

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des

Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la Matière

Ref : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع: .....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : Physique**

**Option : Sciences des matériaux**

**Verres d'oxydes lourds a base de  $Sb_2O_3$ , exploration,  
caractérisation physico-chimiques et application a  
l'amplification optique**

Présentée par :

**Majda HAMZAOUI**

Soutenue publiquement le 25/09/2013

**Devant le jury composé de :**

MEFTAH	AMJAD	Professeur	Présidente	Université de BISKRA
SOLTANI	MOHAMED TOUFIK	Professeur	Rapporteur	Université de BISKRA
BOUDINE	BOUBEKEUR	Professeur	Examineur	Université de CONSTANTINE
GUERBOUS	LAKHDAR	Maitre de recherche	Examineur	CRNA
DIAF	MADJID	Professeur	Examineur	Université de ANNABA
MOHAMMEDI	FERHAT	M. C.A	Examineur	Université de BISKRA

## **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce mémoire est le résultat d'une collaboration scientifique bilatérale entre le laboratoire Verres et Céramiques de l'université de Rennes1, sous la direction du Maître de Conférences Ronan Lebullenger et le laboratoire de chimie appliquée de l'université de Biskra, Sous la direction de Soltani Mohamed Toufik. Je souhaite exprimer ma profonde gratitude aux deux institutions dont chacune a joué un grand rôle me permettant ainsi de mener à bien ces travaux.*

*D'abord, je tiens à remercier Professeur Marcel Poulain pour m'avoir accepté dans son laboratoire ainsi que sa précieuse aide et sa complète disponibilité tout au long des quatre stages de recherche.*

*Je tiens également à remercier Professeur Soltani Mohamed Toufik de l'université de Biskra, d'avoir assuré l'encadrement de cette thèse. Je dois le remercier aussi pour son approche intellectuel et surtout pour le soutien et la confiance qu'il m'a accordés en m'intégrant dans son équipe de recherche.*

*Je voudrais adresser aussi mes sincères remerciements au Maître de Conférences Ronan Lebullenger pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire durant toute la période de mon détachement et du fructueux échange de ses expériences professionnelles et culturelles.*

*Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury : Professeur Amjad Meftah, à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Messieurs B. Boudine, professeur à l'université de Constantine, M. Diaf, professeur à l'université de Annaba, L. Guerbous, Maître de recherche à CRNA et F. Mohammedi Maître de Conférences à l'université de Biskra pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon travail en acceptant d'être examinateurs.*

*Je remercie sincèrement pour l'aide qu'ils m'ont apportée, les suivantes personnes :*

- Dans le domaine de photoluminescence Z. G. Ivanova et J. Zavadil.*
- Dans le domaine de la spectroscopie par RMN, Monsieur Julien Trebosc, de l'université de Lille.*
- Dans le domaine de la spectroscopie Raman, Monsieur A. Moréac pour le Raman.*
- Dans le domaine du magnétisme et résonance paramagnétique électronique, Monsieur Thierry Guizouarn de l'université Rennes 1.*
- Pour la correction Dr. Karim Debache.*

*Je voudrais associer dans mes remerciements tous ceux, collègues et amis avec qui j'ai pu collaborer tout au long de la réalisation de ce travail: Malika, Mourad, Wassila, Hiba, Mustapha, Fayçal, Salem...etc. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de mes sincères amitiés. Sans oublier tous ceux qui, par leur présence amicale et leur sympathie m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Merci à mes collègues d'enseignement de département des sciences de la matière: Nadjoua, Saida, Samira, Nadia.....etc.*

*Enfin et surtout, mes remerciements les plus forts reviennent à mes adorables parents, mes sœurs, mon frère et ma belle famille Debache. Enfin, au plus cher que j'ai mon fils Mohamed et son papa Miloud. Mon mari qui était toujours présent dans les hauts et les bas parcourus durant cette thèse.*

## Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	01
Bibliographie.....	04

### Chapitre I: Les verres

I-1-Introduction .....	05
I-2-Le verre et son histoire .....	06
I-2-1-Du verre naturel aux premiers verres fabriqués .....	06
I-2-2-Des siècles d'évolution .....	07
I-2-3-Le verre au Moyen Age et à la Renaissance .....	07
I-3-Qu'est-ce qu'un verre .....	09
I-4-Définition de l'état vitreux .....	10
I-5-Structure et vitrification .....	13
I-5-1-Structure selon Zachariasen .....	13
I-5-2-Critère de Goldschmidt .....	16
I-5-3-Règles de Zachariasen.....	17
I-5-3-1-Selon le nombre de coordination .....	17
I-5-3-2-Selon la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène.....	19
I-5-3-3-Selon la force de la liaison.....	20
I-6-Les grandes familles de verres .....	22
I-6-1-Les verres de chalcogénures .....	22
I-6-2-Les verres d'halogénures .....	23
I-6-2-1-Les verres de chlorures .....	23
I-6-2-2-Les verres de fluorés.....	24
I-6-3-Les verres métalliques.....	26
I-6-4-Les verres d'oxydes .....	27
I-7- Amplification optique .....	30
I-7-1-Introduction.....	30
I-7-2-Définition .....	30
I-7-3-Principes.....	31
Bibliographie .....	32

## **Chapitre II: Nouveaux systèmes vitreux à base d'oxyde d'antimoine $Sb_2O_3$**

II-1-Introduction.....	36
II-2-Généralités .....	37
II-2-1-Historique .....	37
II-2-2-Structure.....	38
II-3-Procédure expérimentale.....	40
II-3-1-Produits de départ .....	40
II-3-2-Choix du creuset .....	40
II-3-3-Synthèse.....	41
II-4-Propriétés thermique .....	42
II-4-1-Présentation .....	42
II-4-2-Principe expérimental de mesure de Tg, Tx, Tp, Tf.....	44
II-5-Domains vitreux .....	46
II-5-1-Exploration des domaines vitreux .....	47
II-6-Propriété thermiques .....	53
II-7-Conclusion .....	60
Bibliographie.....	61

## **Chapitre III: Propriétés physique et optique des verres dans les deux système**

### **$Sb_2O_3-Na_2O- ZnO$ et $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$**

III-1-Introduction .....	63
III-2-Résultats.....	64
III-3-Caractérisation .....	65
III-3-1-Microanalyse chimique .....	65
III-3-2-Températures caractéristiques .....	66
a-Résultats expérimentaux .....	66
III-3-3-Masse volumique.....	71
a-présentation .....	71
b-Résultats expérimentaux .....	72
III-3-4-Coefficient de dilatation thermique (TMA) .....	74
a-Présentation .....	74

b-principe .....	75
c-Résultats expérimentaux .....	76
III-3-5-Micro dureté Vickers.....	79
a-présentation .....	79
b-Principe .....	79
c-Résultats expérimentaux .....	81
III-3-6-Modules élastiques .....	83
a-Présentation .....	83
b-principe .....	84
c-Calculs des modules élastiques .....	86
d-Résultats expérimentaux .....	87
III-3-7-Viscosité .....	90
a-Présentation .....	90
b-Principe .....	93
c-Résultats expérimentaux .....	93
➤ Détermination de l'énergie d'activation de viscosité $E_{\eta}$ .....	95
III-3-8-Propriétés optiques .....	96
a-Présentation .....	96
b- Les transitions électroniques.....	97
c-Bandgap optique ( $\lambda_0$ ).....	98
d-Les vibrations moléculaires .....	101
e-Transmission UV- visible .....	101
f-Détermination de l'énergie du gap optique .....	103
g-Transmission infrarouge .....	108
III-4-Conclusion .....	110
Bibliographie .....	111

**Chapitre IV: Propriétés magnétiques et résonance paramagnétique  
électronique**

IV-1-Les propriétés magnétiques .....	113
IV-1-1-Quelques définitions .....	113

a-La susceptibilité magnétique .....	113
b- Les différents comportements magnétiques.....	113
➤ Le diamagnétisme .....	113
➤ Le paramagnétisme .....	114
➤ Le Ferromagnétique .....	114
IV-2-Mesures de susceptibilités magnétiques.....	115
IV-3-Principe de mesure .....	116
a-SQUID.....	116
b- Le principe de fonctionnement de la mesure .....	117
IV-4-Résultats .....	119
➤ Discussion des résultats magnétiques obtenus .....	120
IV-5-La résonance paramagnétique électronique (RPE) .....	121
IV-5-1-Introduction .....	121
IV-5-2-Principe .....	122
IV-5-3-Les paramètres obtenus par la mesure RPE .....	123
IV-6-Résultats .....	126
IV-6-1-Discussion des résultats RPE obtenus.....	128
Bibliographie .....	129

### **Chapitre V : Propriétés spectroscopiques des ions terres rares**

V-1-Introduction.....	130
V-2-Paramètres fondamentaux des ions de terre rare .....	130
V-2-1-Configuration électronique.....	130
V-2-2-Les termes spectroscopiques .....	132
V-2-3-Niveaux d'énergie des ions TR <sup>+3</sup> .....	132
V-2-4-L'ion libre.....	132
V-2-5-L'ion dans la matrice vitreuse ou cristalline: champ cristallin et éclatement Stark ...	133
V-3-Interaction des ions terres rares avec un rayonnement électromagnétique.....	136
V-3-1-Transitions radiatives .....	136

V-3-1-1-L'absorption – sections efficaces d'absorption .....	137
IV-3-1-2-Émission spontanée .....	139
V-3-1-3-Émission stimulée .....	140
V-3-2-Mécanismes de désexcitation non radiatives.....	141
V-3-2-1-La relaxation multi-phonon.....	142
V-3-2-2-Transferts d'énergie .....	143
V-3-2-2-1-Transferts d'énergie résonants .....	144
V-3-2-2-2-Transfert d'énergie assisté de phonons.....	145
V-3-2-2-3-Transfert par up conversion .....	146
V-4-Analyse des transitions optiques.....	149
V-4-1-Analyse de Judd-Ofelt .....	149
V-4-1-1-Forces d'oscillateur expérimentales .....	149
V-4-1-2-Approche théorique de Judd-Ofelt .....	150
V-4-1-3-Transitions dipolaires magnétiques.....	150
V-4-1-4-Transitions dipolaires électriques.....	151
V-4-2-Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg .....	157
V-5-Conclusion .....	158
Bibliographie .....	159

**Chapitre VI: Etude spectroscopie de l'ion  $Er^{+3}$  dans le verre**

**70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-10ZnO**

VI-1-Introduction .....	161
VI-2- Verres étudiés .....	163
VI-3-Spectroscopie d'absorption à température ambiante .....	163
VI-4-Analyse de judd-ofelt .....	165
VI-5-Paramètres radiative .....	170
VI-6-Photoluminescence à 1,5 $\mu$ m.....	174
VI-7-Déclin de fluorescence .....	178
VI-8-Conclusion.....	181
Bibliographie.....	182
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>184</b>
Annexes .....	187

# *Introduction générale*

### Introduction générale

Le matériau verre a fasciné depuis la nuit des temps. Son aspect translucide, les multiples couleurs qu'il peut revêtir, sa capacité de provoquer l'émerveillement et de susciter l'idée du sacré en ont fait un matériau de choix pour la décoration et l'embellissement des cathédrales du Moyen-Age. Pourtant, au fil des siècles, ces objets, utilisés bien dans le bâtiment que dans l'industrie de l'emballage, ou bien encore dans les secteurs de la lunetterie, des ampoules d'éclairage, etc. Les progrès techniques et scientifiques de notre siècle ont considérablement élargi son champ d'application dans des secteurs de haute technologie, notamment dans le domaine des télécommunications.

Les verres traditionnels dont l'emploi s'est généralisés dans tous les domaines technologiques, sont formés à partir de silicates, borates ou phosphates. Il existe cependant beaucoup d'autres verres minéraux dont les éléments vitrificateurs majeurs sont différents: sulfures, chalcogénures, halogénures ou ammiages métalliques. Si l'on se limite aux oxydes, beaucoup de verres d'oxydes lourds ont été identifiés et décrits. Ce sont par exemples des verres de germinâtes, d'aluminates, de tellurites, de tungstates, molybdates, vanadates, antimonite. On les regroupe parfois sous l'appellation de "verres d'oxydes de métaux lourds" ou "Heavy Metal Oxide Glasses (HMOG)". Cette famille de verre fait actuellement l'objet de nombreuses études en raison de propriétés physiques remarquables. Parmi celle-ci on notera la conduction électrique, mais ce sont surtout les propriétés optiques qui ont focalisé le maximum d'attention.

Les terres rares sont utilisées comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle sont introduites. Les verres dopés terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication : les lasers et les amplificateurs optiques. L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur des différents paramètres (probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont importants dans la réalisation de ces composants actifs. De nombreuses recherches ont donc été effectuées sur d'autres matériaux susceptibles de réunir les propriétés optiques, spectroscopiques et thermomécaniques requises pour réaliser un amplificateur optique.

Alors que la formation de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pur vitreux a fait l'objet de plusieurs discussions ces deux dernières décennies, de nombreux verres binaires ou multi-composants basés sur cet oxyde ont été rapportés [1, 2]. Récemment,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  émerge comme une famille importante d'HMO et semble prometteuse pour des applications potentielles dans les dispositifs d'optique non linéaire (ONL), comme commutateurs optiques ultra-rapide, ou comme limiteurs de puissance [3], ou comme amplificateurs optiques à large bande opérant à  $1,5\mu\text{m}$  à l'aide de fibre de verre d'antimoine-silicate [4]. En effet, l'oxyde d'antimoine possède des caractéristiques acido-basiques qui sont très semblables à celles de la silice. Par conséquent, leur durabilité chimique est plutôt élevée par rapport aux verres fluorés ou les verres de tellure. Cependant, tous les verres à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  utilisés dans ces recherches ont été synthétisés en combinaison avec d'autres formateurs conventionnels de verre tels que les oxydes de silicium, le germanium, le bore ou de phosphore. Leur incorporation améliore la vitrification, mais elle augmente également l'énergie de phonons, ce qui conduit à réduire leur transmission dans l'infrarouge et augmentant les transferts de charges non radiatives des verres dopés terres rares.

Les verres alcalino-antimonate ont fait l'objet de quelques études dans les systèmes binaires,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$  ou dans les systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-RO}$  (M - Li, Na, K, ou Cs et RO - PbO, ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [5-8]. L'accentuation a été faite uniquement sur leur zone vitreuse et quelques propriétés de base telles que leur grande stabilité thermique, la fenêtre optique étendue dans l'infrarouge et leur dilatation thermique. Les propriétés optiques des verres alcalino-antimonate dopées à l'erbium n'ont pas été étudiés jusqu'à présent, mais il existe de nombreuses recherches sur les verres dopés à l'erbium contenant  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  comme second verre formateur dans les matrices antimoine-borate [9,10], antimoine-silicate [11] ou antimoine-phosphate [12].

Le travail envisagé dans cette thèse repose sur la recherche de nouvelles compositions vitreuses basées uniquement sur des verres d'oxydes. Il s'agit de la combinaison de l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et les oxydes alcalins ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ ) et les oxydes  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  et  $\text{MoO}_3$  ce qui permettra d'obtenir plusieurs systèmes ternaires. La détermination des domaines vitreux permet de procéder à la caractérisation physico-chimique de ces verres et d'envisager les potentiels réels de ces verres dans la technologie des télécommunications.

### Cette thèse se compose de six chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux notions générales sur le verre et l'amplification optique. Il a pour but, de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux, leurs propriétés, leurs structures et leurs classements. Le second chapitre consacré à l'exploration de nouveaux systèmes vitreux à base d'oxydes d'antimoine. Nous y exposons en détail les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation primaire. Nous présentons alors les résultats que nous avons obtenus sur différents systèmes ainsi élaborés. Le troisième chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation des verres des deux systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ . Une série d'échantillons dans ces derniers systèmes ont été choisie pour mettre en évidence l'effet de l'incorporation des oxydes de zinc et molybdène sur plusieurs propriétés physiques. Des analyses par diffraction aux rayons x ou chimiques ont été menées pour contrôler l'état vitreux ou suivre les compositions des échantillons. Des caractérisations thermiques, spectroscopiques, et mécaniques et autres ont été réalisées. Le quatrième chapitre présente les mesures des propriétés magnétiques de la série  $\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$  et la résonance paramagnétique électronique (RPE) de l'ion Molybdène dans cette série du verre. Dans le cinquième chapitre, on expose les principales propriétés optiques des ions de terres rares, ainsi que les différentes méthodes permettant de remonter aux grandeurs spectroscopiques de base telle que les paramètres de Judd-Ofelt, les durées de vie radiative, les rapports de branchements, les sections efficaces d'absorption,...

Dans le chapitre 6, nous procéderons à l'étude des propriétés spectroscopiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice  $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{ZnO}$ . Cette étude tient en compte l'effet de concentration de l'ion erbium sur les propriétés optiques et radiatives du verre étudié en occurrence : l'indice de réfraction, l'absorption dans le domaine UV-Vis-PIR, les spectres d'émission dans l'infrarouge (au environ de la longueur d'onde à  $1.5\ \mu\text{m}$ ), les durées de vie mesurée, les rendements quantiques, ...

Enfin, La thèse est clôturée par une conclusion générale qui soulignera tous les résultats les plus marquants de ce travail.

### Bibliographie

- [1] B. Dubois, J. J. Videau, and J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* 88, 355 (1986).
- [2] G. Poirier, M. Poulain, and M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284, 117 (2001).
- [3] R. E. de Araujo, C. B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, and Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81(25), 4694 (2002).
- [4] J. Minelly and A. Ellison, *Opt. Fiber Tech.* 8, 123–138 (2002).
- [5] W. A. Hedden and B. W. King, *J. Am. Ceram. Soc.* 39(6), 218 (1956).
- [6] A. Winter, *Verres Réfract.* 36, 353 (1982). Also: French patent FR1511060 (December 18, 1967).
- [7] H. Masuda, Y. Ohta, and K. Morinaga, *J. Jpn. I. Met.* 59(1), 31 (1995).
- [8] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, and M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64, 2307 (2003).
- [9] T. Som and B. Karmakar, *Opt. Mater.* 31(4), 609 (2009).
- [10] Q. Qian, Q. Y. Zhang, H. F. Jiang, Z. M. Yang, and Z. H. Jiang, *Physica B* 405, 2220 (2010).
- [11] S. Tanabe, *J. Alloys Compd.* 408, 675 (2006).
- [12] J. Zmojda, D. Dorosz, M. Kochanowicz, and J. Dorosz, *Photon. Lett. Poland* 2(2), 76 (2010).

# *Chapitre I*

## *Les verres*

**I-1-Introduction:**

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

Qu'il donne lieu à des créations artistiques, qu'il s'intègre à l'architecture ou encore qu'il favorise le développement scientifique, le verre participe et témoigne de notre histoire sociale. Une histoire qui se clarifie d'exposition en exposition. Le verre, un médium à apprivoiser, d'événement en événement. Une année à ne pas manquer.

Le verre est un solide amorphe caractérisé par une fenêtre de transparence au spectre électromagnétique et une température de transition vitreuse. Sa structure est désordonnée, analogue à celle d'un liquide, ne présentant qu'un ordre à courte distance. C'est un matériau hors équilibre, possédant une énergie interne en excès. Il sera plus ou moins stable face à la dévitrification, processus de retour à l'équilibre au cours duquel ses atomes vont s'ordonner pour cristalliser. Ils ont de plus la particularité, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, de présenter une viscosité suffisante permettant une mise en forme aisée (tirage de fibres, moulage..), propriété que ne présentent pas les solides cristallins. Les trois grandes familles de verres généralement distinguées sont les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures auxquels peuvent être ajoutés les verres métalliques ainsi que les verres organiques. Connus depuis longtemps pour leur utilisation dans le bâtiment, l'emballage, etc... ces matériaux sont devenus au cours de ces dernières décennies l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'optique avec la réalisation de fibres optiques pour les télécommunications, fibres laser, guides d'ondes et autres dispositifs pour l'amplification optique, l'optoélectronique, etc...

## I-2-Le verre et son histoire:

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.

### I-2-1-Du verre naturel aux premiers verres fabriqués:

Le verre existe naturellement sur terre depuis plusieurs centaines de milliers d'années. 100.000 avant notre ère, les hommes préhistoriques connaissaient déjà l'obsidienne, un verre naturel d'origine volcanique, et l'utilisaient pour fabriquer des outils et des pointes de flèches. Ils utilisaient également les tectites (roche magnétique et sédimentaire), des billes de verre formées par des impacts avec des météorites, servent également de bijoux ; enfin, les fulgurites, cet objet totalement insolite est produit lors de l'impact d'un éclair sur le sable. Généralement de forme creuse et quasi cylindrique, il est aussi totalement opaque étant donné le grand nombre d'impuretés qu'il renferme [1].



*Figure I-1 : Fragments de fulgurite (à gauche) et d'obsidienne (à droite).*

Le verre a été découvert il y a environ 5000 ans avant Jésus-Christ [2] dans l'ancienne Mésopotamie, Il s'agissait de verres silico-sodo-calciques très proches de par leur composition des verres industriels actuels. Ils étaient obtenus par la fusion du sable avec des alcalins provenant des algues marines ou certains minéraux tel que le natron (est une variété naturelle de carbonate de sodium. C'est un carbonate de sodium hydraté (Formule chimique :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )). Sa découverte est vraisemblablement liée à des activités telles que la métallurgie et à la poterie. A ses débuts, le verre était essentiellement utilisé dans la

fabrication de bijoux et de perles apparus qu'à partir du 3<sup>ème</sup> siècle avant JC. Les plus anciens objets datés en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte 3000 ans avant J.-C. A cette époque, il ne s'agissait pas de matériaux transparents ou translucides mais de verres opaques, de couleur verte ou bleue.

### **I-2-2-Des siècles d'évolution:**

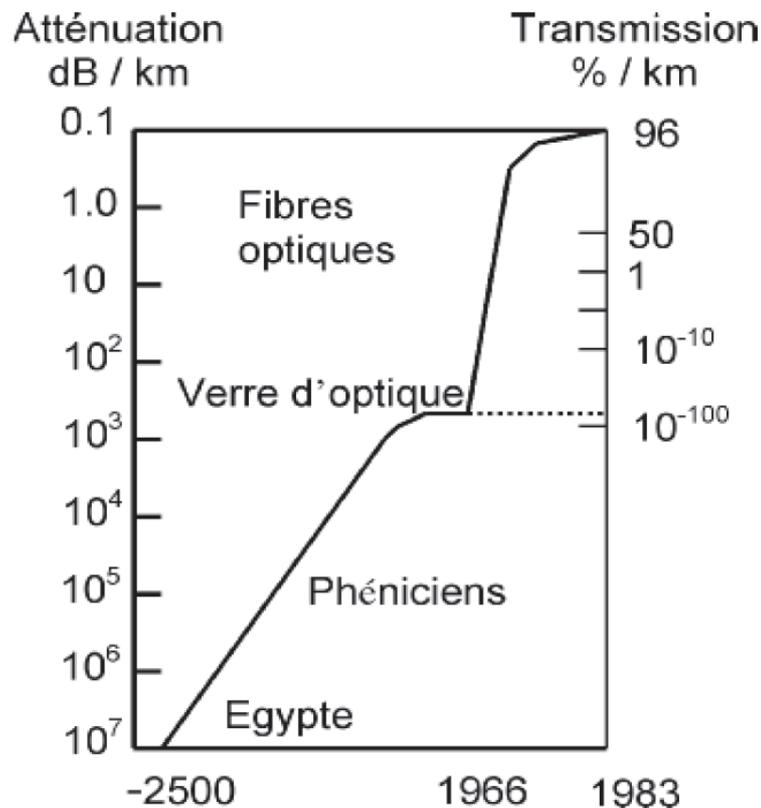
Vers 1500 avant J.C, les fours atteignent de plus hautes températures et permettent d'obtenir du verre translucide qui est notamment utilisé pour imiter les pierres précieuses. Parallèlement, les premières pièces en verre creux (vases, pots, flacons) font leur apparition et la fabrication de l'émail se développe. Le verre soufflé est quant à lui apparu beaucoup plus tard, au 1<sup>er</sup> siècle avant J.C. Cette technique se serait développée en Syrie grâce à l'invention de la canne à souffler, avant de se répandre en Italie, en Gaule et en Espagne. A la même époque, du verre transparent est fabriqué à Sidon en Phénicie, grâce à la pureté des sables de la région.

