Yvon Gemini 180 qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Les échantillons sont déposés sur un porte échantillon en cuivre ou en aluminium. Le monochromateur transmet le signal au Photomultiplicateur EMI 9789 qui convertit le rayonnement électromagnétique en courant électrique. Le dispositif expérimental de cette spectroscopie est illustré par la figure II.11

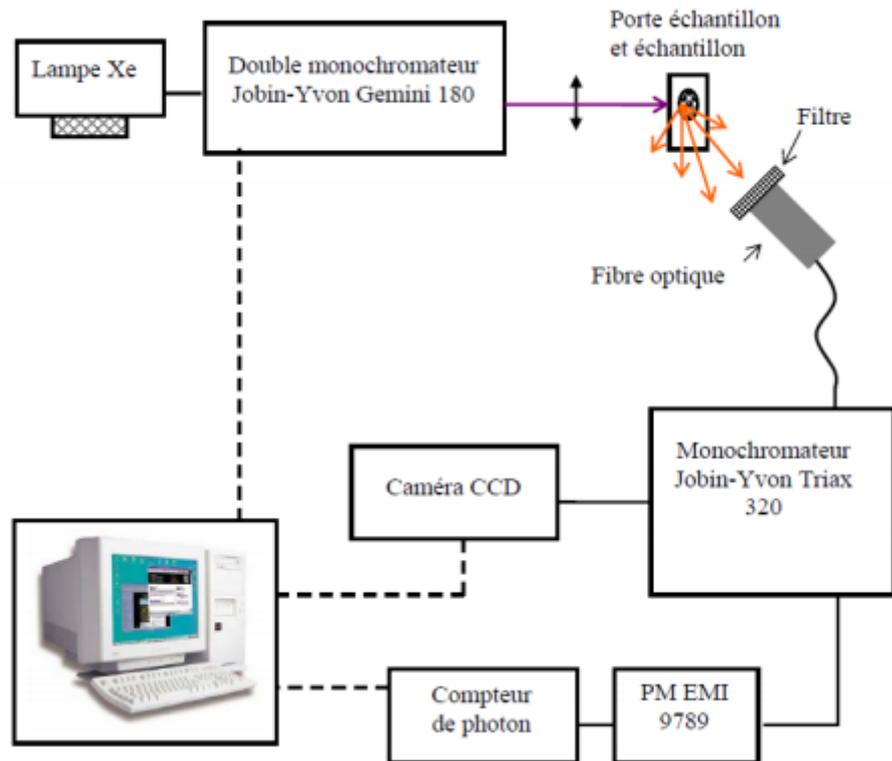


Figure II.11 : Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission

II.3.4.2. Spectre d'émission

Les spectres d'émissions sont enregistrés par le même photomultiplicateur du même dispositif expérimental précédent qui n'est pas sensible à des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm, ou par une caméra CCD dont la sensibilité peut atteindre 1000 nm. Pour l'acquisition des spectres d'émission, on utilise aussi des filtres optiques, (figure II.11). [9]

- [1] M. Baazzouzi, Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2014).
- [2] M. T. Soltani, Thèse doctorat, Université Biskra, (2005).
- [3] Belhadj. Asma & Hassaine. Atika, Mémoire de master, Université Biskra, (2019).
- [4] M. MAKHLOUFI Rachid, Thèse doctorat, Université Biskra, (2017).
- [5] MIHI. Sana, Thèse doctorat, Université Biskra, (2019).
- [6] B.Tioua, Thèse doctorat, Université Biskra, (2019).
- [7] Fertas.walid, Mémoire de master, Université Biskra, (2013).
- [8] Karima.Ouannes, Thèse doctorat, Université Biskra, (2015).
- [9] :Hanane. Guezzoun, Mémoire Magister, Université KASDI MERBAH - OUARGLA, (2012)

Chapitre03 :
Résultats et
Discussions

III.1. Introduction :

Ce chapitre concerne l'étude d'un verre ternaire dopé par des ions Er^{3+} . Nous avons choisi pour cela le système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - (\text{x})\text{WO}_3$ dopé avec 0.25% Er_2O_3 . Nous présenterons d'abord les températures caractéristiques qui peuvent nous renseigner sur la stabilité des verres, la densité et le volume molaire et les mesures optiques de transmission dans le domaine UV-Vis et la spectroscopie vibrationnelle en infrarouge FTIR et la photoluminescence.

III.2. Analyse thermique :

Les températures caractéristiques et le critère de stabilité thermique des échantillons des verres élaborés dans le système $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - (\text{x})\text{WO}_3 - 0.25\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=10, 20, 30, 40$), ont été déterminé par l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les échantillons vitreux ont été broyés en poudre, puis introduits dans des capsules en aluminium scellées pour empêcher tout risque de contamination de la cellule du calorimètre (dégagement gazeux). Les mesures ont été réalisées depuis la température ambiante jusqu'à 500°C avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère contrôlée.