### **I-2-3-Le verre au Moyen Age et à la Renaissance:**

Au 13<sup>ème</sup> siècle, les verriers vénitiens s'installent sur l'île de Murano. Ils se distinguent en fabriquant un verre nettement plus transparent, plus pur, d'une finesse et d'une légèreté remarquable : le cristallo. Le savoir-faire vénitien se diffuse dans toute l'Europe. On crée alors du verre "à la façon de Venise". La région de la Bohême, en Allemagne, crée à la fin du 15<sup>ème</sup> siècle un nouveau verre plus épais et plus dur, à partir du léger verre vénitien : le cristal de Bohême. Au 17<sup>ème</sup> siècle, en Angleterre, les verriers n'utilisent plus de bois mais du charbon pour chauffer les fours. Des modifications pour garder la même qualité de verre conduisent à l'élaboration d'un verre lourd à base de silice et d'oxyde de plomb (24 à 30%), d'une grande pureté et d'un éclat encore jamais atteint : le cristal.

Au 17<sup>ème</sup> et 18<sup>ème</sup> siècle, la France produit de très beaux objets utilitaires en verre, tels que des services de verre. On découvre également l'opaline et la naissance des grandes cristalleries Saint-Louis (1790), Baccarat (1823), Sèvres (1870). Démocratisation de l'usage des récipients en verre. ( fioles, carafes...). A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, un nouveau style apparaît : l'Art Nouveau, avec comme chef de file Emile Gallé (Ecole de Nancy). Celui-là fabrique un verre opaque, doublé, triplé de verre de couleur et décoré de ce qu'il observe dans la nature (fleurs, libellules...) : le verre multicouche gravé. A ce style exubérant succède l'Art Déco au début du 20<sup>ème</sup> siècle : les formes géométriques et stylisées remplacent le réalisme des formes végétales et naturelles de l'Art Nouveau.

La figure I-2 présente schématiquement l'évolution de la transmission du verre en fonction de différentes époque.



**Figure I- 2: Evolution de la transmission du verre en fonction de différentes époque [5].**

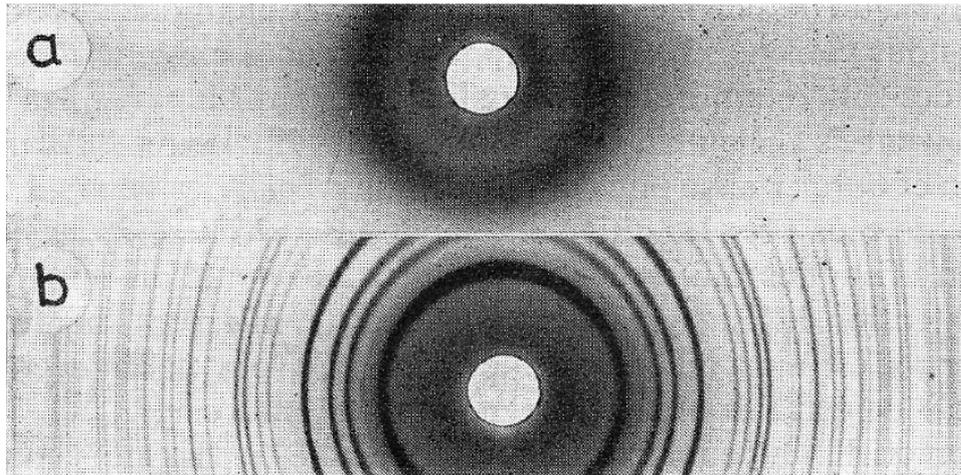
Aujourd'hui, la notion de verre a été généralisée à tout solide non cristallin et les travaux de Tammann (1930) [3] ont orientés les recherches vers l'étude de l'état vitreux considéré comme un état physique de la matière. La recherche scientifique et la technologie verrière ont marché ensemble pour aboutir à un véritable épanouissement de la science du verre dans la période 1950-1960[4] où toutes les méthodes modernes de la physico-chimie ont été appliquées pour l'étude du verre. Dès ce moment-là, le verre devient accessible à tout le monde et devient une source de créativité pour l'architecture contemporaine et occupe une place importante dans 3 secteurs clés de l'économie : le bâtiment, les emballages et la communication.

### I-3-Qu'est-ce qu'un verre ?

Bien que les verres soient connus depuis des milliers d'années, ils ne disposent pas d'une définition universelle. Dans le langage commun, le verre est souvent associé au matériau transparent et fragile utilisé pour la fabrication des vitres, il a un sens beaucoup plus vaste et moins facile à définir dans le langage scientifique. Il existe d'ailleurs plusieurs définitions différentes. Selon Zarzyki, la définition la plus convenable est la suivante : « un verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [4]. Dans cette définition, une distinction claire est faite entre les matériaux amorphes et les verres. En effet, seuls les verres ont la faculté de passer progressivement et de manière réversible à un état de plus en plus fluide lorsque l'on élève la température. Au cours de cette évolution, on assiste à une modification rapide des propriétés au voisinage d'une température, c'est ce que l'on appelle la transition vitreuse. Doremus ne fait, par contre, aucune distinction entre les verres et les matériaux amorphes dans sa définition [6]. « Un verre est un solide amorphe. Un matériau est amorphe quand il n'a pas d'ordre à longue distance... ».

L'ASTM (American Society for Testing Materials) définit le verre comme un produit inorganique coulé à partir de l'état liquide vers un état solide sans cristallisation, ce qui exclut les polymères manifestant une transition vitreuse. D'une façon similaire, un verre peut être défini comme une substance obtenue par refroidissement continu à partir de l'état liquide et, en conséquence, il atteint une condition qui est d'un point de vue thermodynamique et structural analogue au liquide mais avec une mobilité atomique (ou fluidité) limitée pour qu'il soit considéré comme un solide [7]. De telle définition limite le terme 'verre' exclusivement aux matériaux non-cristallins obtenus par solidification à partir de l'état liquide en fusion. D'autre part, il existe des matériaux amorphes (non-cristallins) obtenus par réaction en phase solide ou par des techniques de dépôts (PVD, CVD) et qui présentent des propriétés semblables à celles observées dans les verres obtenus par refroidissement du liquide [8]. Pour cette raison, certains auteurs [8, 9] préfèrent définir les verres selon leurs propriétés structurales et thermodynamiques et non selon la technique utilisée pour les produire.) Quel que soit la définition que l'on adopte, le verre est un matériau homogène dont la structure à l'échelle atomique est désordonnée et que l'on peut synthétiser par de nombreuses méthodes. La plus classique consiste à chauffer un mélange des constituants chimiques de départ jusqu'à la fusion, puis à le refroidir suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire, le matériau se fige alors dans son état amorphe.

D'un point de vue structural, les verres, est un solide amorphe donnant par diffraction aux rayons X des anneaux diffus semblables à ceux des liquides alors que le spectre du cristal donne des cercles de diffraction (voir la figure I-3).



*Figure-I-3: Cliché de diffraction X d'un verre et d'une phase cristalline correspondante [4]*

*a) silice vitreuse.*

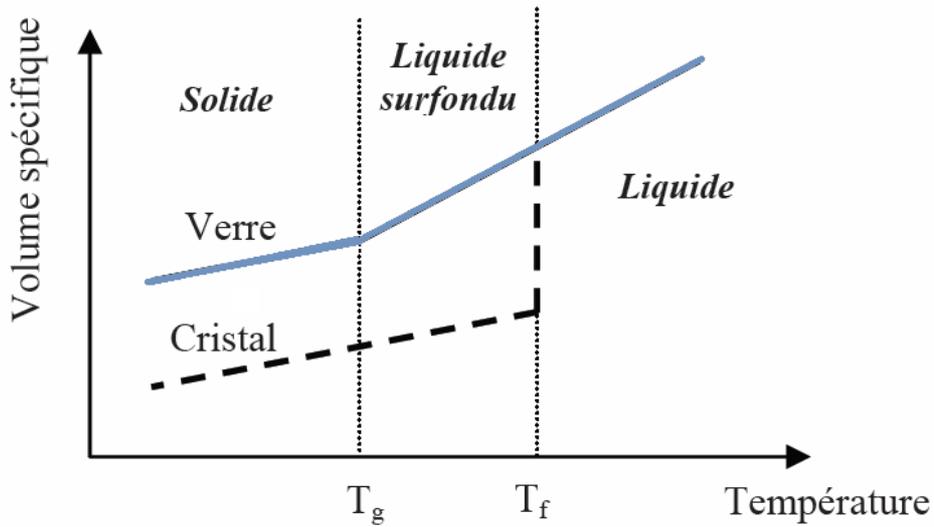
*b) cristobalite  $\alpha$*

#### **I-4-Définition de l'état vitreux:**

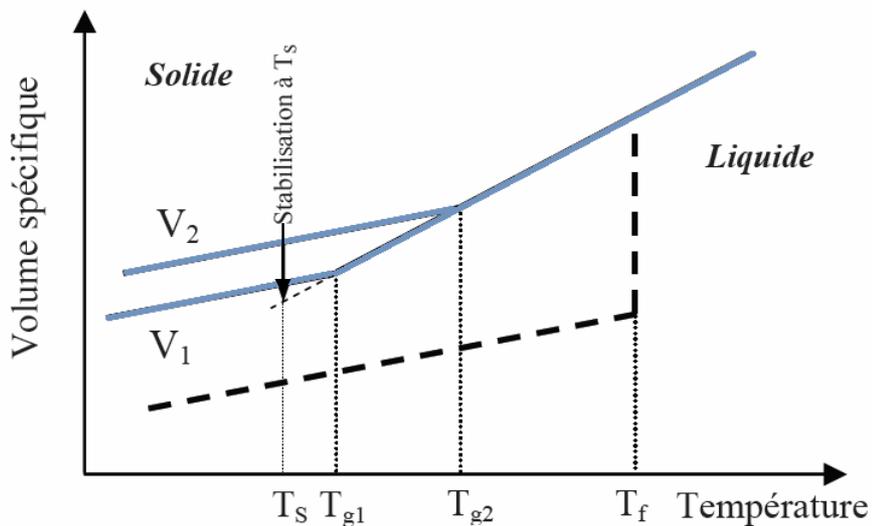
La transition vitreuse a également été décrite par Richet et Bottinga (1983). Un liquide peut explorer un grand nombre d'états configurationnels différents. Chaque état est associé à un minimum de l'énergie potentielle et est séparé des autres par des barrières de potentiel de hauteurs variables, aisément franchies à haute température. Quand la température diminue, le nombre de configurations accessibles décroît et, à la température de transition vitreuse, le liquide « piégé » dans des puits de potentiel, devient un verre. La structure d'un verre peut alors être appréhendée comme une image de la configuration instantanée d'un liquide surfondu.

La technique la plus fréquemment utilisée pour obtenir un solide vitreux est un procédé appelé « trempe » qui consiste à refroidir très rapidement un matériau à partir de son état liquide. Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température (figure I-4).

En abaissant la température d'un liquide jusqu'à son point de fusion  $T_f$  certaines grandeurs thermodynamiques comme le volume  $V$  ou l'enthalpie  $H$  décroissent de façon régulière (figure I-4). Si lors du refroidissement d'un liquide en dessous de sa température de fusion  $T_f$  la viscosité  $\eta$  est trop importante ou le refroidissement très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est obtenu. Aucune discontinuité dans l'enthalpie  $H$  n'est alors observée et à  $T_f$  sa pente reste inchangée. Il semble alors possible si l'on suit la pente de la courbe (figure I-4), d'obtenir un composé ayant une entropie inférieure à celle du composé cristallisé correspondant ; cette observation caractéristique de la formation d'un verre est appelée paradoxe de Kauzmann [10]. En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide augmente de façon exponentielle et le liquide surfondu devient quasiment solide. Lorsqu'elle atteint  $10^{13}$  poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de l'enthalpie (la pente devient presque la même que pour celle du composé cristallisé). La température à laquelle se produit ce changement s'appelle température de transition vitreuse,  $T_g$ . Pour une température inférieure à  $T_g$ , le matériau est un solide avec un désordre structural proche de celui d'un liquide : c'est un verre. Le désordre, et donc l'entropie, est plus élevé dans un verre que dans un cristal, d'un point de vue thermodynamique le verre est dans un état métastable, l'état d'énergie minimale étant l'état cristallisé. La température de transition vitreuse  $T_g$  est une propriété intrinsèque du verre, elle dépend d'une part de la nature du matériau et d'autre part de son historique de formation (conditions de température et pression).



(a) évolution de  $V_M$  (ou  $H$ ) depuis le liquide stable jusqu'au verre



(b): influence de la vitesse de refroidissement  
 $V_2 > V_1$

Figure I-4: Phénomène de transition vitreuse.

En particulier elle dépend de la vitesse de refroidissement utilisée lors de la trempe : plus le liquide est refroidi rapidement, plus la température  $T_g$  est élevée (figure I-4(b)). Les méthodes expérimentales utilisées pour déterminer la  $T_g$  d'un matériau sont nombreuses le principe étant à chaque fois de suivre l'évolution d'une grandeur physique en fonction de la température. Parmi ces méthodes figurent la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermique différentielle (DTA) où l'on mesure la variation de l'enthalpie en

fonction de la température  $DH = f(T)$ , ainsi que l'analyse dynamique mécanique thermique (DMTA) où l'on mesure l'évolution de la viscosité en fonction de la température  $\eta = f(T)$ .

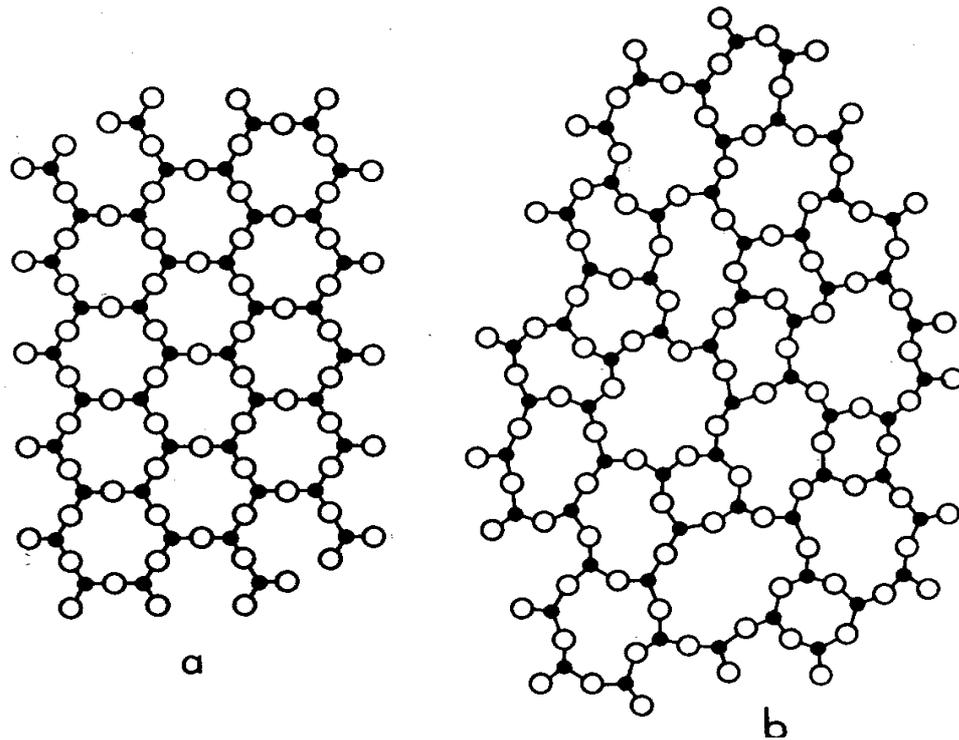
Pour les verriers la viscosité est une caractéristique fondamentale du matériau car de nombreuses opérations sont effectuées en fonction de sa valeur : recuit, soufflage, fibrage, coulée ou affinage. Elle varie considérablement avec la température ce qui a conduit C.A. Angell à proposer une classification des verres suivant l'évolution de leur viscosité au voisinage de la transition vitreuse [11], permettant ainsi de distinguer les verres « fragiles » (à caractère ionique), des verres « forts » (à caractère covalent, ex :  $\text{SiO}_2$ ).

Le désordre inhérent aux structures amorphes rend la compréhension des propriétés physiques des verres incroyablement complexe, c'est d'ailleurs pourquoi de nombreuses hypothèses ont été formulées pour tenter de décrire l'arrangement structural des matrices vitreuses.

### **I-5-Structure et vitrification:**

#### **I-5-1-Structure selon Zachariasen:**

La différence d'énergie entre un verre et un cristal de même composition étant très faible, Zachariasen (1932) a émis l'hypothèse qu'il existait les mêmes liaisons ou les mêmes motifs structuraux dans les deux matériaux: ce sont les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  par exemple dans un verre de silicate. La disposition, cependant, de ces tétraèdres dans l'espace est très différente d'un matériau à l'autre [12] (l'orientation relative du polyèdre qui est variable dans le verre, ce qui va augmenter la non périodicité de la structure). Les différences de structures entre le verre et la forme cristalline d'un oxyde  $\text{A}_2\text{O}_3$  qui forment des cristaux à deux dimensions sont schématisées sur la figure I-5. Les deux réseaux sont composés de triangles  $\text{AO}_3$  liés entre eux par les sommets, la seule différence vient de ce que l'angle A-O-A n'est pas constant dans le verre.



*Figure I-5: Représentation schématique plane de la structure [13]:*

*a- d'un composé hypothétique cristallin  $A_2O_3$*

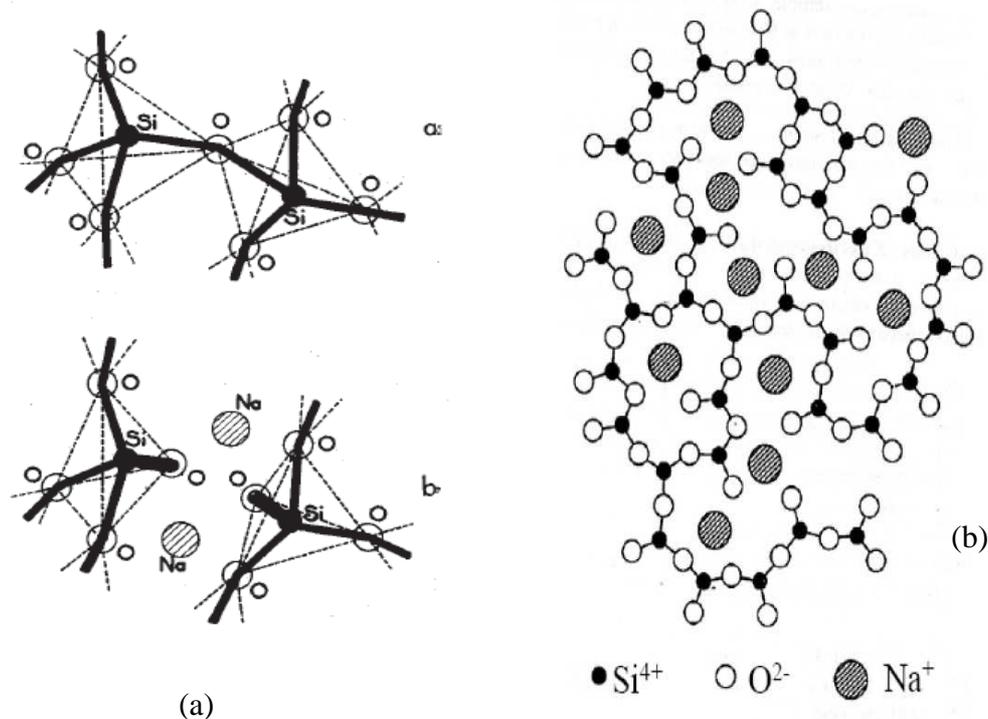
*b- de la forme vitreuse de ce composé*

Le réseau tridimensionnel constitué par les tétraèdres  $SiO_4$  est modifié par l'introduction d'alcalins ou d'alcalino-terreux ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ .....), ces ions sont nommés modificateurs de réseau [14,15]. Les liaisons Si-O-Si se rompent et le réseau apparaît alors discontinu, plus lâche. Dans ces verres, les oxygènes se présentent alors à la fois sous forme d'oxygènes pontants (reliant deux atomes de silicium) et non-pontants (reliant un atome de silicium et un atome alcalin ou alcalino-terreux).

Par exemple, dans le cas d'un verre de silice, l'introduction de  $Na_2O$  implique la rupture de certaines liaisons Si-O-Si formant des liaisons pendantes  $Si-O^-$  compensées par une paire de cations  $Na^+$ . On assiste alors à une dépolymérisation du réseau primitif  $SiO_2$  et l'apparition d'un certain nombre d'oxygènes non pontants (voir figure I-6 (a)).

Différents modèles ont été avancés pour décrire la localisation des ions modificateurs au sein du réseau vitreux. Le modèle du « Continuous-Random-Network (CRN) theory » « **réseau aléatoire continu** » développé par Zachariasen et Warren dans les années 1930 [16,13] est construit sur une répartition homogène et aléatoire des ions modificateurs de réseau au sein du

verre. Ainsi, à l'enchaînement désordonné des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  s'ajoute une distribution parfaitement aléatoire des différentes unités  $Q_n$  (figure I-6 (b)).



**Figure I-6 : (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par le sodium (b) Modèle du réseau continu désordonné de Zachariasen-Warren [13-17]**

Enfin, parmi les modèles du verre proposés dans les années 80, se trouve celui de Greaves (1985) [18], a été revu plus récemment grâce aux nouvelles méthodes de caractérisation accessibles, comme l'EXAFS[19,20], la diffusion de neutrons ou de rayons X[21,22,23] ou encore la dynamique moléculaire[24,25]. Greaves [18] se base sur des mesures structurales en spectroscopie d'absorption des rayons X (*EXAFS : extended X-ray Absorption Fine Structure*). Cette technique lui a permis, de démontrer que la distance entre deux cations modificateurs voisins dans le verre et dans le cristal correspondant est la même et de montré que la distribution des ions modificateurs est en fait inhomogène au sein du réseau, avec des zones riches en modificateurs (sous forme de canaux) et de zones riches en formateurs (Figure I-7 ) (ce modèle a été nommé par Greaves « Modified-Random-Network » (MRN) (modèle du réseau continu aléatoire modifié)).