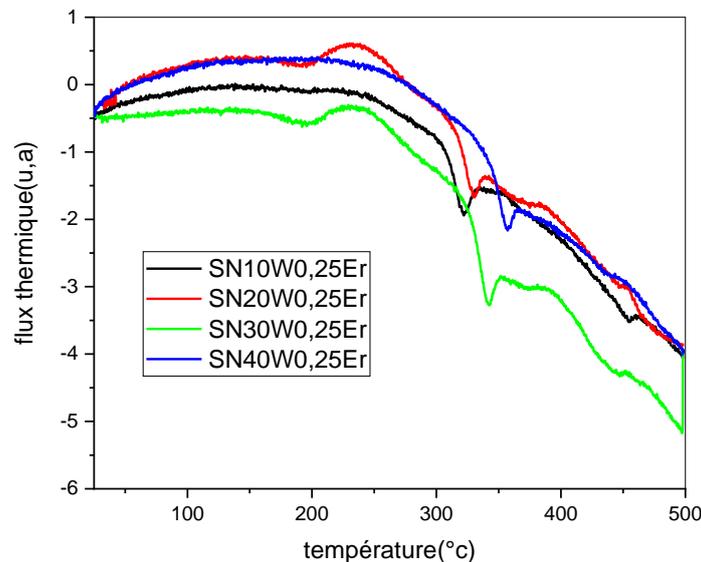


Figure III.1: Courbe de DSC des verres du système $\text{SN}(\text{x})\text{W}0.25\text{Er}$ ($\text{x}=10, 20, 30, 40$).

A partir des courbes qui sont illustrées dans la figure III-1, les températures caractéristiques T_g sont rassemblées dans le tableau (III-1).

| Composition du verre (%mol) | Températures (°C) T_g |
|-----------------------------|----------------------------|
| SN10W0.25Er | 305.981 |
| SN20W0.25Er | 313.143 |
| SN30W0.25Er | 326.90 |
| SN40W0.25Er | 342.248 |

Tableau III.1. Température de transition vitreuse T_g des verres du système $SN(x)W0.25Er$ ($x=10, 20, 30, 40$).

La température de transition vitreuse est une grandeur dépendant de l'organisation des atomes au sein du réseau vitreux. Elle est fortement liée à la densité de recouvrement des liaisons covalentes, à la longueur et au nombre des liaisons entre cation et anion (oxygène). Elle dépend alors du volume libre existant entre les entités structurales. [1]

On remarque une évolution linéaire de la température de transition vitreuse suivant la concentration en oxyde de tungstène. Lorsque la concentration en WO_3 augmente les températures de transition vitreuse augmente. Cette évolution est due à la température de fusion de l'oxyde de tungstène de l'ordre de $1473^\circ C$, très éloignée de celle de Sb_2O_3 ($656^\circ C$) et donc la température de transition T_g augmente, les valeurs de T_g dépendent également de la force et de la densité des liaisons. Plus les liaisons sont fortes et leur nombre important, plus la migration des atomes est difficile, comme conséquence T_g augmente. [2]

Ces résultats sont en accord avec une étude effectuée dans le système $Sb_2O_3 - K_2O - WO_3$

III.3. Masse volumique :

Les masses volumiques sont mesurées par la technique reposant sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans l'eau distillé dont la masse volumique en fonction de la température est connue. La précision de la mesure est estimée à $\pm 0.002 \text{ g/cm}^3$.

Et, on peut facilement déduire la valeur de volume molaire à partir de la densité de verre d'après la relation :

$$V_m = \frac{(0.8-x)(Sb_2O_3) + 0.2M(Na_2O) + xM(WO_3) + 0.0025M(Er_2O_3)}{\rho} \quad (II.1)$$

Où: M : masse molaire du verre.

ρ :masse volumique du verre.

Les valeurs obtenues de la masse volumique et du la densité sont récapitulés dans le tableau suivant :

| Composition (mol %) | Densité (g/cm ³) | Vm (cm ³ /mol) |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|
| SN10W0.25Er | 4.7468 | 50,6741 |
| SN20W0.25Er | 4.8544 | 48,2915 |
| SN30W0.25Er | 5.0548 | 44,4361 |
| SN40W0.25Er | 5.2660 | 42.2768 |

Tableau III.2 : Densité et volumes molaires des verres des systèmes SN(x)W0.25Er.

Les variations de la densité et du volume molaire suivant la concentration en WO₃ sont reportées sur la figure (III.2).