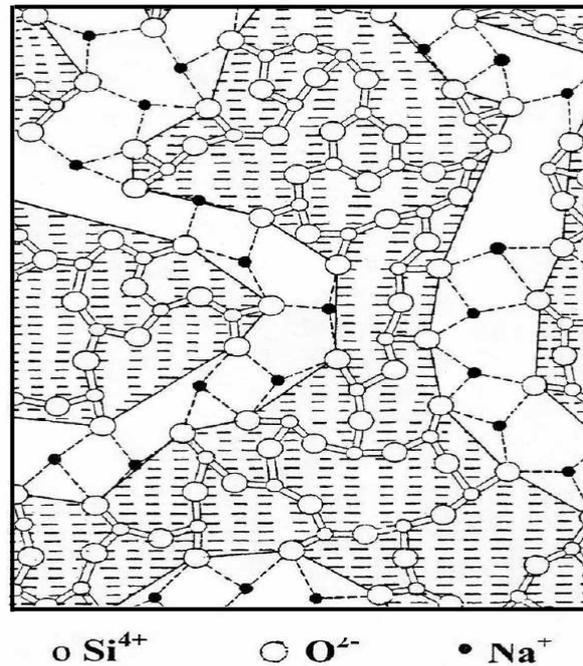


Figure I-7 : Modèle du réseau aléatoire modifié selon Greaves (1985) [18].

#### I-5-2-Critère de Goldschmidt:

Goldschmidt [26] s'intéresse aux oxydes simples de formule générale  $A_mO_n$  et stipule que le rapport du rayon cationique sur le rayon anionique doit être compris entre 0,2 et 0,4 pour favoriser la formation du verre. Dans cet intervalle, seules les coordinations tétraédriques sont permises. Hors, on sait qu'il existe des verres contenant différents types de polyèdres. On sait également que certains oxydes vérifiant pourtant la condition de Goldschmidt ne vitrifient pas comme c'est le cas du BeO.

Donc ce critère n'était pas suffisant pour expliquer la vitrification de certains oxydes (tableau I-1).

Tableau I-1: Critère de Goldschmidt.

Oxyde	$r_c/r_a$	Vitrification
MgO	0,53	difficile
TiO <sub>2</sub>	0,45	difficile
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	difficile
GeO <sub>2</sub>	0,30	aisée
SiO <sub>2</sub>	0,19	aisée
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	Aisée
<b>BeO</b>	<b>0,12</b>	<b>difficile</b>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	Aisée

**I-5-3-Règles de Zachariasen:**

Zachariasen [13] fut le premier, en 1932 à formuler un modèle basé sur un concept cristallographique et émit l'hypothèse d'une structure vitreuse en réseau continu (Continuous Random Network) et totalement désordonnée. Il définit alors quatre règles de vitrification s'appliquant au cas particulier d'un verre d'oxyde  $M_xO_y$  :

1. Aucun atome d'oxygène ne doit être lié à plus de 2 cations M.
2. Les polyèdres de coordinance peuvent avoir des sommets communs mais ni arête ni face commune.
3. Le nombre d'oxygènes entourant un cation doit être petit (3 ou 4)
4. La formation d'un réseau tridimensionnel impose qu'au moins trois sommets du polyèdre soient reliés aux polyèdres voisins.

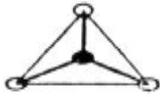
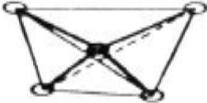
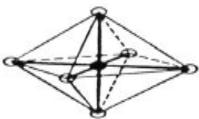
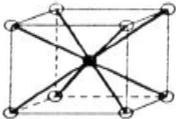
A partir de ces règles, les oxydes de types AO et  $A_2O$  ne peuvent pas former du verre. En 1978, Cooper [27] a démontré que les règles 1 et 2 de Zachariasen sont essentielles. Elles sont valables pour les oxydes  $A_2O_3$  qui montrent que l'oxygène forme un triangle autour de l'atome A ainsi que les oxydes de la forme  $AO_2$  et  $A_2O_5$  si les oxygènes forment un tétraèdre. Mais il a démontré que ces règles sont beaucoup plus basées sur la topologie que sur des bases énergétiques. Donc, il semble à Cooper que seules les deux règles premières sont essentielles, car par exemple, si les polyèdres sont des tétraèdres, ceux-ci peuvent partager avec leur voisins une arête et deux sommets opposés.

Une répartition des oxydes en trois classes : formateurs, modificateurs et intermédiaires a été proposée suivant leur nombre de coordination [28], la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène [29] et la force de la liaison [30].

**I-5-3-1-Selon le nombre de coordination:**

Le tableau regroupe les cas où la coordinance est 3, 4, 6, ou 8. Pour chaque coordinance le rapport minimal correspondant au cas où le cation a la dimension juste suffisante pour assurer le contact avec les anions. Le rapport maximal est pris égal au rapport minimal correspondant à la coordinance immédiatement supérieure. Les rayons cationiques sont rapportés au tableau et évalués lorsque l'anion est l'oxygène, pour le rayon duquel, on a pris la valeur de Pauling  $r_{O^{2-}} = 1,40 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

Tableau I-2 : Topologie des ions dans un verre d'oxyde.

	Triangle	Tétraèdre	Octaèdre	Hexaèdre
				
Coordinance	3	4	6	8
$\min \frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} \max$	0,15    0,225	0,225    0,414	0,414    0,732	0,732    1,37
$\min r_{\text{cation}}(\text{Å}) \max$ (anion = O <sup>2-</sup> )	0,21    0,315	0,315    0,58	0,58    1,03	1,03    1,93
Rayons des cations (Å)	B <sup>3+</sup> 0,25	P <sup>5+</sup> 0,31 Si <sup>4+</sup> 0,40 Be <sup>2+</sup> 0,41 As <sup>5+</sup> 0,47 V <sup>5+</sup> 0,49 Al <sup>3+</sup> 0,53 Ge <sup>4+</sup> 0,53	P <sup>3+</sup> 0,58 As <sup>3+</sup> 0,72 Sb <sup>5+</sup> 0,74 Ti <sup>4+</sup> 0,74 Nb <sup>5+</sup> 0,78 V <sup>3+</sup> 0,78 Mg <sup>2+</sup> 0,86 Zr <sup>4+</sup> 0,86 Zn <sup>2+</sup> 0,88 Li <sup>+</sup> 0,90 Sb <sup>3+</sup> 0,90	Cd <sup>2+</sup> 1,03 Ca <sup>2+</sup> 1,14 Na <sup>+</sup> 1,16 Sr <sup>2+</sup> 1,32 Pb <sup>2+</sup> 1,33 Ba <sup>2+</sup> 1,49 K <sup>+</sup> 1,52 Rb <sup>+</sup> 1,66 Cs <sup>+</sup> 1,81

Les oxydes forment un enchainement désordonné de polyèdres de coordiance 3 ou 4 reliés par leur sommet avec des atomes d'oxygènes ou la liaison M-O-M est un liaison ion-covalent, correspondent aux **oxydes que** Zachariasen a appelés **oxydes formateurs**: Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui conduisent par refroidissement à la formation d'un verre. Les cations d'aluminium et de béryllium n'ont pas les charges suffisantes pour créer un polyèdre stable avec les quatre oxygènes [31].

Pour le plus commun d'entre eux, SiO<sub>2</sub>, ce verre présenter une température d'élaboration très élevée d'environ 2000°C (la température de fusion de SiO<sub>2</sub> est de 1713°C mais le liquide obtenu étant très visqueux, il est nécessaire de porter la température à 2000°C) [32]. En raison de sa difficulté technique d'élaboration (température d'élaboration élevée et

temps d'affinage importants), les applications du verre de silice pur sont relativement restreintes (fibres optiques et pièces d'optiques pour l'ultraviolet et le proche infrarouge, ampoules de lampes halogènes, hublots de navettes spatiales...) [33]. Pour faciliter sa mise en œuvre (diminuer la température d'élaboration et la viscosité) et également modifier ses propriétés physiques, d'autres composés, **les oxydes modificateurs** de réseau, sont ajoutés à la silice. les oxydes modificateurs de réseau n'est pas limité aux verres de silice seulement, mais il peut se produire dans d'autres systèmes d'oxydes.

Il existe des oxydes tel que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ne peuvent pas former un verre lorsqu'ils sont seuls. Néanmoins, suivant la composition du verre, ils peuvent jouer soit un rôle de formateur de réseau lorsqu'ils sont associés à des oxydes modificateurs ou soit un rôle de modificateur, on les appelle **oxydes intermédiaires**.

Le critère de Dietzel[34], qui définit l'intensité du champ par  $Z/a^2$  (prend en considération la charge  $Z$  du cation ainsi que la distance moyenne cation-oxygène, notée  $a$ , au sein du verre), indique que les ions modificateurs sont caractérisés par une faible force de champ,  $< 0,35$ [33] (faible charge, rayon ionique et coordinance élevés). A l'inverse, les ions formateurs de réseau présentent une force de champ élevée située entre 1,4 et 2 (forte charge, rayon ionique et coordinances faibles). Alors que les oxydes intermédiaires sont ceux dont l'intensité du champ est intermédiaire (0,5 et 1).

### **I-5-3-2-Selon la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène:**

Selon Smekal [35], la présence de liaisons mixtes est nécessaire pour obtenir un désordre. L'introduction du désordre ne peut se faire ni pour des liaisons purement covalentes hautement directionnelles et trop rigides, ni pour des liaisons ioniques ou métalliques dénuées de caractère directionnel. Stanworth [36] indique l'existence d'une corrélation entre l'aptitude à la vitrification d'un oxyde et le degré de covalence de la liaison cation-oxygène. Il a obtenu la même classification en se basant sur des critères d'électronégativité (tableau I-3), remarquant que les cations formateurs présentaient une plus forte électronégativité que les cations modificateurs.

**Tableau I-3: Classification des oxydes selon leur électronégativité par rapport à l'oxygène [36]**

Groupe I (F)		Groupe II (I)		Groupe III (M)	
Elément	Electronégativité	Elément	Electronégativité	Elément	Electronégativité
B	2,0	Be	1,5	Mg	1,2
Si	1,8	Al	1,5	Ca	1,0
P	2,1	Ti	1,6	Sr	1,0
Ge	1,8	Zr	1,6	Ba	0,9
As	2,0	Sn	1,7	Li	1,0
Sb	1,8			Na	0,9
				K	0,8
				Rb	0,8
				Cs	0,7

### I-5-3-3-Selon la force de la liaison:

Le critère de Sun [30] établit une corrélation entre les forces de liaison dans l'oxyde cristallin et son aptitude à vitrifier. L'énergie de liaison dans un oxyde A-O peut être obtenue en divisant l'énergie de dissociation  $E_d$  de l'oxyde cristallin en ses éléments à l'état vapeur par le nombre d'atomes d'oxygène entourant le cation A que ce soit dans le cristal ou dans le verre. L'énergie de dissociation a été évaluée par des mesures spectroscopiques. La grandeur caractéristique est le rapport  $E_d/Z$  (kcal/mole),  $E_d$  étant l'énergie de dissociation de l'oxyde et Z, la valence du cation dans l'oxyde cristallin (tableau I-4).

On constate que la force de la liaison O-M (M = cation) est plus élevée pour M = formateur de réseau vitreux ( $> 90$  Kcal/mole), que pour M = modificateur ( $< 60$  Kcal/mole).

**Tableau I-4 : Force de liaison de quelques oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs, d'après Sun [29]**

M dans MO <sub>x</sub>	Valence	Energie de dissociation $E_d$ (kcal/mole)	Nombre de coordination $Z$	Force de Liaison $E_{M-O} = E_d/Z$ (kcal/mole)
<b>Formateurs</b>				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
B	3	356	4	89
P	5	442	4	111
V	5	449	4	112
As	5	349	4	87
Sb	5	339	4	85
Zr	4	485	6	81
<b>Intermédiaires</b>				
Ti	4	435	6	73
Al	3	317-402	6	53-67
Th	4	516	8	65
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
<b>Modificateurs</b>				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Cs	1	114	12	10

**I-6-Les grandes familles de verres :****I-6-1-Les verres de chalcogénures:**

Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Ces éléments forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) ou VII (F, Cl, Br ou I). La découverte de ces verres, appelés " verres de chalcogénures", date du début des années 1950 [37, 40]. Un grand nombre de systèmes vitreux à base d'éléments chalcogènes sont connus aujourd'hui, parmi lesquels nous pouvons citer : As-S, Ge-S, As-Se, Ge-Se, Ge-As-Se, Ge-P-S, La-Ga-Ge-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te, As- Ge-Se-Te, As-Se-Te.

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes ; des liaisons homopolaires et hétéro polaires peuvent coexister. La configuration électronique des éléments chalcogènes est  $s^2p^4$ , 2 électrons p pouvant former des liaisons avec 2 voisins. La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. Contenant des éléments plus lourds (S, Se, Te), ces verres sont plus denses que les verres oxydes. Le nombre de coordination, les forces de liaison et les angles de liaison montrent une structure ordonnée à courte distance (jusqu'au second plus proche voisin) , proche du cristal correspondant. En revanche, la structure à moyenne distance est controversée : une structure quasi cristalline distordue ou un réseau continu aléatoire (Continuous Random Network structure) peuvent être envisagés.

Les verres chalcogénures sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure vers les faibles longueurs d'onde est produite par l'excitation électronique, tandis que vers les longueurs d'onde élevées, elle est due aux vibrations atomiques. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10  $\mu\text{m}$ . Elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente (12  $\mu\text{m}$  pour les verres à base de soufre, 15  $\mu\text{m}$ , pour ceux à base de selenium, 20  $\mu\text{m}$  ou plus pour certains verres tellures).

Ces matériaux à caractère semi-conducteur présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites. Les valeurs de leurs gaps électrique et optique se trouvent dans le domaine 1-3 eV et diminuent dans l'ordre S, Se, Te.

Ce sont des matériaux de choix pour l'optique associée à la fenêtre spectrale de l'atmosphère (8 - 12  $\mu\text{m}$ ) et pour le laser  $\text{CO}_2$  dont la longueur d'onde d'émission est située à 10,6  $\mu\text{m}$ .

Les verres chalcogénures sont également photosensibles et présentent des propriétés non linéaires très intéressantes (leur indice de réfraction non linéaire peut être jusqu'à 500 fois

plus élevé que celui de la silice). Ils sont enfin faciles à mettre en œuvre sous forme de couches minces, si bien qu'ils constituent des matériaux extrêmement attractifs pour la réalisation de microcomposants optiques travaillant dans l'infrarouge.

La principale motivation pour travailler avec des verres de chalcogénures est en lien avec leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge (IR) [41, 37, 42]. Les applications dans ce domaine peuvent être rangées en deux catégories : l'optique active ou passive.

Dans le domaine de l'optique active, la basse énergie de phonon des verres de chalcogénures permettant d'obtenir un rendement quantique important pour les terres-rares rend ces matériaux pertinents pour une utilisation en tant qu'amplificateur optique [43], grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures ont montré leur fort potentiel en optique non linéaire [44].

Les applications passives sont, quant à elles, liées à la transparence exceptionnelle de ces matériaux dans le moyen infrarouge (mIR), telles que la réalisation de lentilles pour des caméras à vision nocturne, de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [45] ou de capteurs infrarouge [46, 47].

### **I-6-2-Les verres d'halogénures:**

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes.

#### **I-6-2-1-Les verres de chlorures :**

Le système vitreux à base de  $\text{ZnCl}_2$  qui est le plus connu des verres de chlorures [48], il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Des études plus récentes [49] ont montré que la structure de  $\text{ZnCl}_2$  vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl formant avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  des tétraèdres distordus ( $\text{ZnCl}_4^{-2}$ ). Ces tétraèdres se partagent les sommets et les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. Des verres de chlorures dans le système ternaire  $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$  ont été obtenus [50] et apparaissent comme structurellement analogues aux verres fluorozirconates. D'autres ternaires à base de  $\text{CdCl}_2$  ont été également synthétisés ( $\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$ ). Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins, les compositions les plus

stables en  $\text{CdCl}_2$  sont obtenues en combinant des fluorures et des chlorures dans des systèmes polyhalogénés [51] qui représentent une nouvelle classe de verres potentiellement intéressants dans la transmission infrarouge et dans les fibres optiques à faibles pertes.

Plus récemment, des études [52, 53] ont montré l'existence de systèmes stables confirmant l'aptitude à la vitrification des polyhalogénures de cadmium. Dans ces systèmes, l'incorporation du Pb a eu pour effet d'en améliorer la durabilité chimique [52].

Dans le but d'étendre la transparence infrarouge, des investigations ont été entreprises pour trouver des compositions chlorofluorées à base de Cd [54, 55]. Ces travaux montrent que ces verres sont sensibles à la corrosion à cause de la présence des ions de chlorure. La contamination par l'eau se fait par un mécanisme d'échange ionique entre  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$  à la surface du verre suivi par la diffusion des groupes hydroxyles dans le verre.

L'addition d'ions chlorures engendre des températures de transition vitreuse plus basses et des indices de réfraction plus élevés en comparaison aux verres fluorés purs. Ce comportement est dû principalement aux faibles liaisons M-Cl et à la forte polarisabilité des ions  $\text{Cl}^-$ . Néanmoins, ce type de verres possède des domaines de transparence en infrarouge beaucoup plus étendus (jusqu'à  $9 \mu\text{m}$ ) par rapport aux verres fluorozirconates. Leur faible énergie de phonons en fait également des candidats potentiels pour l'amplification optique autour de  $1,3 \mu\text{m}$ , si les conditions de stabilité thermique et chimique sont réunies pour le fibrage.

#### **I-6-2-2-Les verres de fluorés :**

Les fluorures constituent une nouvelle classe de matériaux vitreux originaux de par leur structure, puisque ceux sont des verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés optiques remarquables. La faible polarisabilité du fluor induit un faible indice de réfraction. Les verres fluorés peuvent être des matrices d'accueil de choix pour les terres rares grâce à l'ionocité de la liaison métal-fluor. En effet, on remarque des propriétés intéressantes liées aux niveaux d'énergie telles que des transitions radiatives relativement intenses et des durées de vie des niveaux excités particulièrement longues dans le cas de dopage des verres fluorés par des terres rares.

Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation de systèmes optiques. Ils sont beaucoup plus transparents que la silice dans l'infrarouge moyen [56]. Leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'à  $6\text{-}7\mu\text{m}$ . Leur faible énergie de phonons qui est d'environ  $500 \text{ à } 600\text{cm}^{-1}$  leur permet d'être de bons candidats pour la réalisation d'amplificateur. Leur

minimum d'atténuation théorique est également beaucoup plus faible que celui de la silice et permettraient d'atteindre des pertes théoriques de l'ordre de 0,05dB/Km à 2,5-3 $\mu$ m.

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF<sub>2</sub> [26] (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Leur utilisation a resté limitée en raison de la toxicité du fluorure de béryllium mais aussi de leur hygroscopicité. Heyne [57] a ensuite été le premier à signaler la présence de verres fluorobéryllates formés de l'association du BeF<sub>2</sub> avec des fluorures alcalins et alcalino-terreux. Ces verres ont été étudiés et développés plus systématiquement vers 1945 par K.H. SUN [58] qui l'amenait à décrire des nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux. D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité.

Les verres fluorés se classent en deux familles :

\*Des verres à base de métaux lourds appelés HMFG (Heavy Metal Fluoride Glasses) : la découverte des fluorozirconates par Poulain et collaborateurs en 1974, [59,60] a été le point de départ d'une prolifération de nouvelles compositions vitreuses fluorés.

Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN (53 ZrF<sub>4</sub>-20 BaF<sub>2</sub>- 4LaF<sub>3</sub>-3AlF<sub>3</sub>- 20 NaF) [61] qui devient le verre référence, remarquable par sa faible vitesse critique de refroidissement et sa très bonne stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification. Des dispositifs spéciaux dans le domaine médical et des fibres optiques ont été développés à partir de ces verres. [62,56].

Le verre ZBLA [63] exempt d'élément alcalin presque aussi stable que le ZBLAN et caractérisé par une vitesse critique [64] de refroidissement de 17 K/mn, a été utilisé également pour le fibrage optique [65].

D'autres verres à base de InF<sub>3</sub> [66,67] et à base de GaF<sub>3</sub> [68,69] appartenant toujours à la famille des verres (HMFG) ont été élaborés et étudiés pour leur bonne transparence dans l'infrarouge (8 $\mu$ m).

\*Miranday [70] a montré que les fluorures trivalents de métaux de transition MF<sub>3</sub> avec M=Fe, Cr, V, Ga, pouvaient être vitrificateurs. Les recherches ont été poursuivies et ont permis de classer un type nouveau de verres fluorés nommés TMFG : Transition Metal Fluoride Glasses.

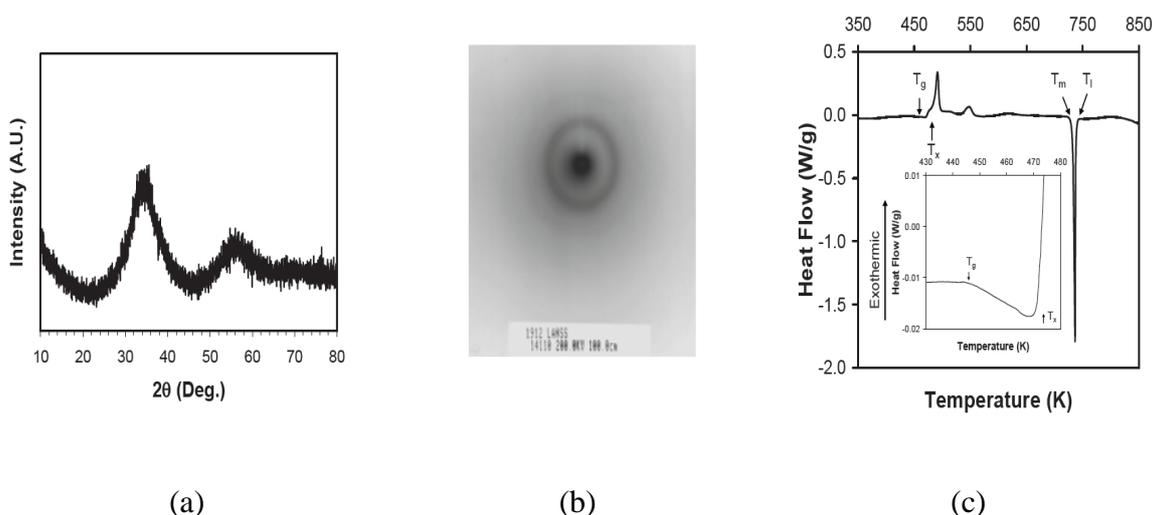
Un représentant principal des verres TMFG est le verre PMG (PbF<sub>2</sub>-MnF<sub>2</sub>-GaF<sub>3</sub>) découvert et caractérisé par Miranday et collaborateurs [71,72]. Ce verre possède une faible température de

ramollissement (aux environs de 300°C), un indice de réfraction de 1,5 et une très bonne transparence dans l'infrarouge moyen (0,3-6 $\mu$ m). Les éléments de transition 3d y occupent des sites octaédriques et leurs propriétés magnétiques ouvrent des perspectives pour des effets magnéto-optiques. Ces verres contiennent un taux élevé d'ions paramagnétiques (cations à couche 3d incomplète), qui leur confère de bonnes propriétés magnétiques et électriques [73]. On trouve aussi les verres PM(Z)G (PbF<sub>2</sub>-Mn(Zn)F<sub>2</sub>-GaF<sub>3</sub>) [72], les verres PBI(PbF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-InF<sub>3</sub>)[73], et les verres BYZIT(BaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>-InF<sub>3</sub>-ThF<sub>4</sub>)[74].

### I-6-3-Les verres métalliques :

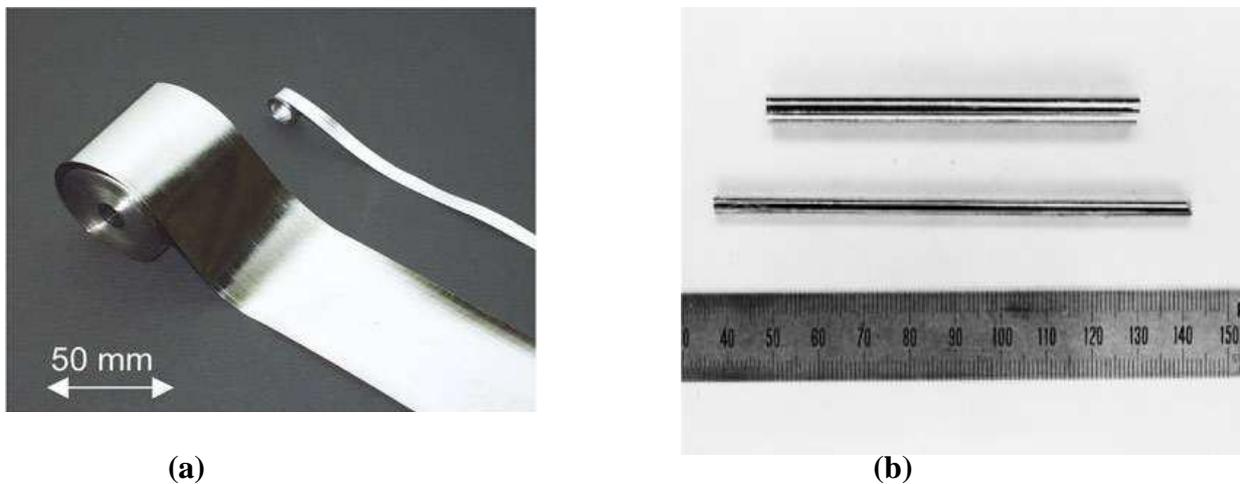
Les verres métalliques sont des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide [75]. Ces alliages peuvent aussi être obtenus par d'autres techniques telles que : le broyage [76], le laminage [77], le dépôt en couche mince [78], ou le dépôt électrochimique [79]. Les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain, ni de grain), et l'absence d'ordre atomique à longue distance, ce qui se traduit par:

- 1- L'absence de raies de diffraction et la présence d'halos diffus sur un courbe RX (figure 1.2a).
- 2-Présence de cercles concentriques sur le cliché de diffraction (figure .2b).
- 3-L'analyse thermique d'un verre présente un phénomène endothermique de transition vitreuse suivi d'une cristallisation exothermique (figure 1.2c).



**Figures I-8:** (a) Courbe RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques, (c) L'analyse thermique d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) [80].

les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges (figures 1.1a et 1.1b).



**Figures I-9 :** (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de fer.

Les verres métalliques peuvent être classés en deux types principaux :

**a) Alliages métal - métalloïde**

(M1M2...)<sub>80</sub>(m1m2...)<sub>20</sub> où Mi est métal de transition: Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et mi un métalloïde: Si, Ge, P, C, B. Le rapport 80/20 est approximatif.

**b) Alliages métal - métal**

Exemples: Mg<sub>65</sub>Cu<sub>35</sub>, Au<sub>55</sub>Cu<sub>45</sub>, Sn<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub>, Zr<sub>72</sub>Co<sub>28</sub>, Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans, par exemple dans la fabrication des cadrans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB.

Le lecteur pourra se reporter à la littérature pour de plus amples informations concernant d'autres applications possibles des verres métalliques [81, 82,83].

**I-6-4-Les verres d'oxydes**

Les verres d'oxydes constituent la plus grande famille de verres industriels. Le constituant majoritaire de ces verres est la silice SiO<sub>2</sub>, que l'on trouve dans le sable et dont le quartz est l'une des formes cristallisées. Peut être obtenue de différentes manières: par fusion du quartz et par hydrolyse de SiCl<sub>4</sub> en phase vapeur.

En raison de leur extrême importance au plan industriel, avec des applications allant de l'isolation, l'emballage, à des secteurs plus sophistiqués comme les fibres optiques, les matériaux vitreux à base de silice  $\text{SiO}_2$  dominent très largement le monde des verres [4].

La silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation ( $\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). La silice possède en outre une bonne transparence dans l'ultraviolet. Mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons ( $1120 \text{ cm}^{-1}$  pour la liaison Si-O [84]). De plus, ses propriétés optiques dépendent de son degré de pureté. Des fibres de silice ultra pure ont été produites pour des applications spéciales. De part ses propriétés optiques, le verre de silice est utilisé pour les gaines d'éléments chauffants, les ampoules de lampes halogène, les pièces d'optiques pour l'ultra-violet et le proche infrarouge, les récipients pour la préparation des semi-conducteurs et les hublots de la navette spatiale.

Les oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  peuvent former des verres seuls ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes.

L'anhydride borique ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) est un oxyde donne également un verre au refroidissement. L'obtention de la forme cristallisée est très difficile. La structure du verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est basée sur l'unité triangulaire  $\text{BO}_3$ . Du fait de son caractère hygroscopique, il n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais il fait partie de la composition de nombreux verres industriels. Les verres de borates sont rendus moins sensibles à la corrosion par ajout d'  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de composés de terres rares. Les verres à haut indice de réfraction seront des borates de lanthanides.

Chimiquement très proche de la silice, l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  présente des propriétés physiques analogues à celles de la silice. En tant que dopant, il augmente de manière significative l'indice de réfraction de la silice (1,4585), ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optiques pour les communications à longue distance.

Cet oxyde existe sous deux formes cristallines : la première est de type rutile qui est stable jusqu'à la température de  $1049^\circ\text{C}$  avec une coordinance 6, et une deuxième de type quartz avec une coordinance 4, qui est stable au dessus de la dernière température jusqu'à la température de fusion  $1116^\circ\text{C}$ . C'est avec le deuxième type qu'on obtient facilement un verre au refroidissement. La structure vitreuse se fige en donnant une structure qui ressemble beaucoup à celle du verre de silice, qui est à base de tétraèdre ( $\text{GeO}_4$ ) et chaque tétraèdre est relié à quatre autres tétraèdres. La distance interatomique Ge-O est de 0,174 nm et l'angle Ge-O-Ge moyen est de  $133^\circ$  [85]. Ce verre solide a une structure beaucoup plus solide que celle

du verre  $B_2O_3$ , mais moins solide que celle du verre de silice, car la liaison Ge-O est plus faible.

L'anhydride phosphorique  $P_2O_5$  comme les trois autres, est un formateur de réseau vitreux dont les tétraèdres  $PO_4$  constituent la base de l'ossature du réseau. A cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il associé à d'autres oxydes pour donner des verres très stables chimiquement [86,87]. Les phosphates ont généralement un coefficient de dilatation élevé et un indice de réfraction faible. Ces deux propriétés sont mises à profit dans le domaine de l'optique.

Des verres ont été obtenus par l'association de plusieurs formateurs cités précédemment, mais également par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux). Ces oxydes améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ( $SiO_2-Na_2O-CaO$ ) qui constitue le verre à vitre.  $Na_2O$  abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre  $SiO_2-Na_2O$  est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. L'oxyde de calcium  $CaO$  améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité.

Les verres silicatés sont structurellement constitués de chaînes de tétraèdres  $SiO_4$ , plus ou moins réticulées en fonction de la composition du mélange de départ. Par rapport à la silice pure, pour laquelle le réseau est tridimensionnel, l'apport d'oxygène grâce à l'introduction de divers oxydes tels  $Na_2O$ ,  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $PbO$ , permet d'ouvrir le réseau et les cations viennent alors se placer en positions interstitielles entre les chaînes.

La plupart des verres techniques sont des verres multicomposants complexes optimisés pour résister à la cristallisation et aux chocs thermiques. Le Pyrex, par exemple, est formé à partir d'une dizaine d'oxydes, comme  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , ... Le principal handicap des verres d'oxydes est leur transmission infrarouge se limitant à la région spectrale autour de  $3 \mu m$ . Au-delà de cette longueur d'onde ces verres sont opaques et ne peuvent donc être utilisés dans le domaine du moyen infrarouge. C'est notamment pour combler cette lacune, qu'un grand nombre de compositions plus exotiques, c'est-à-dire non oxyde, ont été testées.

Les oxydes « intermédiaires » peuvent également modifier les propriétés des verres. Par exemple, l'alumine  $Al_2O_3$  améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de zinc  $ZnO$  augmente la dureté des verres.

Les oxydes de métaux de transition et les terres rares sont utilisés dans les verres de couleur. La formation vitreuse a également été observée dans le cas d'oxydes plus exotiques tels que : As, Sb ou Te obtenu par des trempes rapides. Ces verres nommés « verres d'oxydes

de métaux lourds » ou HMOG (*Heavy Metal Oxide Glasses*) sont attractifs de par leurs propriétés optiques spécifiques [88]. Les verres de tellure sont le fruit de l'association du  $\text{TeO}_2$  avec des oxydes alcalins, alcalino-terreux ou l'oxyde de plomb [89, 90]. Ils ont été étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires, leur transmission en infrarouge et leur large bande d'amplification optique. Les verres arséniates ne sont pas intéressants à cause de la toxicité de l'arsenic. Les verres antimoniates [91] et bismuthates [92], les vanado-tungstates [93] ont également été reportés.

## **I-7- Application des verres pour l'amplification optique:**

### **I-7-1-Introduction:**

Développés dans les années 90, ces composants sont utilisés couramment aujourd'hui dans les systèmes de transmission, car ils permettent d'amplifier directement la lumière, sans la contrainte d'une conversion optique-électronique. Ils sont utilisés pour compenser l'atténuation dans la fibre optique et les autres composants. L'amplification est obtenue par émission stimulée de photons au cours de la traversée unique d'un milieu où l'on a réalisé l'inversion de population : un Amplificateur se présente donc comme un laser sans contre réaction optique.

### **I-7-2-Définition:**

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

Ces deux types d'amplificateurs optiques fonctionnent sous le même principe physique : un faisceau lumineux incident est amplifié grâce à un apport extérieur d'énergie appelé « pompage ». L'amplificateur optique présente de nombreux intérêts qualitatifs par rapport aux

répéteurs régénérateurs. Les amplificateurs sont potentiellement bidirectionnels et insensibles à la forme et à la polarisation des signaux qui les traversent (débit modulation). Ils deviennent ainsi une solution avantageuse de remplacement. De plus, la bande passante dans un amplificateur optique n'est plus limitée par l'électronique et peut atteindre plusieurs centaines de gigahertz.

### I-7-3-Principes:

Différentes techniques d'amplifications optiques ont été étudiées:

- Amplificateurs à semi-conducteurs, sensibles à la polarisation
- Amplificateurs Raman et Brillouin, qui nécessitent des puissances de pompe très élevées (>100mW) et des longueurs de fibres importantes
- Amplificateurs à fibres dopées terres rares, insensibles à la polarisation. Ils présentent de plus un facteur de bruit faible et une grande bande passante (2THz). Cette bande passante permet d'envisager la conception de systèmes ayant des débits de l'ordre de quelques dizaines de Gbits/s sur de très longues distances.

Un amplificateur optique à fibre dopée pour les systèmes de télécommunication opérant vers 1,5  $\mu\text{m}$  est constitué d'un tronçon de fibre de quelques mètres dans lequel des ions  $\text{Er}^{3+}$  ont été incorporés. Les atomes d'erbium sont excités par pompage optique. Les états excités forment ainsi un réservoir. Le transfert de l'état excité vers le niveau fondamental peut se faire de deux manières : **par émission spontanée ou par émission stimulée.**

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

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

**Bibliographie**

- [1] J.-C. Lehmann, Verre et produits verriers d'aujourd'hui et de demain, Bulletin de la S.F.P. (150), juillet-août 2005.
- [2] R.W. Douglas & S. Frank, "A History of Glassmaking", Foulis & Co (Londres), (1972).
- [3] G. Tammann, "Der Glaszustand", Voss (Leipzig), (1933).
- [4] J. Zarzycki, "Les Verres et l'Etat Vitreux", Edition Masson (Paris), (1982).
- [5] C. Maurel, Thèse de doctorat, de l'Université de Bordeaux1, 2009.
- [6] R.H. Doremus, Glass Science, Ed. Wiley, New York, p.1-2, (1994).
- [7] G.W. Morey 'the properties of Glass' 2<sup>nd</sup> edition, Reinhold, New York, (1954).
- [8] S.R. Elliott 'Physics of Amorphous Materials', Longman Scientific & Technical, Essex 74, (1990).
- [9] D Turnbull, Contemp. Phys. 10,473, (1969).
- [10] W. Kauzmann. Chem. Rev., 43(2), 219–256 (1948).
- [11] C. A. Angell. J. Phys. Chem. Sol., 49(8), 863–871 (1988).
- [12] H. Scholze, Le Verre. Nature, structure et propriétés, Institut du Verre, PARIS, (1980).
- [13] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841-3851 (1932).
- [14] B.E. Warren, X-ray determination of structure of liquid and glass, Jour. Appl. Phys. 8, 10, 654-655. (1937)
- [15] B.E. Warren, The basic principles involved in the glassy state, Jour. Appl. Phys., 13, 602-610. (1942)
- [16] B.E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 24, 256 (1941).
- [17] B.E. Warren, , H. Krutter et O Morningstar, J. Amer. Cer. Soc., 19, 202, (1936)
- [18] G.N. Greaves, "EXAFS and the structure of glass", J. Non. Cryst. Solids., 71 (1-3), p 203-217 (1985).
- [19] G. E. Brown Jr., G. A. Waychunas, C. W. Ponader, W. E. Jackson, D. A. McKeown, J. Phys. (Paris) 47 C-8,661 (1986).
- [20] G. N. Greaves, Glass Science and Technology, 4A, Ed. D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl (Academic Press, London, 1990) 1.
- [21] A. C. Wright, G. Etherington, J. A. Erwin-Desa, R. N. Sinclair, J. Phys. (Paris) 43 C-9 (1982) 31.
- [22] M. E. Milberg, C. R. Peters, Phys. Chem. Glasses 10 (1969) 46.
- [23] I. Yasui, H. Hasegawa, M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses 24 (1983) 65.

- [24] C. Huang, A. N. Cormack, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 8180.
- [25] C. Huang, A. N. Cormack, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 3634.
- [26] V.M. Goldschmidt, *Geochemical distribution laws of the elements*, Skrifter. Norske. Videnskaps. Akad., (Oslo), I. Matemal. Naturv .klass., N° 8, 7, (1927) 7-156.
- [27] A.R. Cooper & W.H. Zachariasen, *J. Non-Cryst. Solids*, 49 (1982) 1-17.
- [28] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, 29, (1932), 3841.
- [29] J.E. Stanworth, *properties of glass*, Clarendon Press (1950) Oxford, 1950.
- [30] K.H. Sun, *J. Am. Cer. Soc.*, 30, (1947), 277- 281.
- [31] A. Dietzel, *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 48, (1942) 9-23.
- [32] A.R. West, «*Solid State Chemistry and its Application*», Ed. John Wiley & Sons (1987) 621.
- [33] J. Barton, C. Guillemet, «*Le verre. Science et Technologie*», Ed. EDP Sciences (2005).
- [34] W. Vogel, «*Chemistry of glasses*», Ed. N. Kreidl, ACerS, Columbus (1985) 38
- [35] A.G. Smekal, *J. Soc. Glass. Technol.*, 35, (1951) 411T-20T.
- [36] J.E. Stanworth, *J. Soc. Glass. Tech.*, 32, (1948) 154-72T and *J. Soc. Glass. Tech.*, 36, (1952) 217-41T.
- [37] A. R. Hilton, *Applied Optics*, 5 (12), (1966), p. 1877.
- [38] R. Frerichs, *J. Opt. Soc. Am.*, 43 (12), (1953), p. 1153.
- [39] A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau, *Infrared Physics*, 4 (4), (1964), p. 213.
- [40] J. A. Savage, S. Nielsen, *Infrared Physics*, 5 (4), (1965), p. 195
- [41] R.K.Watts, M.de Wit, W.C.Holton, *Applied Optics*, 13, (1974) 2329-2932
- [42] J.Zarzycki, *Materials Science and Technology*, 9, (1991)
- [43] V.Nazabal, P. N mec, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam and M. Frumar, *Optical Materials*, 29, (2006), 273-278
- [44] Q.Liu, X.Zhao, K.Tanaka, A.Narazaki, K.Hirao, F.Gan, *Opt Commun.* 198, (2001), 187.
- [45] V.Balan, «*Verres chalcogénures pour l’optique intégrée* », Thèse de l’université de Montpellier II, (2003)
- [46] J.Keirsse, «*Mise au point d’un biocapteur pour l’imagerie métabolique et la sécurité alimentaire* », Thèse de l’université de Rennes1, (2003)
- [47] K.Michel, «*Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l’analyse de la pollution de l’eau* », Thèse de l’université de Rennes1, (2003).
- [48] H. Rawson, “*Inorganic glass-forming systems*”, Academic Press (New York) (1976).

- [49] J.A.E. Desa, A.C. Wright, J. Wong & R.N. Sinclair, *J. Non. Cryst. Solids.*, 51 (1), (1982) 57-86.
- [50] H. Hu & J.D. Mackenzie, *J. Non. Cryst. Solids.*, 51 (2), (1982) 269-272.
- [51] M. Matecki, M. Poulain & M. Poulain, *J. Non. Cryst. Solids.*, 56 (1-3), (1983) 81-86.
- [52] M. Matecki & M. Poulain, *Mater. Sci. For.*, 32-33 (Halide Glasses 5), 167-172 (1988).
- [53] A. Jha & J.M. Parker, *Phys. Chem. Glasses.*, 32 (1), 1-12 (1991).
- [54] M. Matecki & M. Poulain, *J. Non. Cryst. Solids.*, 140 (1-3), 82-86 (1992).
- [55] J.L. Adam, C. Ricordel & B. Boulard, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.*, 35 (6-7), 509-518 (1998).
- [56] P. France, in: "Fluoride glass optical fibres", Applications", ed. P. W. France, Blackie, Glasgow, p. 238 (1990)
- [57] G. Heyne, "The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses", *Angew. Chem.*, 46, 473-477 (1933).
- [58] K.H. Sun, "Fluoride glass", US Patent n°2466509, (1949).
- [59] M. Poulain & J. Lucas, *Verres. réfractaires*, 32 (4), 505-513 (1978).
- [60] M. Poulain, M. Poulain & J. Lucas, *Revue de Chimie Minérale*, 16 (4), 267-276 (1979).
- [61] K. Ohsawa & T. Shibata, *J.Lightwave.Technol.*, LT-2(5), 602-606 (1984).
- [62] G. Mazé, in: "Fluoride Glasses", Applications and Prospects, ed. A. Comyns, J. Wiley & Sons, Chichester, p. 201 (1989),
- [63] A. Lecoq and M. Poulain, *Verres Réfract.* 34, 333 (1980).
- [64] M.A. Esnault- Grodemouge et al. *Mater. SCi. Forum* 5, 241 (1980).
- [65] G. Mazé, V. Cardin and M. Poulain, *Proc. SPIE* 618, 58 (1988).
- [66] M. Poulain, M. Poulain & G. Mazé, French Patent n°2478618, (18 Mars 1980).
- [67] A. Boutarfaia, M. Poulain, *Ann, Chim, Sci, Mat.* 28, 95-108 (2003).
- [68] Y. Messaddeq, A Delben, M.A. Aegerter, A. Soufiane & M. Poulain, *J. Mater. Res.*, 8(4), 885-889 (1993).
- [69] A. Soufiane & M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids.*, 161(1-3), 206-209 (1993).
- [70] J. P. Miranday, C. Jacobani, R. De pape - *Rev. Chim. Min.* 16, 277 (1979).
- [71] J. P. Miranday, C. Jacoboni and R. De Pape, *J. Non-Cryst. Solids* 43, 393 (1981).
- [72] C. Jacoboni, A. Le Bail & R. De Pape, *Glass.Technol.*, 24(3), 164-167 (1983).
- [73] J.P. Miranday, C. Jacoboni & R. De Pape, *Revue de Chimie Minérale*, 16(4), 277-282 (1997).
- [74] J. Lucas, *J.Mater. Sci*, 24 5 (1989) 1.

- [75] Á. Révész, A. Concustell, L.K. Varga, S. Suriñach, M.D. Baró, *Mat. Sci. and Eng., A* 375–377 (2004) 776.
- [76] H. Zhang, D.G. Naugle, *App. Phys. Let.* 60 (1992) 2738.
- [77] J. Koike, D.M. Parkin, M. Nastasi, *J. of Mat. Res.*, 5 (1990) 1414.
- [78] A. Ijinas, D. Milcius, J. Dudonis, *Vacuum* 81 (2007) 1213.
- [79] C.A.C. Souza, J.E.May, A.T. Machado, A.L.R. Tachard, E.D. Bidoia, *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 75.
- [80] G. O. Dubajic, thèse de l'université de Bordeaux 1, (2008).
- [81] A. Inoue, *Acta Materialia*, 48 (2000) 279.
- [82] A. Inoue, Takeuchi A., *Materials and Science Engineering A* 375-377 (2004) 16.
- [83] Wang W.H., Dong C., Shek C.H., *Materials and Science Engineering R* 44 (2004) 4
- [84] F. Auzel, “Rare earths in fluoride glasses”, *Mat. Sci. Forum.*, 67-68 (Halide Glasses VI), (1991) 489-502.
- [85] A.J. Leadbetter, A.C. Wright, A.J. Apling: “Neutron scattering in amorphous solids”. In: [188], 423-441.
- [86] L. Wen, G. Jijian, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 80, 3, 62. (2001)
- [87] A. El Kadrani, Thèse de l'université de bordeaux1 (2003).
- [88] W.H. Dumbaugh & J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (9), (1992) 2315-2326.
- [89] R. El Mallawany, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, 6 (1), (1995) 1-3.
- [90] J.S. Wang, E.M. Vogel & E. Snitzer, *Optical. Mater.*, 3 (3), (1994) 187-203.
- [91] A. Winter, *Verres. Réfractaires.*, 36 (2), (1982) 357-376.
- [92] W.H. Dumbaugh, *Phys. Chem. Glasses.*, 19 (6), (1978) 121- 125.
- [93] B.G. Aitken & M.J. Dejneka, *PCT Int. Appl.*, (2001) 18 pp.