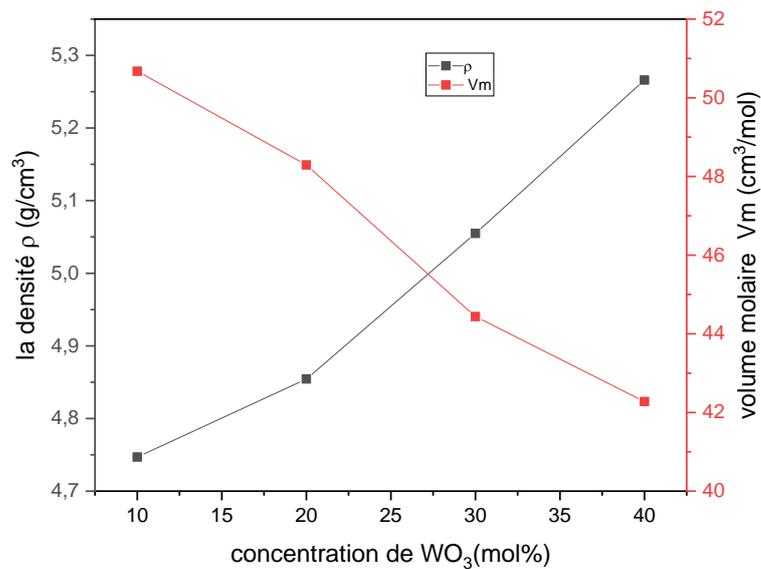


Figure III.2 : Variation de la densité et du volume molaire des verres de système $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$).

Selon la figure III.2 qui met en évidence une variation linéaire de la masse volumique en fonction de la composition.

D'une manière générale, la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. On peut voir ici une importante augmentation de la masse volumique qui passe de 4.7468g/cm^3 pour l'échantillon contenant 10% WO_3 à 5.2660 g/cm^3 pour l'échantillon contenant 40% de WO_3 . Cette tendance résulte principalement de l'incorporation progressive des ions W^+ plus lourds (la masse volumique de $7,16\text{ g/cm}^3$) par rapport aux ions plus légers Sb^{+3} ($5,2\text{ g/cm}^3$) [3], on peut encore dire que le verre acquiert progressivement certaines caractéristiques physiques de WO_3 . Cela laisse suggérer que la structure des verres étudiés se rapproche progressivement de celle de WO_3 cristallin [3]. Par contre, le volume molaire décroît de façon monotone de 50.6741 à $42.2768\text{ cm}^3/\text{mol}$ avec l'augmentation de la teneur en WO_3 , ce qui indique que la topologie du réseau change de manière significative avec la composition. Ces résultats sont en accord avec une étude effectuée dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$.

III.4. Propriétés optiques:

III.4.1. Spectroscopie UV-Visible d'absorption :

Les spectres sont enregistrés en utilisant un spectromètre UV-Vis-NIR Cary 5000. Cet appareil permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 175nm (ultraviolet) jusqu'à 3300 nm (proche infrarouge).

La figure III.3 montre les spectres d'absorption de verres $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}x\text{WO}_3$ ($x = 0, 10, 20, 30$ et 40%) dopés avec $0.25\% \text{Er}_2\text{O}_3$.

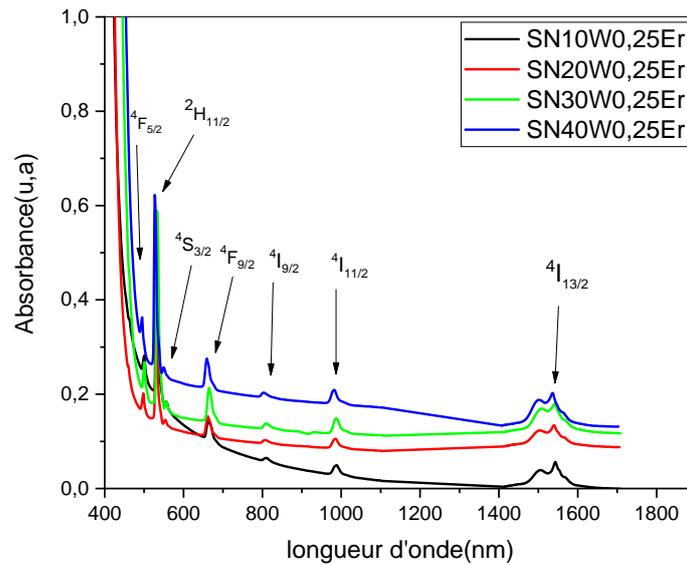


Figure III.3: Spectre d'absorption des verres SN(x)W0.25Er(x=10, 20, 30, 40).

Le spectre d'absorption est constitué de sept pics attribués aux transitions internes de la configuration $4f_{11}$ de l'ion Er^{3+} à :

| | | |
|---------------------------|---|---|
| $\lambda = 1532\text{nm}$ | correspondant à la transition de l'état | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ |
| $\lambda = 981\text{nm}$ | | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ |
| $\lambda = 800\text{nm}$ | | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ |
| $\lambda = 660\text{nm}$ | | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ |
| $\lambda = 553\text{nm}$ | | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ |
| $\lambda = 527\text{nm}$ | | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ |
| $\lambda = 495\text{nm}$ | | ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ |

La bande ${}^4I_{13/2}$ montre un recouvrement de deux pics aux alentours de 1530 nm, dû aux contributions dipolaire magnétique et dipolaire électrique [4]. Notez que les spectres d'absorption ne diffèrent pas beaucoup lors du changement de la matrice hôte. Ce résultat est dû à l'effet d'écran des électrons des couches externes remplies $5S^2$ et $5P^6$ sur celles de la couche interne $4f^N$, qui deviennent ainsi insensibles à l'environnement cristallin. [5]

Les raies qui nous intéressent plus particulièrement sont les suivantes:

- Celle à 980nm : transition 4f-4f $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (longueur d'onde de pompage lors de l'amplification). [5]
- Celle à 1530nm, transition 4f-4f $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (la longueur d'onde d'amplification). Afin de prévoir le gain de l'amplificateur, il est nécessaire de connaître l'absorption à cette longueur d'onde. [5]

III.4.2. Spectroscopie de transmission UV-V :

La transparence des échantillons dépend de la composition du verre. 77.5% au maximum de lumière transmise a été obtenu pour ces verres. Ce pourcentage est dû surtout à l'indice de réfraction des verres d'antimoine qui est supérieure à 2. Une partie du rayonnement incident subit des réflexions, qui dépendent de la relation suivante :

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (III.2)$$

La coloration jaune des verres d'antimoine traduit bien leur limite de transmission vers l'ultraviolet vers 400 nm. Cela est dû au faible band gap électronique de la paire libre de Sb (III).

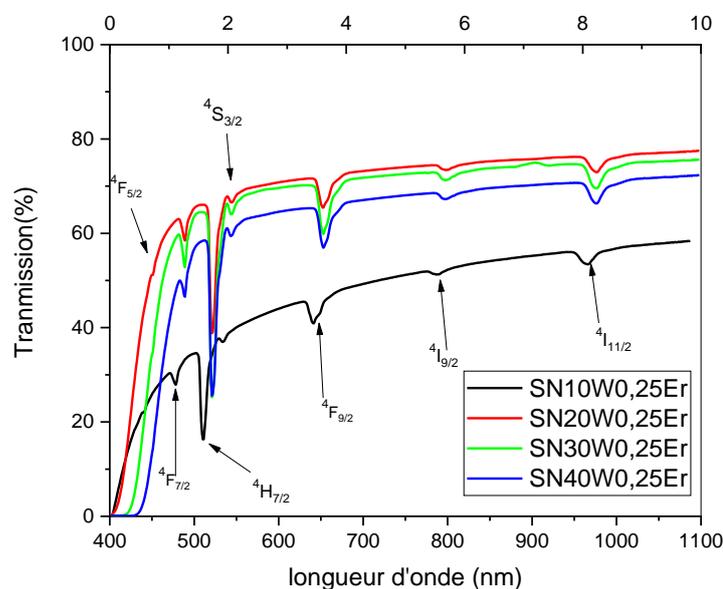


Figure III.4: Spectre de transmission des verres SN(x)W0.25Er (x=10, 20, 30, 40).

Le tableau (III.3) rassemble les valeurs des coefficients de transmission des bandes transmission pour tous les échantillons des systèmes SN(x)W0.25Er (x=10, 20, 30, 40).

| | $\alpha^{4F_{5/2}}$ | $\alpha^{4H_{7/2}}$ | $\alpha^{4S_{3/2}}$ | $\alpha^{4F_{9/2}}$ | $\alpha^{4I_{9/2}}$ | $\alpha^{4I_{11/2}}$ |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| SN10W0.25Er | 2.831 | 4.627 | 1.794 | 1.411 | 0.524 | 0.361 |
| SN20W0.25Er | 1.506 | 3.698 | 0.813 | 0.904 | 0.288 | 0.321 |
| SN30W0.25Er | 1.250 | 3.811 | 0.581 | 0.801 | 0.208 | 0.294 |
| SN40W0.25Er | 1.765 | 4.155 | 0.784 | 0.940 | 0.292 | 0.348 |

Tableau III.3 : Les valeurs du coefficient de transmission des bandes transmission des verres SN(x)W0.25Er (x=10, 20, 30, 40).

On remarque d'après le tableau (III.3) que l'intensité de le pic $4H_{7/2}$ est importante par rapport les autres pics $4F_{5/2}$, $4S_{3/2}$, $4F_{9/2}$, $4I_{9/2}$ et $4I_{11/2}$.

III.4.2.1. Calcul du gap optique :

On constate que la limite de la frontière d'absorption dans le domaine UV-V dépend de la teneur en oxyde de plomb et la nature d'alcalin. La valeur de la longueur d'onde associée au gap optique (λ_g) est déterminée par la méthode de l'absorption optique dans le visible. λ_g Correspond à la longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption du matériau atteint 10 cm^{-1} [7].

Le coefficient d'absorption est alors déterminé par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{x} \text{Ln} \left(\frac{T_{max}}{T} \right) \quad (\text{III.3})$$

La conversion entre la longueur d'onde du gap optique et son énergie est donnée par :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1241.25}{\lambda} \quad (\text{III.4})$$

Les valeurs obtenues de la limite d'absorption et l'énergie du gap optique E_g des verres SN(x)W0.25Er, sont récapitulées dans le tableau III.4.

| Echantillons | λ_g (nm) | E_g (eV) |
|--------------|------------------|------------|
| SN10W0.25Er | 397 | 3.126 |
| SN20W0.25Er | 406 | 3.057 |
| SN30W0.25Er | 416 | 2.983 |
| SN40W0.25Er | 424 | 2.927 |

Tableau III.4: Valeurs des bords d'absorption et énergies du gap optique des verres SN (x)W0.25Er.

Des travaux antérieurs indiquent que l'énergie du gap optique de Sb_2O_3 vitreux est égale à 3.8 eV [8], ainsi l'addition d'oxyde du tungstène décale la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. Ainsi, on a constaté que l'énergie de gap optique (E_g) passe de 3.126 à 2.927 eV pour un taux du WO_3 passe de 10% à 40% (mole) dans les verres SN(x)W0.25Er. Ces résultats sont en accord avec une étude effectuée dans le système Sb_2O_3 -10% Li_2O - WO_3 -PbO. [9]

Comme l'énergie du gap optique a une propriété sensible à la liaison et que toute diminution de l'énergie moyenne de la liaison entraîne une diminution de l'énergie du gap optique [10,11]. Dans le système actuel, il a été observé qu'avec l'ajout de la teneur en WO_3 , un grand nombre d'ions oxygène disponibles dans le réseau vitreux fait passer le réseau tétraédrique [WO_4] à octaédrique [WO_6] ce qui entraîne un rétrécissement du réseau; par conséquent, des verres plus stables ayant une structure octaédrique compacte sont formés. En conséquence, la bande d'impureté devient plus étendue dans la bande du gap principale. Ce développement a déplacé le bord d'absorption vers l'énergie plus faible qui conduit à un rétrécissement significatif de la bande du gap. La diminution de l' E_g en fonction de la teneur de WO_3 montre la tendance au comportement semi-conducteur. [12]

III.4.2.2. Section efficace d'absorption :

A partir des spectres d'absorption nous avons calculé les sections efficaces d'absorption de la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha_{abs}}{N} = \frac{2.0326 \log(I/I_0)}{N} \quad (III.5)$$

Le coefficient d'absorption, en cm^{-1} , s'exprime en fonction de l'absorbance selon la relation suivante :

$$\alpha_{\text{abs}}(\lambda) = A(\lambda)/l \quad (\text{III.6})$$

Et l : épaisseur du matériau en cm.

N : concentration en atomes actifs responsables de l'absorption.

Concentration en ions dopants : [3]

$$N \text{ [ions/cm}^3\text{]} = (x) \times \frac{N_A M(\text{moule}\%) \rho}{M} \quad (\text{III.7})$$

x : le nombre d'atomes de dopant dans la molécule.

M (mol%) : La quantité des dopants en pourcentage molaire

N_A : Le nombre d'Avogadro.

M : La masse molaire du verre.

ρ : La densité de verre.

Les spectres de la section efficace d'absorption calculés pour le différent échantillon de verre $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ sont présentés dans les figures III.5.

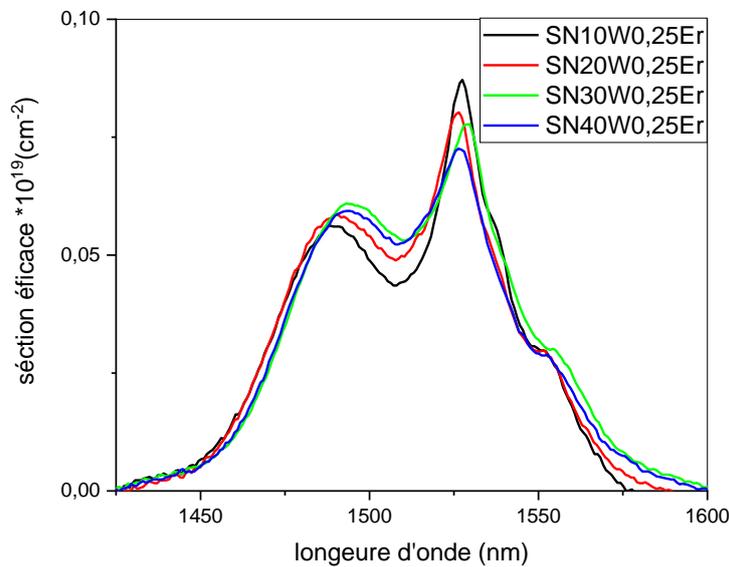


Figure III.5: Sections efficaces d'absorption autour 1532nm, des verres $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$).