## *Chapitre II*

*Nouveaux systèmes vitreux à base*

*d'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$*

**II-1-Introduction:**

Le verre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  prédit par Zachariassen[1] , a vu le jour depuis quelques décennies. L'obtention de ce verre pur s'est avérée très difficile, voire même impossible et d'ailleurs la formation du verre pur a été un sujet de controverse. Par ailleurs, les verres à base de l'oxyde d'antimoine, dans la plus-part des compositions chimiques, comportent les oxydes formateurs de réseaux traditionnels tels que les oxydes de la silice, le bore ou le phosphate, puis la découverte des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$  (exempt de formateurs de réseau vitreux classiques) ont permis de relancer les recherches sur les verres d'antimoine oxy-halogénés.

Les verres basés sur  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ont fait l'objet de diverses études, principalement les verres nommés alcali-antimonites ou les verres oxyhalogés [2-10]. Ils présentent de grandes analogies avec les verres de tellures qui ont été plus largement étudiés. Ces deux types de verres constituent une sous famille très large des verres d'oxydes lourds nommés souvent sous l'abréviation anglaise HMOG (Heavy metal oxide glass).

Dans ce chapitre, nous présenterons de nouveaux verres dans les systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-ZnO}$  (ou  $\text{CdO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ) avec  $\text{M}=(\text{Li}, \text{Na}$  ou  $\text{K})$ . Les zones vitreuses de ces verres ont été systématiquement explorées. Les températures caractéristiques et les critères de stabilité thermique ont été mesurés et calculer à l'issu de l'analyse thermique différentielle DSC.

**II-2-Généralités:****II-2-1-Historique:**

En 1939, Kordes [11] a pu obtenir des fragments de verre de  $Sb_2O_3$  sous certaines conditions de synthèse extrême: fusion rapide et hypertrempe.

Par contre en combinant l'oxyde d'antimoine avec l'oxyde de bore ( $B_2O_3 < 5\%$ ), on a pu aussi obtenir des échantillons de verre de quelques millimètres.

Dans les années soixante, des verres d'oxydes d'antimoines ont été obtenus et caractérisés, par addition de petites proportions d'oxydes alcalins [12]. Des verres de tailles considérables ont été élaborés dans les systèmes ternaires  $Sb_2O_3-Al_2O_3-R_2O$  avec ( $R=Na$  ou  $K$ ), tandis que Bishay et Askalini ont étudié les verres du système  $Sb_2O_3-B_2O_3-R_2O$  ( $R=Li, Na, K$ ) avec l'utilisation de 5% (mol) de bore [13].

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

$Sb_2O_3$  a déjà été introduit dans certaines compositions vitreuses soit comme additif à des verres d'oxydes pour améliorer leur transparence dans l'infrarouge[14], soit comme formateur principal dans des verres ( $Sb_2O_3-M_mO_n$ ) [15,2,16]. Hesagawa [15] et al et Cody [17,18] ont affirmé que la préparation de  $Sb_2O_3$  est impossible, alors que Bednarik et al [19] ou Miller [17] en présentent le contraire.

En 1984, Dubois a étudié aussi des verres d'oxyde d'antimoine avec l'addition des divers halogénures[20]. 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 [21] présentèrent les verres  $Sb_2O_3-PbCl_2-ZnCl_2$ .

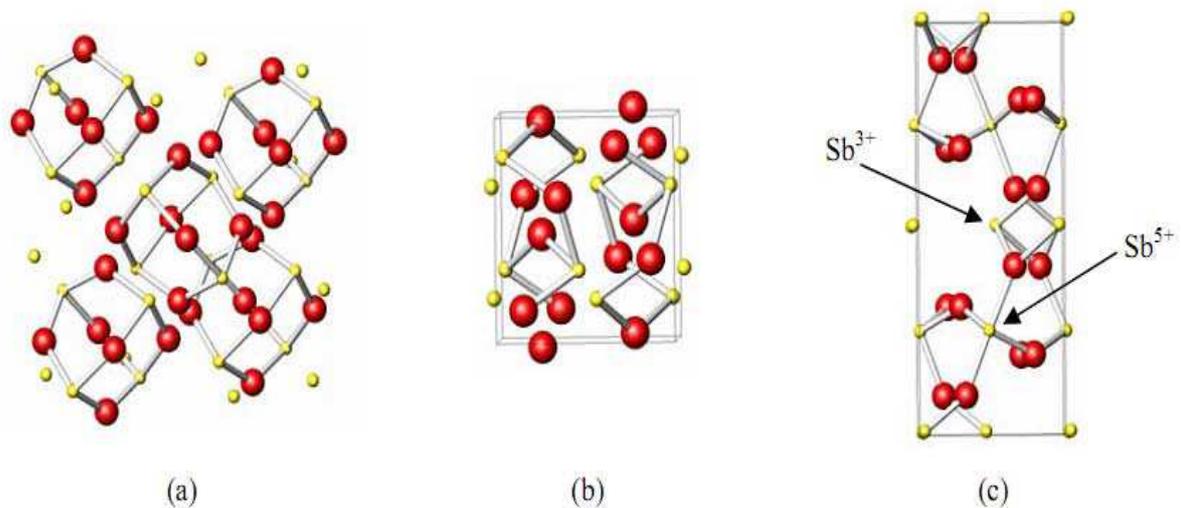
Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence  $Sb_2O_3-CuI-Pb(Cl, Br ou I)_2$  [22], des combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant  $PbCl_2$  et d'autres chlorures [23, 5,24], les phosphates de sodium et d'antimoine [25]. Par la suite, au sein du laboratoire des matériaux photoniques 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'antimoines continue jusqu'à ce jour.

**II-2-2-Structure:**

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes comprenant le trioxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), le peroxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) et le pentoxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ). De ces derniers,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se produit comme polymorphe cubique ou orthorhombique (généralement connu sous le nom de sénarmontite (figure II-1 (a)) et valentinite (figure II-1 (b)) respectivement), tandis que  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  peut être monoclinique (clinocervantite) ou, généralement, orthorhombique (cervantite). Le tétroxyde d'antimoine est un mélange contenant des ions de  $\text{Sb}^{3+}$  et de  $\text{Sb}^{5+}$  dans des proportions égales dans son réseau cristallin [26] et est stable autour de  $1000^\circ\text{C}$  [27]. La valeur précise dépend de l'atmosphère et la méthode de préparation d'échantillon [18].

La sénarmontite, variété cubique qui est stable jusqu'à  $570^\circ\text{C}$  formé par deux molécules de  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ . La valentinite, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de  $650^\circ\text{C}$ . La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdres: Comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaîne formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes situés entre deux atomes d'antimoine.

Le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  participe dans le réseau vitreux avec l'unité structurale  $\text{SbO}_3$  et peut être considéré comme des tétraèdres à trois oxygènes aux angles et une seule paire d'électrons d'antimoine ( $\text{Sb}^{3+}$ ) 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 [28].



**Figure II-1: Schématisation des structures :**

(a)  $Sb_2O_3$  sénarmontite (b)  $Sb_2O_3$  valentinite et (c)  $\alpha Sb_2O_4$  cervantite.

Le tableau suivant II-1 regroupe quelques propriétés structurales des variétés d'oxyde d'antimoine.

**Tableau II-1: Variétés cristallines et constantes physiques d'oxyde d'antimoine.**

Type d'oxyde	variété	Groupe spatial	$T_f$ (°C)	densité (g/cm <sup>3</sup> )	Propriétés de la forme cristalline et indice de réfraction
$\alpha$ - $Sb_2O_4$ Cervantite	Orthorhombique (a=5.43 Å, b=4.79 Å, c=11.73 Å)	Pna2		6.64	Poudre blanche, $n_\alpha=2,00$ $n_\gamma=2,1$
$\alpha$ - $Sb_2O_3$ Sénarmontite	Cubique (a=11.1519 Å)	Fd3m	656	5.58	Poudre blanche, n=2,087
$\beta$ - $Sb_2O_3$ Valentinite	Orthorhombique (a=4.91 Å, b=12.46 Å, c=5.42 Å)	Pccn	656	5.7	Coloré ; $n_\alpha=2,18$ , $n_\beta=2,35$ , $n_\gamma=2,35$ .

**II-3-Procédure expérimentale:****II-3-1-Produits de départ :**

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre. Le tableau II-2 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que la pureté de produits de base.

*Tableau II-2: Fournisseur et pureté des produits de départ.*

<b>Produit</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Pureté (%)</b>
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ACROS	> 99%
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ALFA AESAR	99,998%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ALDRICH	~ 99,95-100,05%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ALFA	99%
ZnO	ALDRICH CHEMICAL	~ 99,99 %
Mo O <sub>3</sub>	ACROS	> 99 %
CdO	MERCK	99 %
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RHONE POULENC	99,9%

**II-3-2-Choix du 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.

Nous avons utilisé le creuset en pyrex ou en verre sodocalcique dans l'étape d'exploration de nouveaux systèmes 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. Dans tous les cas, le creuset de silice ne présente aucune dégradation chimique. Ce dernier est réutilisé après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de la synthèse des verres, ils sont jetés après usage.

**II-3-3-Synthèse:**

La méthode de synthèse des échantillons vitreux dépend également de la composition étudiée. En particulier, la température de fusion varie selon les produits de départ utilisés. Le tableau II-3 présente les températures de fusion des produits de départ utilisés pour la synthèse.

D'une manière générale, les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Le mélange (environ 5g) est introduit dans un creuset en silice. Ce dernier est chauffé à une température comprise entre 800°C et 900°C pendant environ 5 et 10 minutes à cause des risques d'évaporation d'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 CO<sub>2</sub>, formation locale des composés par réaction en phase solide, frittage général de la masse, fusion de certains composants et enfin dissolution des composants les plus réfractaires à des températures bien inférieures à leurs points de fusion propres.

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.

Après l'obtention d'un bain homogène, il existe deux voies pour obtenir un échantillon vitreux:

❖ Si l'on veut seulement vérifier que la composition étudiée est vitrifiable : Faire une coulée en petites gouttelettes de 2 à 3mm de diamètre sur la plaque en laiton à température ambiante (exploration d'un nouveau verre).

❖ Par contre, si l'on veut obtenir un échantillon vitreux massif, on coule les mélanges dans des moules en laiton préchauffés au dessous de la température de transition vitreuse. On effectue alors un traitement thermique à cette température pendant 5h afin d'éliminer ou tout au moins minimiser les tensions mécaniques internes dues au choc thermique. Le verre est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

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  $\mu\text{m}$ ), 1200 (13-16  $\mu\text{m}$ ) et 4000 (taille < 6  $\mu\text{m}$ ).

**Tableau II-3: Températures de fusion des produits de départ.**

Produits	Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	656
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	720
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	851
$\text{K}_2\text{CO}_3$	891
ZnO	1975
$\text{Mo O}_3$	795
CdO	900
$\text{Er}_2\text{O}_3$	1529

## II-4-Propriétés thermique :

### II-4-1-Présentation:

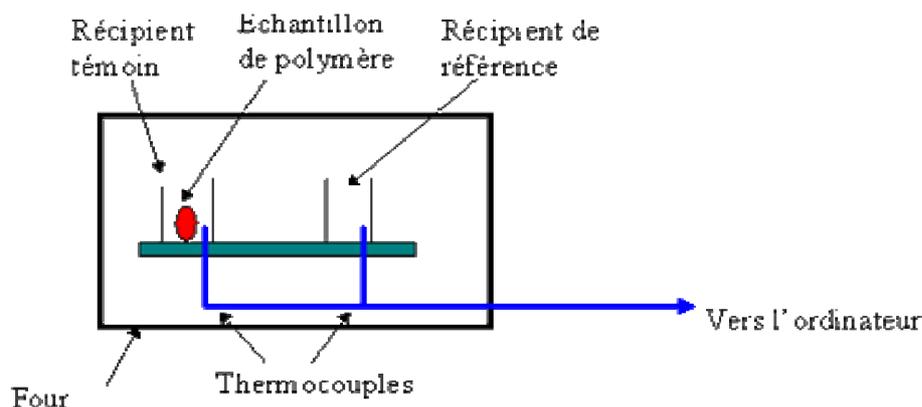
L'analyse thermique est une ancienne méthode d'exploration de la matière. Son intérêt n'a été mis en évidence qu'en 1887 par l'œuvre de Henry Le Chatelier [30] sur les argiles. Les études qui ont suivi, ont montré qu'une comparaison des effets thermiques apporte des renseignements quantitatifs et qualitatifs d'une grande importance.

Elle permet de suivre le comportement d'un matériau donné en fonction de la température. Ce qui permet de mettre en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température et de déterminer la valeur de ses températures caractéristiques. En effet lorsqu'un matériau subit une transformation physique ou chimique, ce changement est accompagné d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. On dit que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. L'analyse thermique consiste donc à augmenter la température du matériau et à enregistrer les variations du flux thermique de l'échantillon.

Il existe deux techniques expérimentales pour faire une analyse thermique d'un matériau : L'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui sont deux méthodes très intimement liées et souvent confondues, puisque le matériau à caractériser est typiquement soumis à un programme de changement température

et les effets thermiques de ce dernier sont observés. Il existe pourtant une différence fondamentale entre ces deux méthodes. Avec un appareil de DSC, on mesure des différences d'énergie, tandis qu'avec l'ATD, on mesure des différences de température.

L'ATD ou Analyse Thermique Différentielle est une technique qui consiste à placer deux capsules métalliques dans un four, chacune étant mise en contact avec un thermocouple qui va enregistrer le flux thermique de la capsule. Une des deux capsules contient l'échantillon à analyser et l'autre, est vide et utilisée comme référence. La mesure consiste alors à augmenter la température du four et mesurer la différence de température entre les deux capsules. On obtient donc une courbe ATD avec la température en abscisse et la différence de température  $\Delta T$  en ordonnée.



**Figure II-2: Schéma simplifié d'une cellule DSC (l'échantillon étudié dans ce cas est un polymère)**

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) permet de tracer 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 mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir figure II-2). 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 (par exemple, l'azote ou l'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.

#### II-4-2-Principe expérimental de mesure de $T_g$ , $T_x$ , $T_p$ , $T_f$ :

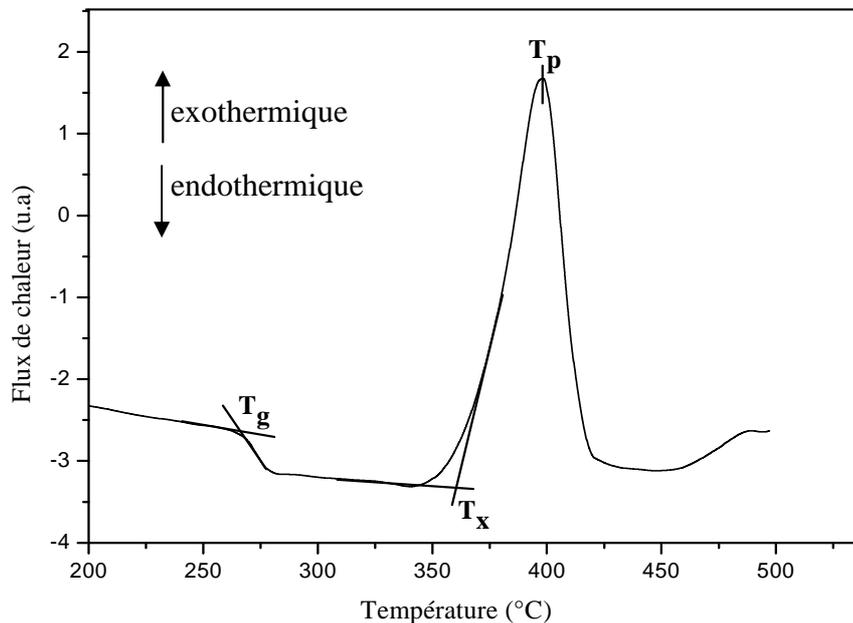
L'échantillon vitreux est placé dans la capsule scellée, les deux introduits dans la cellule DSC puis chauffés avec une vitesse de montée en température régulière. On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon.

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue (fonction de son  $C_p$ ). Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermogramme présente un palier appelé ligne de base. A une certaine température, on remarque une déviation de la ligne de base qui se fait sur une plage de température. Cette déviation qui traduit un changement de capacité calorifique (passage du  $C_p$  du solide au  $C_p$  du liquide) correspond à la "transition vitreuse". L'échantillon vitreux au passage de cette température  $T_g$  dite "température de transition vitreuse", se comporte comme un matériau mou et sa viscosité devient plus faible. La mobilité ionique est alors notable.

A mesure que la température croît, différents éléments pourront migrer à l'intérieur de cette phase liquide pour donner naissance à une ou plusieurs phases cristallisées plus stables ; un réarrangement de la structure est alors possible. La recristallisation du verre est un phénomène exothermique qui se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. Deux températures marquent cette étape, la température de début de cristallisation  $T_x$  (onset) et la température de cristallisation totale  $T_p$  au sommet du pic. Après le pic de cristallisation, la matière se trouve de nouveau à l'état solide et le thermogramme présente un palier correspondant au  $C_p$  de l'état cristallisé. A une température plus élevée, le cristal fond à son tour et le thermogramme présente alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On note alors  $T_f$  la température de fusion au début de ce pic de fusion.

Il faut préciser par ailleurs que les températures  $T_g$ ,  $T_x$ , et  $T_f$  sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe (figure II-3).

Le thermogramme obtenu pour le verre  $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{MoO}_3$  est représenté sur la



**Figure II-3 : Courbe DSC du verre  $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{MoO}_3$ .**

On utilise fréquemment ces températures caractéristiques pour évaluer la stabilité du verre. Cette stabilité pour un verre donné est définie comme sa résistance à la dévitrification, donc à la cristallisation. Elle prend donc en compte l'aptitude d'un verre à être chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse sans cristalliser.

❖ Un premier facteur dit critère de Hruby qui permet de quantifier ce comportement. Il est calculé à partir de la formule suivante [31] :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad \text{II-1}$$

Plus  $H_r$  est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation. Cependant, il est parfois difficile de mesurer la température de fusion. Dans notre cas, les mesures sont réalisées jusqu'à  $550^\circ\text{C}$  maximum en raison des vapeurs dégagées à plus haute température, pouvant endommager la cellule de mesure. Il n'est donc pas possible d'avoir accès à la température de fusion  $T_f$  comme il est observé sur la figure II-3.

❖ Un deuxième facteur de stabilité  $S$  introduit par Saad et Poulain [32] tient compte de la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc  $(T_c - T_x)$  grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification, est donnée par l'expression :

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \quad \text{II-2}$$

❖ On utilise enfin un critère simplifié pour estimer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad \text{II-3}$$

Un verre ayant un  $\Delta T$  supérieur à  $100^\circ\text{C}$  est considéré comme stable face à la cristallisation. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage). Il ne faut pas perdre de vue que certains paramètres peuvent intervenir sur les valeurs des températures caractéristiques lors de la synthèse :

- ☞ homogénéisation.
- ☞ température de synthèse.
- ☞ la rapidité de la trempe.
- ☞ masse réduite de l'échantillon.

Pour la stabilité vis-à-vis de la dévitrification, on peut prendre en considération le rayon ionique des nouveaux cations introduits dans la composition du verre, leur charge ou leur pouvoir polarisant [33].

Les données thermiques des verres ont été obtenues par analyse calorimétrique différentielle (DSC), dont le principe est décrit auparavant. Pour ces mesures a été utilisé la DSC ou Calorimétrie Différentielle à Balayage : DSC Q20 (TA Instruments). Les échantillons vitreux massifs de masse comprise entre 5 et 10 mg sont placés dans une capsule en aluminium scellée mécaniquement, puis introduits dans la cellule de mesure et chauffés à une vitesse de montée en température régulière de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous Nitrogène, de l'ambiante jusqu'à une température de  $550^\circ\text{C}$ . On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon.

### II-5-Domains vitreux :

Les verres de base de notre étude est  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$  (M: Li, Na et K) qui a déjà fait l'objet d'un travail effectué par Soltani et collaborateurs. Notre étude a consisté à explorer des nouveaux domaines vitreux pour cela nous avons choisi, des oxydes tels que l'oxyde de

zinc ZnO, l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> et l'oxyde cadmium CdO. Ce choix est justifié par le fait qu'aucun travail n'a été réalisé jusqu'à maintenant sur ces systèmes. Neuf nouveaux systèmes vitreux Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O-ZnO (M: Li, Na et K), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> (M: Li, Na et K) et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O-CdO (M: Li, Na et K) ont été déterminés.

### II-5-1-Exploration des domaines vitreux:

L'oxyde de zinc (ZnO) présente une gamme très vaste de propriétés physiques et chimiques ; il est d'intérêt pratique considérable. Ses caractéristiques électro-optiques, ses propriétés piézoélectriques, sa stabilité électro-chimique, son abondance dans la nature et son absence de toxicité en font un composé très largement utilisé dans divers domaines technologiques telles les industries chimiques (synthèse du méthanol, stabilisation du polyéthylène, plastique ... ) et l'électronique (éléments de protection des dispositifs électroniques contre les surtensions, composants acoustiques), les détecteurs de gaz, les guides d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques.

Les verres contenant MoO<sub>3</sub> sont d'une couleur rouge très sombre. La transmission de la lumière s'affaiblit en allant vers les fortes proportions de MoO<sub>3</sub>. A cause de leur couleur très sombre, donc ils limitent la transmission de la lumière dans le visible, ce qui limite leur domaine d'application. L'utilisation d'autres composants sera requise pour les applications dans le visible. A la lumière ambiante, la couleur jaune des échantillons vitreux des différentes compositions (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO ou Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdO) est presque similaire. Pour des teneurs croissantes de CdO ou ZnO, la couleur jaune tend à être plus foncée.

En outre, MoO<sub>3</sub> peut être introduit jusqu'à 70% molaire, alors que 30% (mol) de l'oxyde de zinc ou l'oxyde de cadmium pourra être introduite dans la matrice vitreuse de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'oxyde de MoO<sub>3</sub> est classé comme étant un oxyde intermédiaire [34] puisque ils ne forment pas de verre tout seuls, mais en revanche, son addition à l'oxyde d'antimoine contribue à la vitrification du réseau. Le système binaire Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> est étudié pour la première fois par Soltani [35] et l'oxyde de molybdène a souvent été associé aux verres de phosphates ou de borates [12].

Le domaine vitreux dans le binaire Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> est large par rapport aux binaires Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Zn ou Cd)O. L'incorporation d'ion Mo<sup>+6</sup> est plus aisée que les ions Zn<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> dans le réseau vitrificateur de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les figures II-4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et II-12 représentent les zones vitreuses pour les systèmes Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-CdO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

$\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}$  respectivement. Ces verres sont obtenus par coulée de bain fondu dans des plaques en laiton préalablement chauffés à une température proche de la température de transition vitreuse. Dans ces cas les verres obtenus sont généralement sous forme des échantillons massifs.

L'incorporation d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  dans l'antimoine se révèle en réalité très difficile. Ces verres difficiles à synthétiser car la température de fusion nécessaire est très élevée et le mélange liquide reste difficilement homogène.

Les verres binaires contenant du sodium ou le potassium facile à synthétiser, par contre les verres contenant du lithium renferment quelques cristallites.

Le domaine vitreux du binaire alcalino-antimonate s'élargit lorsque que le rayon ionique alcalin augmente ( $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ ). Ce comportement est tout à fait l'inverse lorsque les halogènes alcalins sont ajoutés à l'oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{M}_2\text{O}$  avec  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  ou  $\text{Cs}$  [23]). Alors que seulement le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$  donne des verres dans les systèmes ternaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{M}_2\text{O}-\text{ZnO}$  [36]. L'extension du domaine vitreux  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$  est très significative par le faite que le réseau vitreux de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  accepte bien l'insertion des ions de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ .

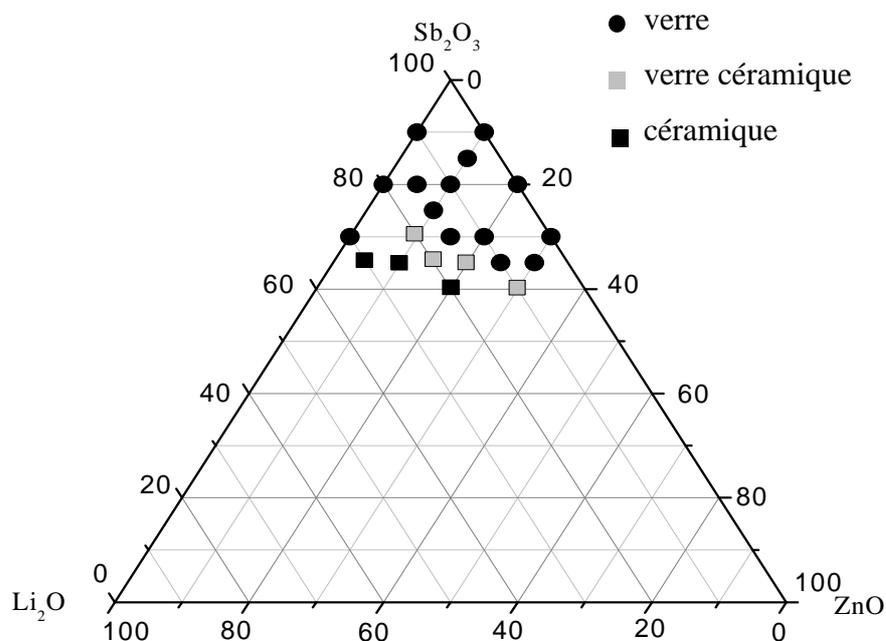


Figure II-4: Domaine vitreux du système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}$

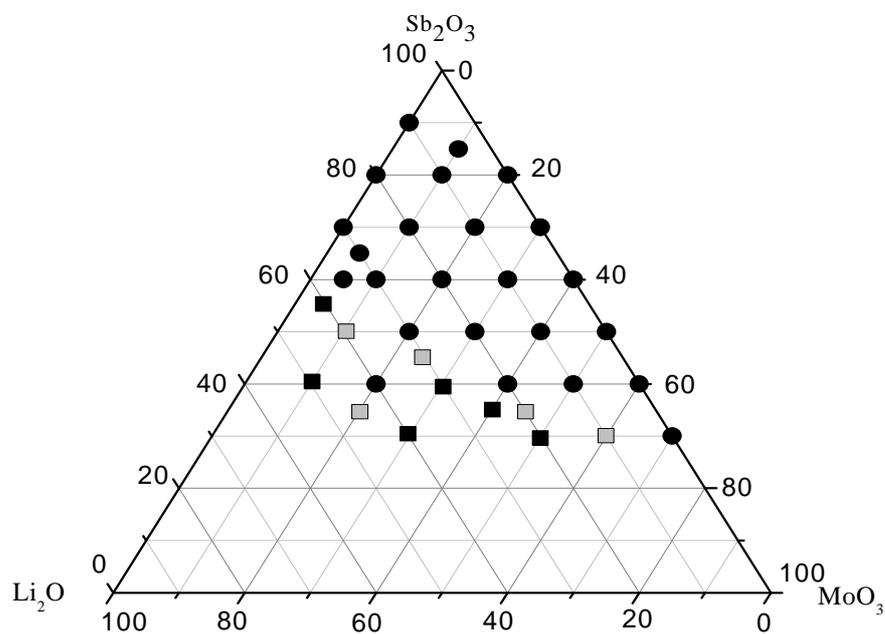


Figure II-5: Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ - $Li_2O$ - $MoO_3$

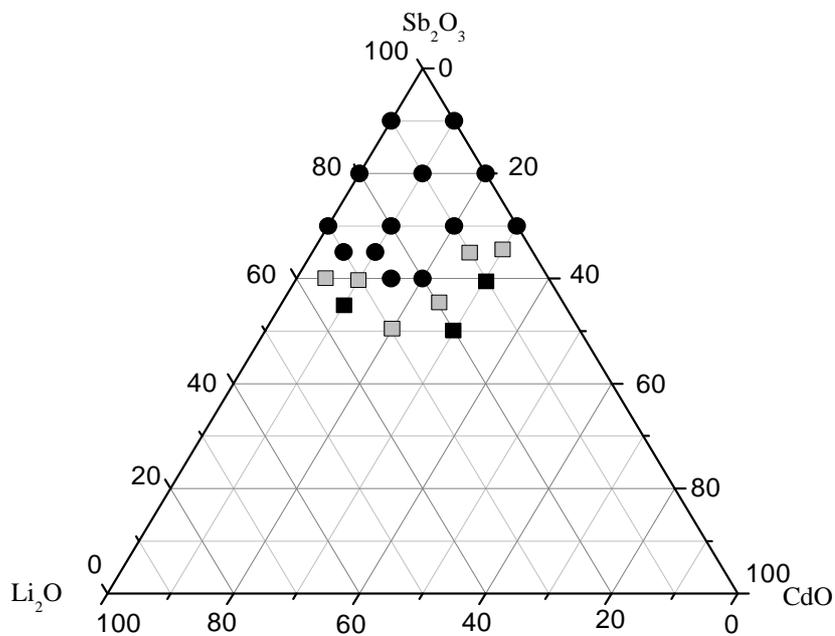


Figure II-6: Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ - $Li_2O$ - $CdO$

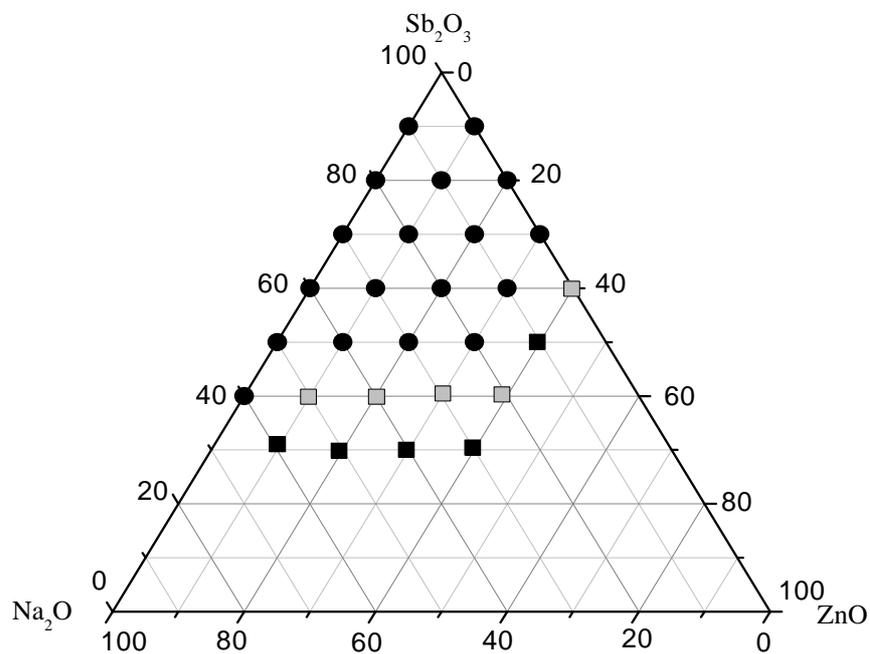


Figure II-7: Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ - $Na_2O$ - $ZnO$

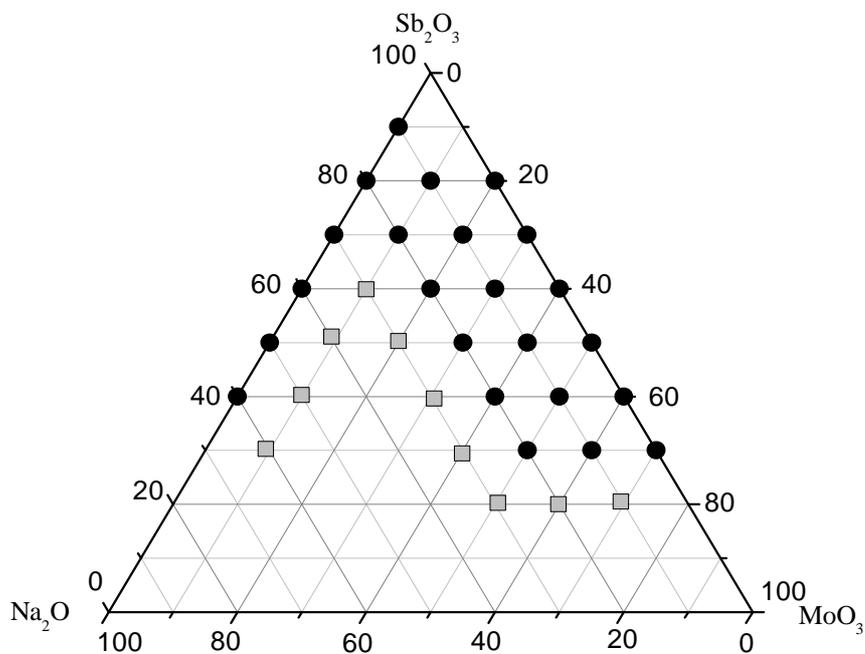


Figure II-8: Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ - $Na_2O$ - $MoO_3$

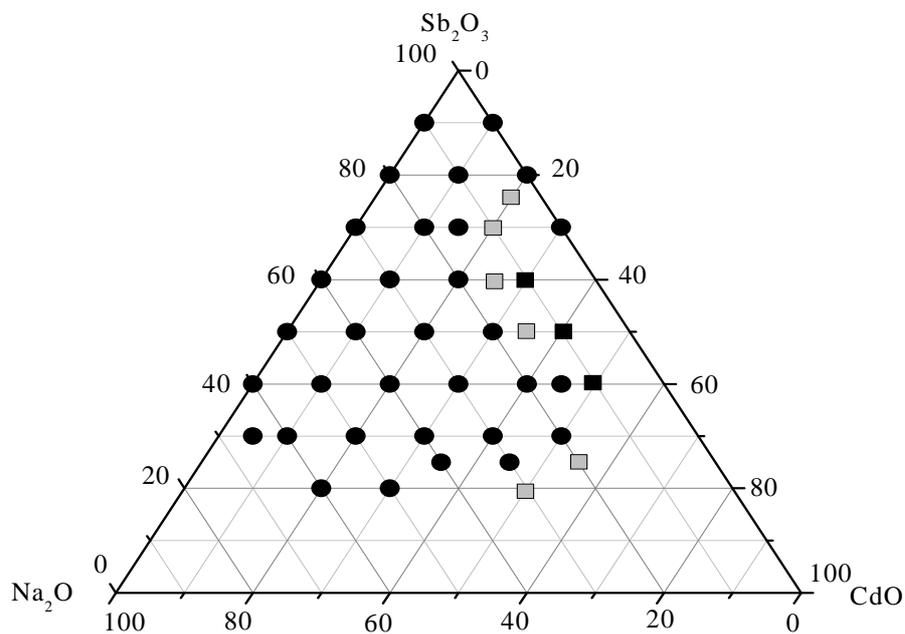


Figure II-9: Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3-Na_2O-CdO$

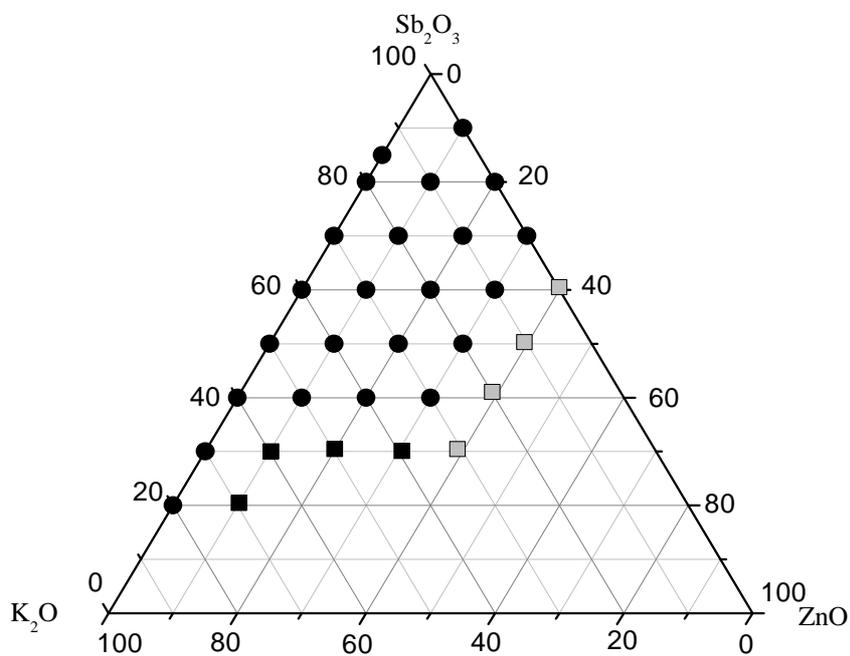


Figure II-10: Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3-K_2O-ZnO$

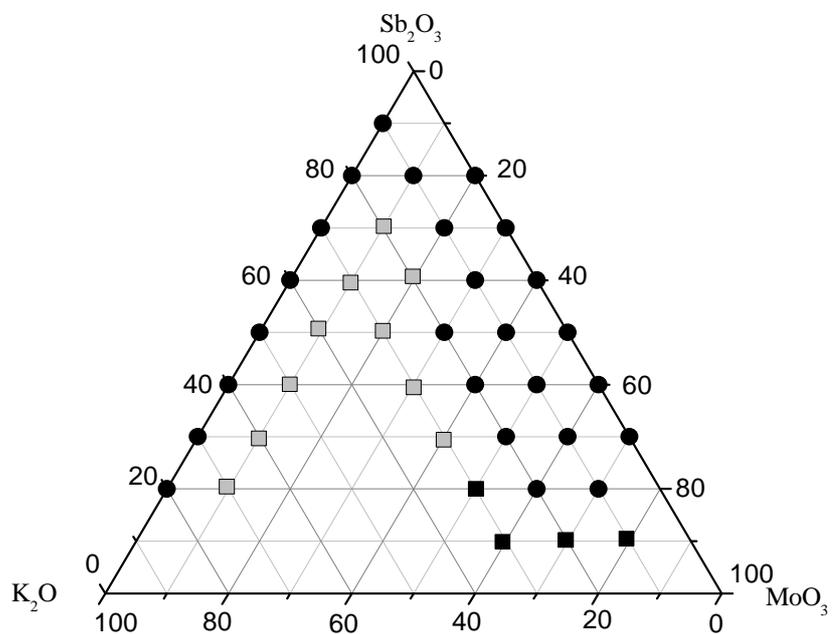


Figure II-11: Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ - $K_2O$ - $MoO_3$

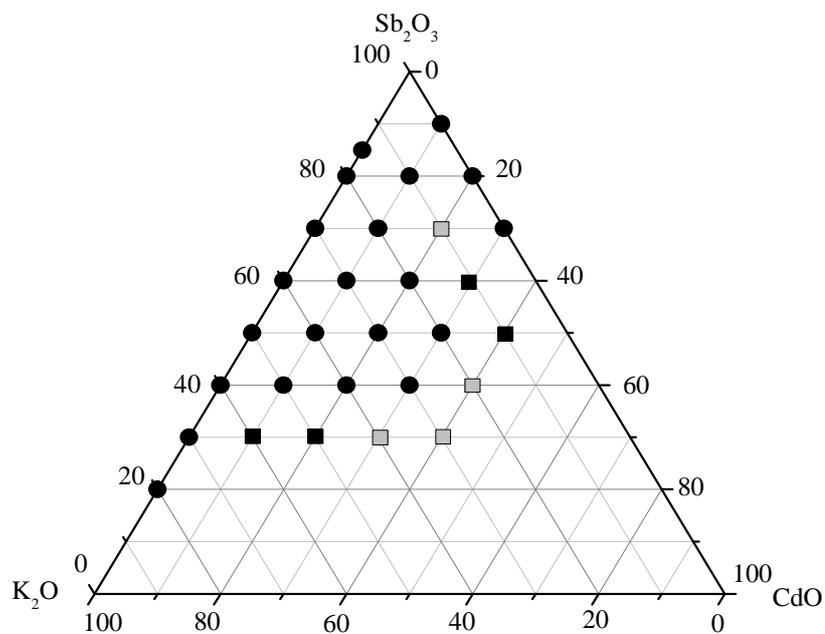


Figure II-12: Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3$ - $K_2O$ - $CdO$

L'aspect symétrique des diagrammes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-ZnO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-CdO}$  (M: Li, Na, K) donne l'impression que CdO ou ZnO ont le même rôle sur la structure vitreuse. Généralement, ZnO entre dans une structure vitreuse comme formateur de verre en formant des unités structurales  $[\text{ZnO}_4]$  et en formant des unités hexagonales chargées  $[\text{ZnO}_6]^{2-}$  comme modificateur de réseau. Ils servent généralement à équilibrer la charge induite par les éléments alcalins introduit dans les verres de silice.

La zone vitreuse du ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$  est plus large que celle des ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-CdO}$ . On peut donc conclure que dans les verres d'oxydes d'antimoine, le molybdène constitue un élément d'association plus favorable à la dévitrification que zinc ou cadmium et peut jouer le rôle de formateur de verre.

### II-6-Propriétés thermiques:

Les tableaux II- 4, II-5 et II-6 regroupes les résultats des températures caractéristiques des systèmes  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-ZnO}$  respectivement. Les compositions les plus stables sont celles où on n'observe aucune cristallisation lors de la montée en température.

**Tableau II-4:Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO}$ .**

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S (K)
80 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10Li}_2\text{O-10ZnO}$	275	401	433	126	14,66
70 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10Li}_2\text{O-20ZnO}$	285	405	430	120	10,53
65 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10Li}_2\text{O-25ZnO}$	292	408	438	116	11,92

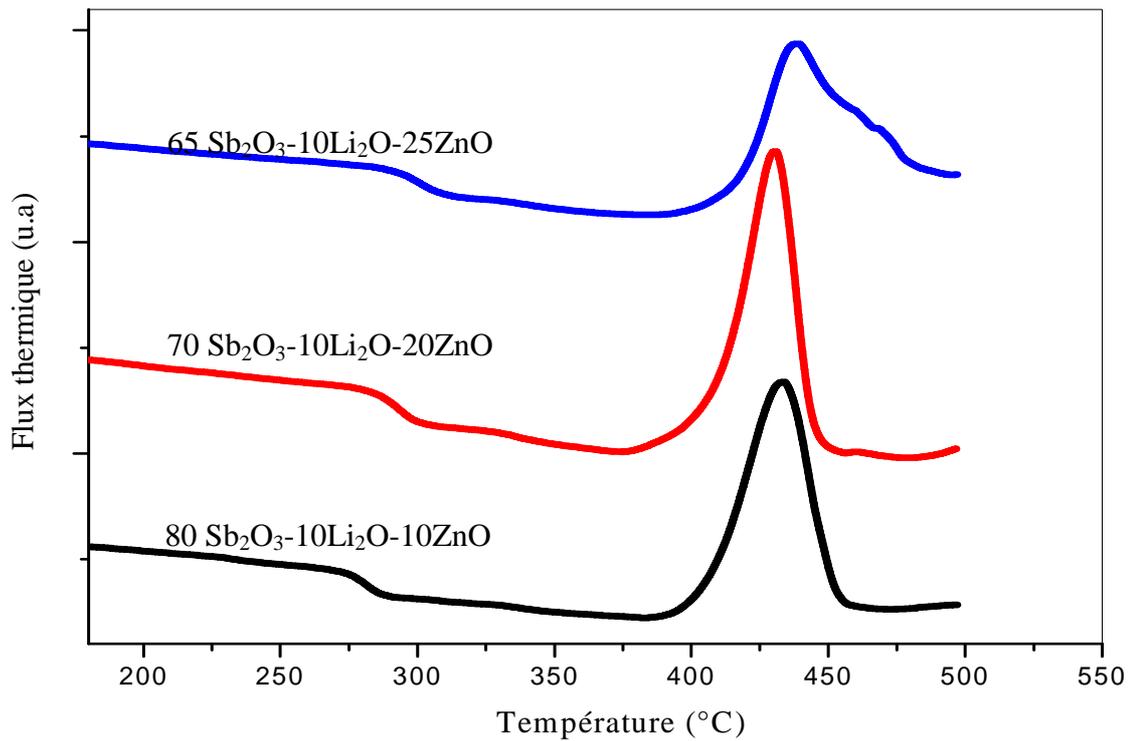


Figure II-13: Courbes de DSC du ternaire  $Sb_2O_3-Li_2O-ZnO$ .

Tableau II-5: Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ .

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S (K)
80 $Sb_2O_3-10Na_2O-10ZnO$	273	428	465	155	21,01
70 $Sb_2O_3-10Na_2O-20ZnO$	289	435	476	146	20,71
60 $Sb_2O_3-10Na_2O-30ZnO$	312	421	-	109	-
70 $Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$	290	-	-	-	-
60 $Sb_2O_3-20Na_2O-20ZnO$	297	-	-	-	-
50 $Sb_2O_3-20Na_2O-30ZnO$	304	447	-	143	-
60 $Sb_2O_3-30Na_2O-10ZnO$	287	423	437	136	6,63
50 $Sb_2O_3-30Na_2O-20ZnO$	292	438	455	146	8,5
50 $Sb_2O_3-40Na_2O-10ZnO$	282	397	407	115	4,07

**Tableau II-6:Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $Sb_2O_3-K_2O-ZnO$ .**

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S(K)
80 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -10 $ZnO$	262	406	437	144	17,04
70 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -20 $ZnO$	275	397	452	122	24,4
70 $Sb_2O_3$ -20 $K_2O$ -10 $ZnO$	284	-	-	-	-
60 $Sb_2O_3$ -20 $K_2O$ -20 $ZnO$	297	-	-	-	-
60 $Sb_2O_3$ -30 $K_2O$ -10 $ZnO$	273	-	-	-	-

Les tableaux II-7, II-8 et II-9 rassemblent en fonction de la composition les températures caractéristiques et les valeurs de S calculées pour les systèmes  $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$ ,  $Sb_2O_3-Na_2O-MoO_3$  et  $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$  respectivement.

**Tableau II- 7:Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$ .**

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S(K)
80 $Sb_2O_3$ -10 $Li_2O$ -10 $MoO_3$	266	351	391	85	12,78
70 $Sb_2O_3$ -10 $Li_2O$ -20 $MoO_3$	266	369	408	103	15,1
60 $Sb_2O_3$ -10 $Li_2O$ -30 $MoO_3$	266	379	404	113	10,62
70 $Sb_2O_3$ -20 $Li_2O$ -10 $MoO_3$	281	409	436	128	12,29
60 $Sb_2O_3$ -20 $Li_2O$ -20 $MoO_3$	289	442	466	153	12,71
50 $Sb_2O_3$ -20 $Li_2O$ -30 $MoO_3$	274	403	447	129	20,71
40 $Sb_2O_3$ -20 $Li_2O$ -40 $MoO_3$	259	378	397	119	8,73
60 $Sb_2O_3$ -30 $Li_2O$ -10 $MoO_3$	286	410	439	124	12,57
50 $Sb_2O_3$ -30 $Li_2O$ -20 $MoO_3$	296	419	443	123	9,97

**Tableau II-8 :Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $Sb_2O_3-Na_2O-MoO_3$ .**

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S(K)
80 $Sb_2O_3$ -10 $Na_2O$ -10 $MoO_3$	265	352	384	87	10,51
70 $Sb_2O_3$ -10 $Na_2O$ -20 $MoO_3$	268	345	359	77	4,02
60 $Sb_2O_3$ -10 $Na_2O$ -30 $MoO_3$	267	326	337	59	2,43
50 $Sb_2O_3$ -10 $Na_2O$ -40 $MoO_3$	265	327	336	62	2,11
40 $Sb_2O_3$ -10 $Na_2O$ -50 $MoO_3$	263	332	377	69	11,81
70 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -10 $MoO_3$	286	430	459	144	14,6
60 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -20 $MoO_3$	292	391	441	99	16,95
50 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -30 $MoO_3$	280	369	387	89	5,72
40 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -40 $MoO_3$	261	350	364	89	4,77
30 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -50 $MoO_3$	252	328	333	76	1,51

**Tableau II-9:Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$ .**

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S(K)
80 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -10 $MoO_3$	259	382	411	123	13,77
70 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -20 $MoO_3$	260	410	458	150	27,69
60 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -30 $MoO_3$	260	403	445	143	23,1
50 $Sb_2O_3$ -20 $K_2O$ -30 $MoO_3$	266	397	460	131	31,02
40 $Sb_2O_3$ -20 $K_2O$ -40 $MoO_3$	245	344	379	99	14,14
30 $Sb_2O_3$ -20 $K_2O$ -50 $MoO_3$	236	317	342	81	8,58

Les tableaux II-10, II-11et II-12 rassemblent en fonction de la composition les températures caractéristiques et les valeurs de S calculées pour les systèmes  $Sb_2O_3-Li_2O-CdO$ ,  $Sb_2O_3-Na_2O- CdO$  et  $Sb_2O_3-K_2O- CdO$  respectivement.

**Tableau II-10: Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $Sb_2O_3-Li_2O-CdO$ .**

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S(K)
80 $Sb_2O_3$ -10 $Li_2O$ -10 $CdO$	277	371	387	94	5,43
70 $Sb_2O_3$ -10 $Li_2O$ -20 $CdO$	290	324	330	34	0,7
70 $Sb_2O_3$ -20 $Li_2O$ -10 $CdO$	281	386	403	105	6,35
60 $Sb_2O_3$ -20 $Li_2O$ -20 $CdO$	292	329	335	37	0,76

**Tableau II-11: Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $Sb_2O_3-Na_2O-CdO$ .**

Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S(K)
80 $Sb_2O_3$ -10 $Na_2O$ -10 $CdO$	277	324	329	47	0,85
70 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -10 $CdO$	283	362	379	79	4,75
60 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -20 $CdO$	294	354	362	60	1,63
50 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -30 $CdO$	299	362	372	63	2,1
40 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -40 $CdO$	314	396	408	82	3,13
60 $Sb_2O_3$ -30 $Na_2O$ -10 $CdO$	284	443	466	159	12,87
50 $Sb_2O_3$ -30 $Na_2O$ -20 $CdO$	292	450	471	158	11,36
40 $Sb_2O_3$ -30 $Na_2O$ -30 $CdO$	299	425	449	126	10,11
50 $Sb_2O_3$ -40 $Na_2O$ -10 $CdO$	289	432	457	143	12,37
40 $Sb_2O_3$ -50 $Na_2O$ -10 $CdO$	283	403	439	120	15,26

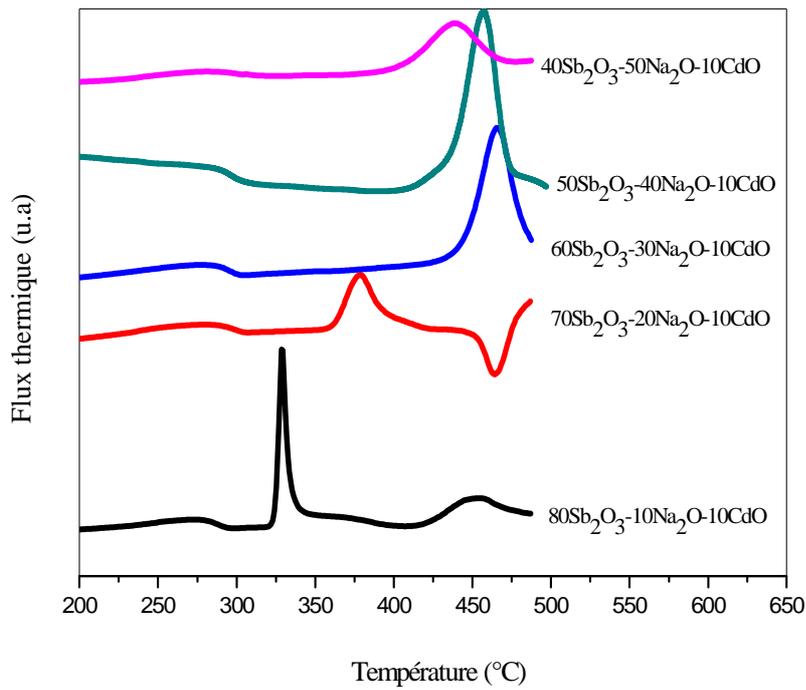


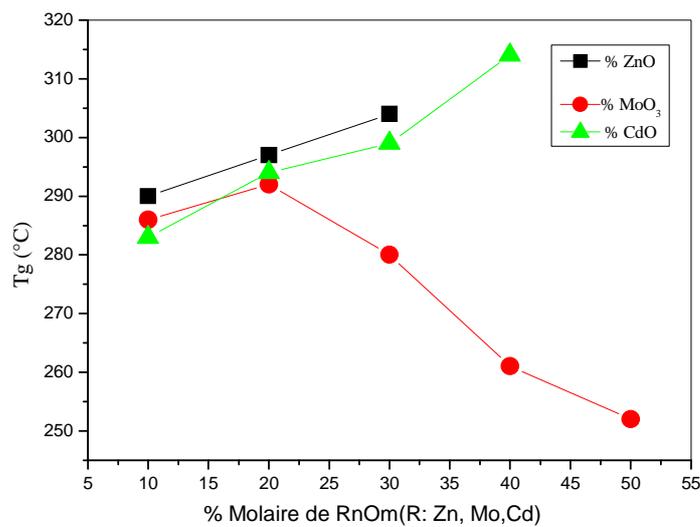
Figure II-14: Courbes de DSC du ternaire  $Sb_2O_3-Na_2O-CdO$ .

Tableau II-12: Températures caractéristiques pour différentes compositions vitreuses dans le système  $Sb_2O_3-K_2O-CdO$ .

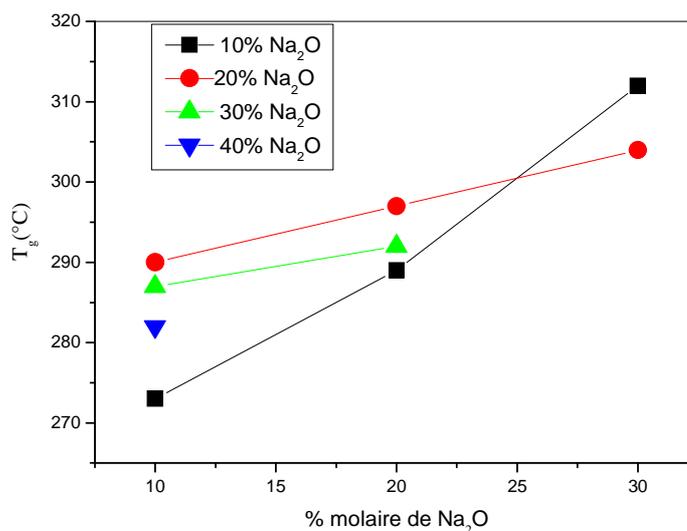
Composition vitreuse (en % molaire)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	S(K)
80 $Sb_2O_3$ -10 $K_2O$ -10CdO	271	319	326	48	1,24
70 $Sb_2O_3$ -20 $K_2O$ -10CdO	278	356	369	78	3,65
60 $Sb_2O_3$ -20 $K_2O$ -20CdO	285	358	368	73	2,56
50 $Sb_2O_3$ -20 $K_2O$ -30CdO	294	397	404	103	2,45
60 $Sb_2O_3$ -30 $K_2O$ -10CdO	269	-	-	-	-
50 $Sb_2O_3$ -30 $K_2O$ -20CdO	275	-	-	-	-
40 $Sb_2O_3$ -30 $K_2O$ -30CdO	277	-	-	-	-

A première vue de ces valeurs, on constate que les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$  sont très stables thermiquement, puisque les valeurs de  $T_x\text{-}T_g$  sont tous supérieures à 100. Cette observation explique la facilité d'obtention de ces verres lors de la synthèse : Les verres sont coulés sans trempe.

On constate aussi que les températures de transition vitreuses des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-ZnO}$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-CdO}$  (M: Li, Na, K) augmentent au fur et à mesure que le taux de ZnO et CdO augmente. Par contre les températures de transition vitreuse des verres de  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-MoO}_3$  (M: Li, Na) passe par un maximum. Les courbes de la figure II-15, illustre la variation de  $T_g$  des verres contenant 20 % mol de  $\text{Na}_2\text{O}$ . On remarque que  $T_g$  augmente presque linéairement pour ZnO et CdO, par contre pour  $\text{MoO}_3$  possèdent un maximum.



**Figure II-15 : Variation de la température de transition vitreuse  $T_g$  dans les systèmes  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-xR}_n\text{O}_m$  (ou R: Zn, Mo, Cd)**



**Figure II-16 : Température de transition vitreuse dans le système  $(100-x-y)Sb_2O_3-yNa_2O-xZnO$ .  $y=10, 20, 30, 40$ .**

On remarque que l'addition de ZnO a pour effet d'augmenter  $T_g$  et aussi les verres contenant 20% mol de  $Na_2O$  ont une  $T_g$  plus grande et très stables thermiquement. Les hautes valeurs de  $T_x-T_g$  sont observées pour une teneur de 20% (mol) d'alcalin dans le verre.

## II-7-Conclusion:

Plusieurs compositions de verres originaux ont été mises au point. Il s'agit notamment des verres à base de  $Sb_2O_3-M_2O-R_nO_m$  (avec M: Li, Na, K et R: Zn, Mo, Cd). Nous avons étudié les propriétés thermiques des verres correspondants.

Le premier résultat important que l'on peut tirer des mesures par la DSC, est que les systèmes  $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$  et  $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$  sont très stables thermiquement pour cela on peut les choisir dans le chapitre suivant afin d'étudier l'évolution des caractéristiques physiques une fois avec la concentration de ZnO et d'autre fois avec  $MoO_3$ .

Ces nouveaux verres peuvent en effet être très attractifs pour des études potentiels dans domaine des télécommunications.

**Bibliographie**

- [1] W. H. Zachariassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 3841 (1932).
- [2] A. Winter, *Verres Réfract.*, 36 (2), 353-356 (1982).
- [3] B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, P. Haggemuller, *Mat. Res. Bull.*, 19, 1317-1323 (1984).
- [4] M. Nalin, M. J. Poulain, M. A. Poulain, S. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non Cryst. Solids*, 284, 110-116 (2001).
- [5] G. Poirier, M. A. Poulain, M. J. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* 284 117-122 (2001)
- [6] B. V. Raghavaiah, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* 65 1153-1164 (2004)
- [7] M. T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. ymp.1* 339-342 (2009)
- [8] K. Nassau, D. L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.* 65. 486-491 (1982).
- [9] R. E. de Araujo, C. B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* 81 4694-4696 (2002).
- [10] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhoulfi, M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids*, 64(12), 2307 -2312(2003).
- [11] E. Kordes, *Z. Phys. Chem.*, B 43 .173-190 (1939).
- [12] W. A. Hedden et B. W. King, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39. 218 (1956).
- [13] A. M. Bishay et P. Askalani, VII Inter. Glaskongreß, Brusel (1965).
- [14] K. Nassau, D. L. Chadwick. *J. Am. Cer. Soc.*, 66, p.332 (1983).
- [15] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka. *Phys. Chem. Glasses*, 19, 2, P.28 (1978).
- [16] J. W. Donald et D. W. Mac Millan, *J. Mater. Sci.* ,13, p.2301 (1978)
- [17] J. P. Miller, C. A. Cody, *Spectrochem. Acta*, 38A, p.555 (1982).
- [18] C. A. Cody, L. DiCarlo and R. K. Darlington, *Inorg. Chem.* 18(6), 1572-1576 (1979).
- [19] J. K. Bednarik, J. A. Neely, *Glastechn. Ber.*, 6, p. 126 (1982).
- [20] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids* 88 .355-365 (1986).
- [21] M. M. Ahmed et D. Holland, *Glass Techn.*, 28 (1987) 141.
- [22] M. Poulain, XI Internat. Symposium on Non Oxide and New Optical Glasses, Sheffield, (1998).
- [23] M. P. Glénot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [24] M. Legouera, Thèse de l'université d'Annaba, (2004).
- [25] M. Nalin, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, M. Poulain, M. Poulain, and V. Brios. Proc. Int. Congr. Glass, Volume 2. Extended Abstracts, Edinburgh, Scotland, 1-6 July 2001.
- [26] S. E. Golunski and D. Jackson, *Appl. Catal.* 48 (1989), 123-135.

- [27] S.E. Golunski, T.G. Nevell and M.I. Pope, *Thermochim. Acta* 51 (1981), 153-168.
- [28] J. C. Sabaded, P. Armand, D. Cachau-herrailat, P. Baldeck, O. Doctot, A. Ibanez, E. Phillipot, *Journal of Solid State Chemistry* 132 (1997) 411.
- [29] Robin George Orman, Thèse de l'université de Warwick, (2005).
- [30] H. Scholze, "Le verre nature, structure et propriétés", Institut du Verre (Paris), (1974) page 119.
- [31] A. Hruby, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA [Differential Thermal Analysis]", *Czech. J. Phys.*, 22 (11), (1972) 1187-1193.
- [32] M. Saad, M. Poulain, *Mat. Sci. Forum* 19-20,11 (1987)
- [33] M. Poulain, *Nature.*, 293, 279 (1981)
- [34] Koster, Werner, Braumann, Franz. "The phase diag  $Sb_2O_3-Sb_2S_3$ ". *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 42, 269-271 (1951).
- [35] Thèse de Doctorat de M.T.Soltani. Université de Biskra 2005.
- [36] J. Fu et H. Yatsuda, *Phys. Chem. Glasses*, 36 N° 5 (1995) 211.

## *Chapitre III*

*Propriétés physique et optique des verres*

*dans les deux systèmes*

*$Sb_2O_3$ - $Na_2O$ -  $ZnO$*

*et*

*$Sb_2O_3$ - $Li_2O$ -  $MoO_3$*

**III-1-Introduction:**

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (*Heavy Metal Oxide Glasses*) sont attractifs de par leurs propriétés optiques spécifiques [1]. Il s'agit dans notre cas de verres à base d'oxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ), ils sont étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires. En effet,  $Sb_2O_3$  participe à la formation du réseau vitreux avec l'unité structurale  $SbO_3$  qui peut être considérée comme un tétraèdre à trois oxygènes et une paire d'électrons libres. La déformation de cette paire est considérée comme source de la susceptibilité optique non linéaire particulière de ces verres. On peut également citer le fait qu'ils présentent un indice de réfraction supérieur à deux et une transparence dans l'infra rouge jusqu'à 8 micromètres.

Nous avons étudiés en particulier les deux systèmes ternaires  $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$  et  $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ . Un large domaine de vitrification a été mis en évidence. Ces verres ont été synthétisés par la technique classique de fusion –coulée en creuset de silice et ce sous atmosphère ambiante.

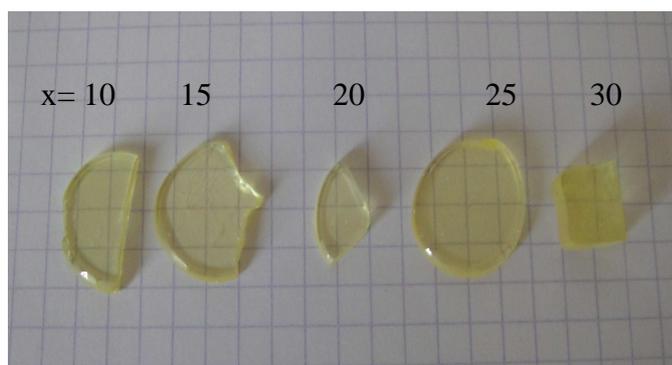
Deux séries d'échantillon vitreux ont été préparées suivant la formule générale :  $(80 - x)Sb_2O_3-20Na_2O- xZnO$  avec ( $x = 0, 5, 10, 15, 20$  et  $25$ ) et  $(80 - x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$  avec ( $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$  et  $40$ ). Les échantillons préparés seront soumis à des mesures physiques variées et d'envisager les potentiels réel de ces verres dans la technologie des télécommunications. D'abord une analyse chimique a permis de confirmer la concordance entre la concentration nominale et l'analysé. Nous présenterons l'ensemble des températures caractéristiques qui peuvent renseigner sur la stabilité des verres et aussi la masse volumique, le coefficient de dilatation, les modules élastiques, la microdureté Vickers et la viscosité. Des mesures de transmission optique dans les domaines, UV-visible et infrarouge ont également été effectuées afin de délimiter le domaine de transparence de ces échantillons vitreux.

**III-2-Résultats:**

Dans les deux séries de verres des systèmes  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$  et  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ , l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de molybdène (figure III-1) et l'oxyde d'antimoine est remplacé par l'oxyde de zinc (figure III-2) respectivement. SLM et SNZ sont les acronymes donnés aux verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$  et  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$  pour le quel le taux de substitution  $x$  est exprimé en pourcentage molaire (% mol.). La couleur des verres change graduellement du jaune clair au marron sombre avec l'augmentation de la quantité de  $MoO_3$ , par ailleurs les verres contenant  $ZnO$  conserve pratiquement la couleur jaune claire.



**Figure III-1: Photographie des échantillons du système SLM :  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$ .**



**Figure III-2: Photographie des échantillons du système SNZ :  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ .**

**III-3-Caractérisation:****III-3-1-Microanalyse chimique :**

La microanalyse chimique a été faite au C.M.E.B.A (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et Micro Analyse) de l'université de RENNES. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 fonctionnant sous 35 kV avec une résolution de 5 nm et qui peut être couplé à un microanalyseur x KEVEX série Delta. Vu la nature isolante des verres, leur observation est rendue possible en effectuant un dépôt de carbone leurs surfaces. Les mesures ont été réalisées sur 5 différents sites de l'échantillon. La microanalyse X nous a permis de vérifier et de comparer les compositions nominales à compositions élaborées et de vérifier que la composition nominale des verres élaborés est conservée après élaboration.

Le lithium se présente dans le verre comme étant  $Li_2O$ , qui est un élément léger, donc impossible de le détecter par l'EDS ce qui fait que seuls les cations (Sb, Mo, Zn, Na) ont été pris en considération. Comme, la teneur en oxygène est reliée à la stœchiométrie, donc elle pourra être déduite directement à partir des cations. Les résultats obtenus sont répertoriés dans les tableaux suivant :

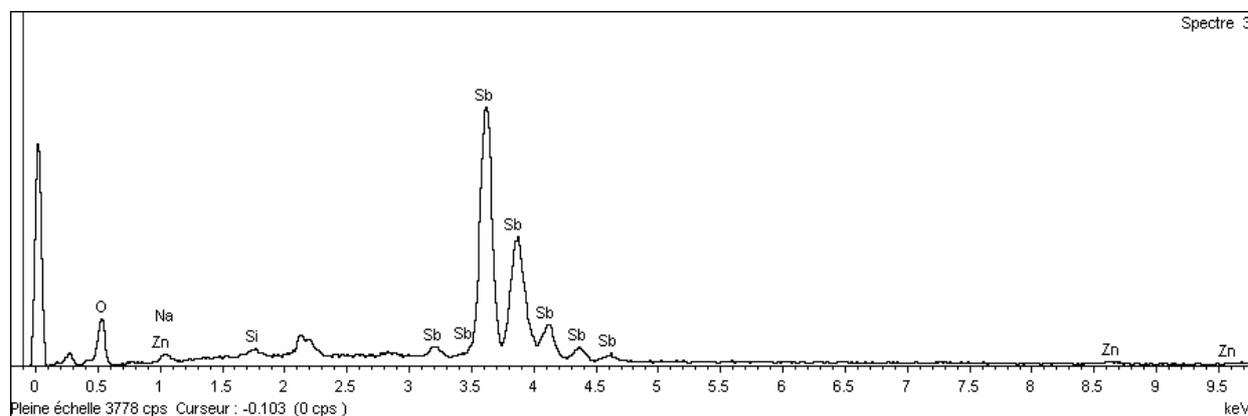
**Tableau III-1 : Compositions nominales et analysées des verres du système  $(90-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xZnO$  ( $x=0, 5, 10, 15$  et  $20$ ).**

échantillons	Composition nominale				Composition analysée			
	Sb	Na	Zn	Sb/Zn	Sb	Na	Zn	Sb/Zn
SNZ0	90	10	0	-	89,9	10,10	0	-
SNZ5	87,17	10,26	2,56	34,05	88,52	8,7	2,76	32,07
SNZ10	84,21	10,52	5,26	16,01	83,95	11,08	4,95	16,96
SNZ15	81,08	10,81	8,11	9,99	80,68	11,37	7,94	10,16
SNZ20	77,77	11,11	1,11	7	78,05	11,86	10,09	7,73

**Tableau III-2 : Compositions nominales et analysées des échantillons verres du système  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$  ( $x=10, 20, 30$  et  $40$ ).**

échantillons	Composition nominale				Composition analysée			
	Sb	Mo	Li	Sb/Mo	Sb	Mo	Li	Sb/Mo
SLM10	93,33	6,66	-	14,01	93,27	6,73	-	13,86
SLM20	85,71	14,28	-	6	85,67	14,33	-	5,98
SLM30	76,92	23,07	-	3,33	74,32	25,68	-	2,89
SLM40	66,66	33,33	-	2	64,48	35,52	-	1,82

Pour les deux séries de verre, l'analyse par EDS a révélé une très faible différence entre les compositions cationiques nominales et analysées. Ces résultats d'analyse indiquent que les pertes induites par l'évaporation, au cours de la fusion sont très limitées. Des traces de silicium sont observées (observé à 1.75 KeV dans le spectre du verre SNZ5 par exemple) dans tous les échantillons, et sont originaires des creusets de silice utilisés dans la synthèse des verres. Un exemple de spectre EDS est montré dans la figure III-3 du verre :  $75Sb_2O_3-20Na_2O-5ZnO$



**Figure III-3: Spectre EDS du verre SNZ :  $75Sb_2O_3-20Na_2O-5ZnO$**

### III-3-2-Températures caractéristiques:

#### a-Résultats expérimentaux:

Les températures caractéristiques : Température de transition vitreuse  $T_g$ , température de début de cristallisation  $T_x$ , température du sommet du pic de cristallisation  $T_p$  ont été mesurées par DSC. Les différentes études ont été faites en utilisant une vitesse de chauffe  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et la précision sur les températures caractéristiques de verre est estimée à  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

La température de transition vitreuse est une mesure de la température, à laquelle la viscosité du système atteint la valeur de  $10^{+13}$  poises. Sa valeur est corrélée à la rigidité du réseau [1] et dépend de son degré d'inter-connectivité. L'augmentation des valeurs de la température de transition vitreuse peut s'expliquer par une augmentation des énergies de liaison et une augmentation de la densité des liaisons.