Selon la courbe(III.5), la section efficace d'absorption à $1.532\mu\text{m}$ augmente avec la teneur d'oxyde de tungstène. Ce comportement confirme l'influence des groupements tungstène sur le site des ions Er^{3+} .

| Les verres | Surface (nm^2) | FWHM (Largeurs à mi-hauteur) |
|-------------|---------------------------|------------------------------|
| SN10W0.25Er | 2.26007 | 54.6727 |
| SN20W0.25Er | 2.3467 | 57.06988 |
| SN30W0.25Er | 2.38008 | 58.6304 |
| SN40W0.25Er | 2.44166 | 58.63919 |

Tableau III.5: Largeurs à mi-hauteur et la surface de bande d'absorption 1532 nm des verres $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$).

On remarque d'après le tableau (III.5), la surface et Largeurs à mi-hauteur augmente avec la teneur d'oxyde de tungstène. En peut utiliser les valeurs de surface et FWHM pour calcule les paramètres de judd-Ofelt.

Ces résultats sont en accord avec une étude effectuée dans le système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ dopé par 0.25% Er (thèse de tioua)

III.5. Transmission infrarouge :

Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multi phonon est due aux vibrations des liaisons chimiques ou à des harmoniques de ces vibrations. Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre BRUKER TENSOR 37 couvrant le domaine proche et moyen infrarouge opérant entre 4000 et 400 cm^{-1} ($2,5$ et $25\ \mu\text{m}$), sur des échantillons à face parallèles de 2 à 3 mm d'épaisseur.

La figure (III.6) représente les spectres de transmission infrarouge des verres de système $\text{SN}(x)\text{W}0.25\text{Er}$ ($x=10, 20, 30, 40$).

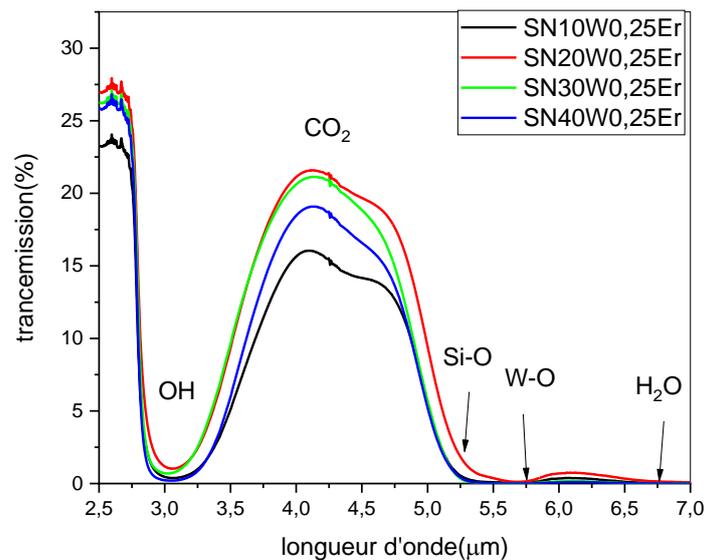


Figure III.6: Spectre infrarouge des verres de système SN(x)W0.25Er
(x=10, 20, 30, 40).

Ces verres sont transparents jusqu'à 7 μm (figure III.6). Tous les spectres montrent cinq bandes d'absorption extrinsèque, la première bande qui se localise à 3 μm , est due à la présence de groupement hydroxyles de type O-H, indiquant une présence des molécules d'eau dans nos verres. Cette contamination, a deux origines différentes: eau adsorbée par les matières premières et la contamination par l'humidité de l'air lors de la synthèse donnant. Une deuxième forte bande visible à 6 μm près de la limite de coupure multiphonon, cette bande est présente pratiquement dans tous les différents types de verres, qui est due à la contamination par l'eau durant la synthèse des verres, son élimination est possible en utilisant des techniques appropriées [13,14]. Une troisième bande à 4,3 μm représente une petite perturbation de la transmission est due au CO_2 qui provient généralement de l'atmosphère de la cellule de mesure du spectrophotomètre. La bande présente à 5,4 μm est due aux vibrations Si-O, provenant de la contamination du bain de fusion avec la silice des creusets utilisés. Enfin, la dernière bande localisée à 5,7 μm pourra être bien liée à la deuxième harmonique des vibrations W-O.

La variation du coefficient d'absorption des OH et Si-O dans le verre SN(x)W0.25Er répertoriée dans le tableau III.6.

| Echantillons | $\alpha_{\text{O-H}} (\text{cm}^{-1})$ | $\alpha_{\text{Si-O}} (\text{cm}^{-1})$ |
|--------------|--|---|
| SN10W0.25Er | 22.920 | 28.743 |
| SN20W0.25Er | 22.378 | 25.995 |
| SN30W0.25Er | 16.210 | 26.199 |
| SN40W0.25Er | 23.005 | 29.110 |

Tableau (III.6) : Les valeurs du coefficient d'absorption des bondes O-H et Si-O pour les systèmes SN(x)0.25Er (x=10, 20, 30, 40).

Ce que l'on peut apercevoir dans le tableau (III.6) est que les coefficients d'absorption d'OH et de Si-O varient avec la teneur en WO_3 dans le verre. La seule explication possible semble reliée au temps nécessaire à la synthèse des verres. Une grande quantité de WO_3 dans le mélange nécessite un temps de synthèse assez long, ce qui pourra être bénéfique à l'évaporation progressive des molécules d'eau adsorbés. Par ailleurs, un temps de synthèse assez large, pourra en effet permettre une grande dissolution de SiO_2 dans nos verres. [9]

Ces résultats sont en accord avec une étude effectuée dans le système Sb_2O_3 -10% M_2O - WO_3 - PbO .

III.6. Luminescence des verres :

Les spectres de photoluminescence des verres étudiés sont mesurés à température ambiante sous excitation directe des ions Er^{3+} .

Les spectres d'excitation et d'émission des verres de la composition SN(x)W0.25Er sont illustrés sur les figures (III.7) et (III.8) respectivement.

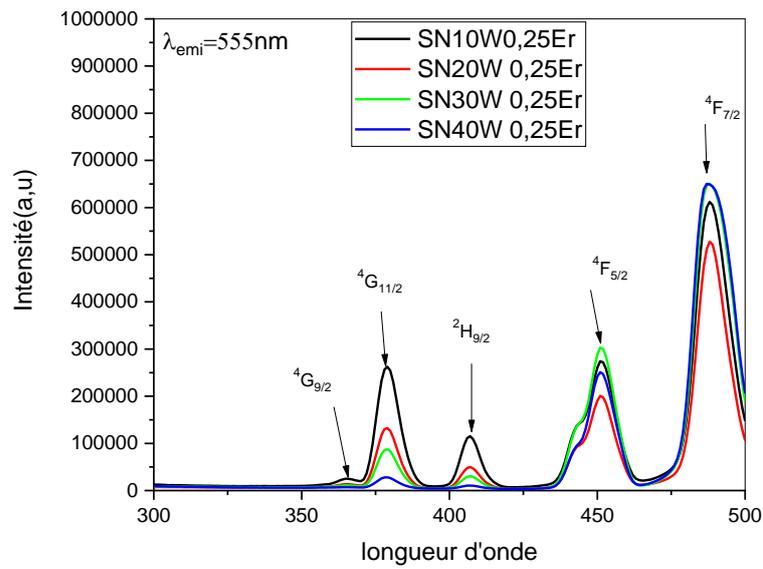


Figure III.7. Spectre d'excitation pour $\lambda_{emi}=555$ nm des verres SN(x)W0.25Er (x=10, 20, 30, 40)

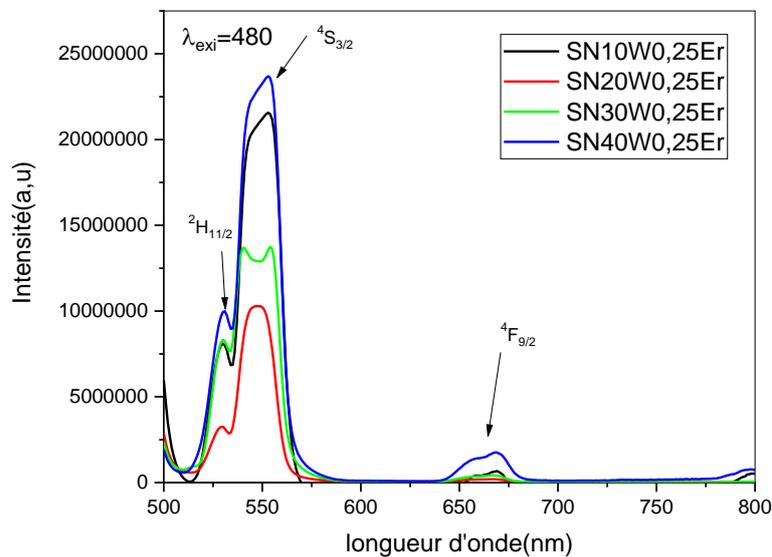


Figure (III.9) : Spectre d'émission pour $\lambda_{ex}=480$ nm des verres SN(x)W0.25Er (x=10, 20, 30, 40)

L'insertion d'oxyde de tungstène, dans la matrice $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, modifie les bandes d'émission et d'excitation des ions Er^{3+} , traduisant une modification du site de la terre rare en présence de WO_3 .

La variation de la structure locale et des nombres de coordination entourant Er^{3+} site d'ions dû à l'occupation des ions actifs dans les différents sites. [3]

Bibliographie :

- [1] N. H. Ray, « The structure and properties of inorganic polymeric phosphates », *British Polymer Journal*, (1979)
- [2] W. Kauzmann, *Chem. Rev.*, (1948).
- [3] B.Tioua, Thèse doctorat, Université Biskra, (2019).
- [4] M. Letz, U. Peuchert, B. Schreder, K. Seneschal, *J. Non. Cryst. Solids* 351 (2005).
- [5]
K.Swapna,S.Mahamuda,M.Venkateswarlu,A.SrinivasaRao,M.Jayasimhadri,S.Shakya,G.V. Prakash,*J.Lumin.*163(2015).
- [6] J. Zavadil , Z.G. Ivanova , P. Kostka , M. Hamzaoui , M.T. Soltani. *Journal of Alloys and Compounds* 611 (2014) 111–116.
- [7] C. Kittel, N. Bardou, and E. Kolb, *Physique de l'état solide*. Dunod, Paris, (1998).
- [8] S.G.Tomlin,E.Khawaja, G.K.M.Thutupalli,*J.Phys. CSolidStatePhys.*9(1976), 4335–4347.
- [9] M.Baazzouzi,Thèsede Doctorat,UniversitédeBiskra, 2014.
- [10] R.Jacobs,M.Weber, *IEEEJ.QuantumElectron.*12(1976)102–111.
- [11] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M.F.-J. of *Luminescence*, U. 2014, *J. Lumin.Elsevier* 148(2014)249–255.
- [12] M. Salagram, V. Krishna Prasad, K. Subrahmanyam, *J. Opt. Mater.* 18 (2002) 367–372.
- [13] G. Mazé, V. Cardin and M. Poulain, *J. Lightwave Tech.*, (1984).
- [14] M. Poulain and G. Mazé, *Chemtronics*, 3. 77. (1988).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire a été consacré à l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3$ dopé avec 0.25% l'erbium, ces verres ont été synthétisés au laboratoire de physique photonique et nano matériaux (LPPNM) de l'Université de Biskra. Nous avons élaboré des échantillons dans la ligne qui contient 20% mole de Na_2O et nous avons fait le changement entre l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de tungstène $x=10$; 20 ; 30 et 40 . Cette étude nous a permis de mesurer quelques propriétés thermiques, physiques et optiques.

À partir des mesures de DSC, nous avons déterminé la température de transition vitreuse T_g pour tous les verres élaborés, montre que les verres d'antimoine étudiés dans ce travail sont très stables envers la cristallisation.

La variation linéaire de certains paramètres comme la densité, l'énergie de band gap et la masse volumique en fonction de la concentration en WO_3 indique une variation monotone de la structure en fonction de la composition.

Les spectres d'absorption optique de ces verres enregistrés à température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde de 400 à 1800 nm ont montré les bandes d'absorption suivantes :

$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$. Tous les spectres d'absorption sont similaires et par ailleurs ils se différencient par l'intensité des pics d'absorption en fonction de la teneur de WO_3 .

La transmission dans la région infrarouge est donnée par quatre bandes extrinsèques dues aux vibrations des groupes OH ($\lambda=3\mu\text{m}$), Si-O ($\lambda=5.4\mu\text{m}$), W-O ($\lambda=5.7\mu\text{m}$), CO_2 ($\lambda=4.3\mu\text{m}$) et H_2O ($\lambda=6.75\mu\text{m}$).

La largeur à mi-hauteur (FWHM) et la surface augmentent de manière significative selon la teneur d'oxyde de tungstène (WO_3). La section efficace d'absorption est directement affectée par le taux de WO_3 . On peut utiliser les valeurs de surface et FWHM pour calculer les paramètres de Judd-Ofelt.

Les spectres d'émission et d'excitation ($\lambda_{\text{ex}}=480 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{emi}}=555 \text{ nm}$) 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+} , qui tombent dans la gamme spectrale étudiée.

Résumé

Ce travail sur l'étude de l'amplification optique dans les verres dopés par 0.25 Er³⁺ dans les Systèmes (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-(x)WO₃-0.25Er₂O₃ pour x=0 à 40% mol. Les verres sont élaborés par la technique de trempe à l'état fondu. Ces verres sont étudiés par la technique de thermique et en trouve La température de transition vitreuse T_g et calculé la masse volumique et la densité et la spectroscopie FTIR et spectroscopie optique d'absorption et transmission dans le domaine UV-Vis et proche infrarouge et calculé le gap optique et la section efficace. La luminescence de ces verres est étudiée par les spectres mesurés de l'excitation, l'émission.

Les mots clé : le verre, oxyde d'antimoine, les propriétés optiques, terre rare, erbium.

الملخص

هذا العمل على دراسة التضخيم البصري في الزجاج المخدر بـ 0.25 من Er³⁺ في أنظمة (80-x)Sb₂O₃-20Na₂O-(x)WO₃-0.25Er₂O₃ pour x=0 à 40% mol. يتم إنتاج الزجاج بتقنية التصلب في الحالة المنصهرة. يتم دراسة هذه النظارات بالتقنية الحرارية ، والعثور على درجة حرارة التزجج T_g وحساب الحجم المولي والكثافة و الطيفية FTIR والامتصاص البصري والتحليل الطيفي للإرسال في نطاق UV-Vis والأشعة تحت الحمراء القريبة وحساب الفجوة الضوئية والقسم الفعال . تتم دراسة تألق هذه الزجاجات بواسطة أطياف الإثارة المقاسة ، الانبعاث.

الكلمات المفتاحية: زجاج ، أكسيد الأنثيمون ، خواص بصرية ، أتربة نادرة ، إربيوم .