Le but principal de l'analyse thermique est double : déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer les critères de stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

Les critères de stabilité thermique ( $T_x - T_g$ ) et S en ont été déduits pour les verres  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$ . Nous n'avons pas pu enregistrer les pics de cristallisation des verres du système  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-x\text{ZnO}$  au-delà de  $500^\circ\text{C}$  suite à la limite de la DSC utilisée pour les analyses thermiques. Les critères de stabilité n'ont pas pu être évalués justement à cause de l'absence du pic de cristallisation, du moins dans l'intervalle de température considéré. Les caractéristiques thermiques des verres sélectionnés des deux ternaires  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-x\text{ZnO}$  ( $x=0,5,10,15,20,25$ ) et  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$  ( $x=0,5,10,15,20,25,30,35,40$ ) sont rassemblées dans le tableau III-3 et III-4 respectivement avec leurs compositions en pourcentage molaire

**Tableau III-3: série  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-x\text{ZnO}$  ( $x=0,5,10,15,20,25$ ).**

Echantillon N°	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	N <sub>2</sub> O (mol %)	ZnO (mol%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> (°C)
SNZ0	80	20	0	284	-	-	-
SNZ5	75	20	5	286	485	-	199
SNZ10	70	20	10	290	-	-	-
SNZ15	65	20	15	293	-	-	-
SNZ20	60	20	20	297	-	-	-
SNZ25	55	20	25	304	459	-	153

Tableau III-4: série  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$  ( $x=0,5,10,15,20,25,30,35,40$ ).

Echantillon N°	$Sb_2O_3$ (mol %)	$Li_2O$ (mol %)	$MoO_3$ (mol%)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x-T_g$ (°C)	S
SLM0	80	20	0	273	385	415	112	12,31
SLM5	75	20	5	277	405	433	128	12,94
SLM10	70	20	10	281	409	436	128	12,30
SLM15	65	20	15	288	433	458	145	12,59
SLM20	60	20	20	289	442	466	153	12,71
SLM25	55	20	25	281	423	449	142	13,14
SLM30	50	20	30	274	403	447	129	20,72
SLM35	45	20	35	268	396	420	128	11,46
SLM40	40	20	40	259	378	397	119	8,73

Les figures III-4 et III-5 présentent les courbes d'analyse thermique DSC de ces échantillons, à partir des quelles on peut déterminer leurs températures caractéristiques.

Le critère de stabilité des verres est un paramètre important. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans avoir le risque de provoquer une recristallisation. On admet généralement qu'un verre peut être façonné commodément si l'intervalle de stabilité thermique défini par la relation  $(T_x - T_g)$  est supérieur à 100°C.

En ce qui concerne le système ternaire  $(80 - x)Sb_2O_3-20Na_2O- xZnO$ , On remarque l'absence du pic de cristallisation dans la gamme de températures pour laquelle ont été effectuées les enregistrements (200-500 °C) et suggèrent que les verres de ce système sont très résistants envers la dévitrification. La température de transition vitreuse augmente lorsque la concentration en ZnO augmente (voir la figure III-6-a). Par contre, pour les verres  $(80 - x)Sb_2O_3-20Li_2O- xMoO_3$  on n'observe pas de phénomènes de cristallisation dans la même gamme, et on aura une augmentation de  $T_g$  avec l'augmentation de la quantité de  $MoO_3$  jusqu'à 20% molaire, puis une diminution à de grande concentration de  $MoO_3$  comme on peut bien l'observer sur la figure III-6-b.

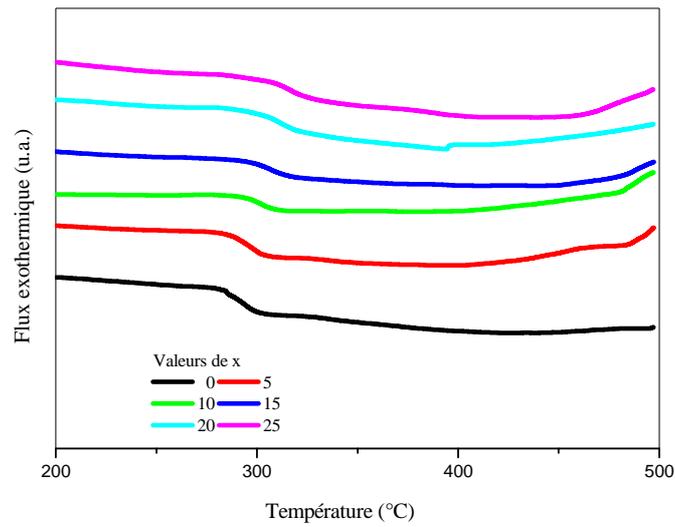


Figure III-4 : Courbes de DSC des verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ .

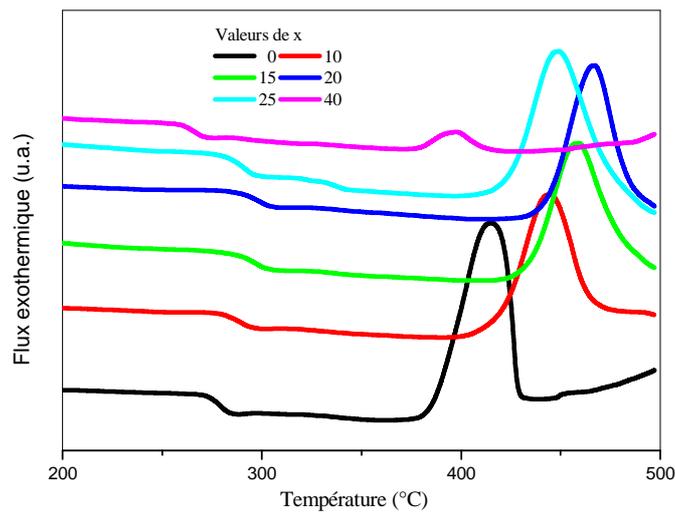
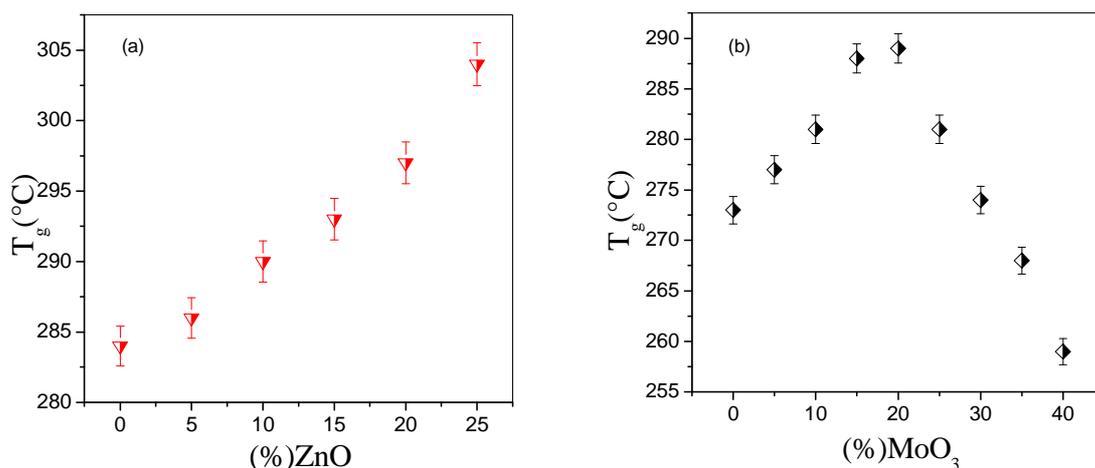


Figure III-5 : Courbes de DSC des verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$ .



**Figure III-6 : Evolution de la température de transition vitreuse avec la concentration molaire  $x$ . (a) : verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ .  
b): verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$ .**

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 [2].

On peut conclure, que les valeurs de  $T_g$  ont un rapport direct avec la force et la densité des liaisons. Les liaisons sont autant plus fortes et leur nombre est important, autant que la mobilité des atomes sera difficile, et par conséquent, la viscosité du verre en surfusion augmente ce qui fait accroître  $T_g$ . Une valeur élevée de la température de transition vitreuse correspond à une grande connectivité du réseau vitreux, comme c'est le cas dans le verre de silice qui possède de fortes liaisons Si-O et une  $T_g$  allant de 1100 à 1250°C. Mais, lorsque le réseau de la silice est modifié par des oxydes métalliques appelés « fondants », du fait qu'ils diminuent la température de fusion,  $T_g$  diminue suite à la formation de nouvelles liaisons moins fortes facilitant la mobilité des atomes ou groupes d'atomes sous l'effet de l'agitation thermique. C'est le cas des verres plats ou verres de silice sodocalcique dont la température de transition vitreuse se situe autour de 450°C.

**III-3-3-Masse volumique:****a-présentation:**

La masse volumique  $\rho$  des verres a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant, ici, de l'eau distillée. Cette méthode consiste à peser l'échantillon dans l'air ( $m_{air}$ ) puis dans le solvant ( $m_{eau}$ ) de masse volumique connue ( $\rho_{eau}$ ). La masse volumique du matériau est alors calculée comme suit :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad \text{III-1}$$

La balance utilisée pour ces mesures est une Metler Toledo XS64, permettant de mesurer les masses volumiques à  $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ .

La masse volumique d'un matériau quelconque est définie par sa masse par unité de volume. La dimension de cette grandeur est exprimée en  $\text{g/cm}^3$ .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{III-2}$$

$m$  : la masse exprimée en g

$V$  : le volume exprimé en  $\text{cm}^3$

$\rho$  : la densité ou masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )

Le volume molaire qui contient juste une mole d'ions du verre, a la dimension d'un volume et s'obtient par la relation suivante :

$$V_M = \frac{\overline{M}}{\rho} \quad \text{III-3}$$

$M$  : masse molaire du verre

**b-Résultats expérimentaux:**

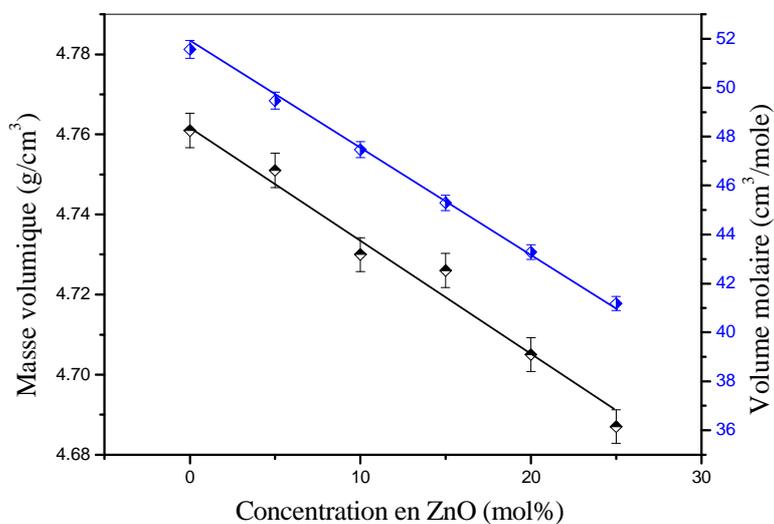
Les valeurs obtenues de la densité et du volume molaire du deux systèmes ternaires sont reportées sur les tableaux III-5 et III-6, respectivement. Les variations de la densité et du volume molaire suivant les concentrations en ZnO et MoO<sub>3</sub> sont reportées sur les figures III-7 et III-8 pour les systèmes vitreux (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-xZnO (x=0, 5, 10, 15, 20, 25 % molaire) et (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Li<sub>2</sub>O-xMoO<sub>3</sub> (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 % molaire), respectivement. On remarque sur les deux figures, que la densité et volume molaire des verres substitués décroît presque linéairement.

**Tableaux III-5: Densité et volumes molaires des verres (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-xZnO.**

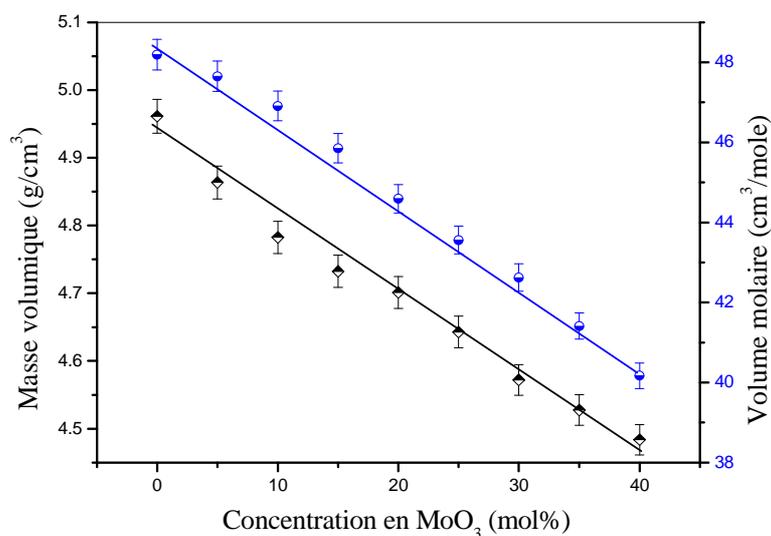
x	$d_{(80-x)\text{Sb}-20\text{Na}-x\text{Zn}}$	$V_m$
0	4,761	51,57
5	4,751	49,47
10	4,730	47,47
15	4,726	45,29
20	4,705	43,28
25	4,687	41,18

**Tableaux III-6: Densité et volumes molaires des verres (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20M<sub>2</sub>O-xMoO<sub>3</sub>**

x	$d_{(80-x)\text{Sb}-20\text{Li}-x\text{Mo}}$	$V_m$
0	4,9612	48,19
5	4,8635	47,65
10	4,7825	46,91
15	4,7323	45,85
20	4,7010	44,59
25	4,6428	43,56
30	4,5720	42,62
35	4,5275	41,41
40	4,4838	40,17



**Figure III-7: Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de ZnO dans les verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ .**



**Figure III-8 : Variations de la masse volumique et volume molaire en fonction de la concentration de MoO<sub>3</sub> dans les verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$ .**

La densité de  $Sb_2O_3$  vitreux estimée à  $5,05 \text{ g cm}^{-3}$  [3], est presque similaire à celle mesurée par Hasegawa et al ( $5,07 \text{ g cm}^{-3}$ ) [4]. La tendance générale est que l'incorporation de ZnO ou MoO<sub>3</sub> provoque la diminution de la masse volumique du verre. Puisque les atomes de Zn et Mo ont des rayons ioniques inférieurs à celui d'antimoine dans l'ordre ( $R_{Mo} (0.5 \text{ \AA}) < R_{Zn}$

( $0.74 \text{ \AA}$ ) $\sim R_{Sb}$ ( $0.74 \text{ \AA}$ ). De ce fait, la densité des verres contenant  $MoO_3$  est la plus basse, tandis que les verres contenant l'oxyde de zinc diminuent légèrement la densité du verre.

En effet, la masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes [5]. Par conséquent, elle dépend de deux phénomènes en compétition, la masse atomique de chacun de ces constituants et le volume occupé par ces mêmes constituants. On ne peut évoquer le volume, en particulier dans les matériaux vitreux, sans tenir compte de l'augmentation de celui-ci liée au désordre ou à la structure vitreuse et que l'on désigne ordinairement par le volume libre excédentaire. Ce dernier est mis au compte du désordre inhérent à l'état liquide et à l'absence de périodicité dans le réseau vitreux. Le volume libre excédentaire correspond à l'existence d'un certain nombre de lacunes (ou de vides), engendrée par des défauts dans l'empilement atomique. Le nombre de lacunes dans un liquide dépend de sa température. Le verre étant considéré comme un liquide figé, possède le nombre de lacunes qui est celui du liquide à sa température fictive.

La densité constitue également un indice du volume libre excédentaire présent dans la structure vitreuse. Une structure hautement lacunaire telle que le verre de silice qui se caractérise par un faible taux de remplissage spatial ( $\sim 50\%$  vide), possède une faible densité ( $2,2 \text{ g cm}^{-3}$ ). Par exemple, dans le verre de silice, l'addition d'oxydes alcalins engendre une augmentation de la densité du verre liée au remplissage progressif des sites vacants du réseau de la silice par les ions alcalins [6].

### III-3-4-Coefficient de dilatation thermique (TMA):

#### a-Présentation:

Lorsque la température d'un matériau augmente l'agitation thermique des atomes augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration de ces atomes. Ainsi, deux atomes liés l'un à l'autre voient leur distance croître et lorsque la température augmente, on observe, à l'échelle macroscopique, une dilatation du matériau.

On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation cubique ou encore par le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$ . C'est à ce dernier que nous nous intéressons. Il est défini comme suit:

$$\alpha = \frac{(l - l_0)}{l_0 \Delta T} \quad \text{III-4}$$

Avec

$l$  : longueur de l'échantillon à la température  $T$ .

$l_0$  : longueur de l'échantillon à l'ambiante.

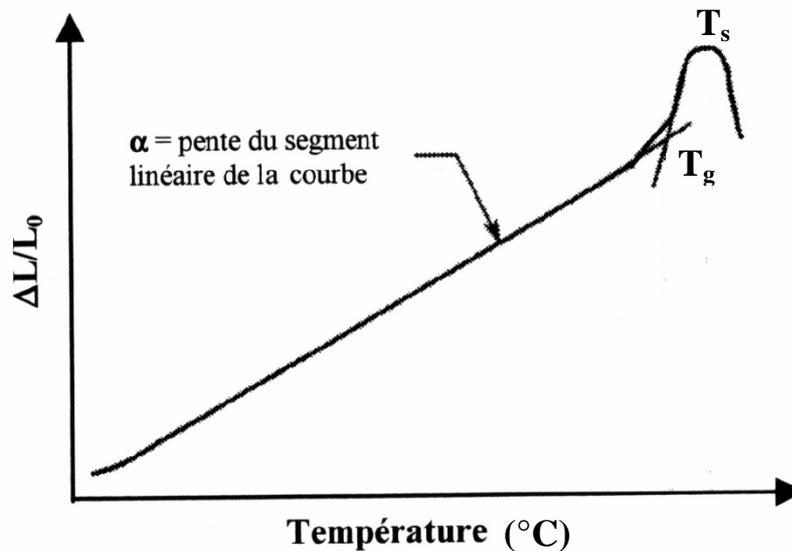
$\Delta T$ : différence de température entre  $T$  et l'ambiante.

La connaissance de ce paramètre physique est primordiale car il permet de déterminer d'une part la résistance du verre aux chocs thermiques ( Plus un matériau possède un faible coefficient de dilatation thermique et plus sa résistance aux chocs thermique sera importante), d'autre part il influe sur la valeur du coefficient  $dn/dT$  qui mesure la variation de l'indice de réfraction avec la température; ce qui constitue un critère de sélection des verres destinés à l'étude de la diffusion ou à la fabrication des fibres optiques. Enfin, un mauvais ajustement du coefficient de dilatation des verres constituant les fibres optiques sera à l'origine des contraintes à l'interface cœur-gaine, ce phénomène qui en conditionne la tenue mécanique peut induire des pertes optiques supplémentaires.

#### **b-principe:**

Le coefficient de dilatation thermique est mesuré avec un dilatomètre TMA2940 (TA Instruments). Nous avons apporté un soin particulier à la préparation des échantillons, leurs faces doivent être parfaitement parallèles et polies car elles sont en contact avec la canne de quartz et le support permettant de mesurer l'élongation. L'échantillon est placé sur une plateforme et son épaisseur initiale ( $L_0$ ) est mesurée à l'aide d'une sonde (en silice). La loi de chauffe régissant la montée en température de l'échantillon est de  $2^\circ\text{C}/\text{mn}$  et sous une faible charge appliquée d'une force de 0,1N. Le chauffage est effectué sous atmosphère inerte d'argon (Ar) entre la température ambiante jusqu'à  $T$  égale à  $T_g - 10^\circ\text{C}$ . Pendant le chauffage, on suit le déplacement de la sonde qui reste en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce déplacement correspond à l'allongement de l'échantillon sous influence de la montée en température. Les résultats sont exprimés tel que le coefficient de dilatation thermique représente la pente moyennée de la section linéaire de la courbe enregistrée correspondant à la variation de l'élongation  $(L - L_0) / L_0$  en fonction de la température.

La figure La figure III-9 montre l'allure typique de l'élongation d'un verre en fonction de la température. On remarque que l'élongation ne suit pas une parfaite loi linéaire en fonction de  $T$  [7], c'est pourquoi le coefficient  $\alpha$  est toujours mesurés dans un intervalle de température bien déterminé.



**Figure-III-9:** Courbe dilatométrique d'un matériau vitreux avec ses températures caractéristiques

$T_g$  : température de transition vitreuse dilatométrique

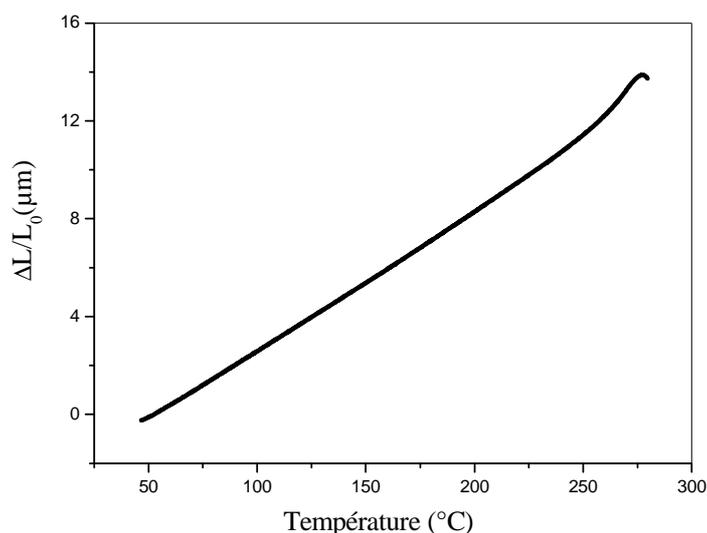
$T_s$  : température de ramollissement dilatométrique

### c-Résultats expérimentaux:

Le coefficient de dilatation  $\alpha$  est alors calculé dans l'intervalle 100-250°C, comme le montre la courbe obtenue pour le verre  $45Sb_2O_3-20Li_2O-35MoO_3$ , figure III-10, pour lequel une valeur de  $\alpha = 20,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  a été mesurée. La courbe qui permet de comparer l'influence de ZnO sur le paramètre étudié est présentée sur la figure III-11. Les résultats obtenus concernant les températures de transition vitreuse et les coefficients linéaires de dilatation thermique concordent, dans la mesure où il existe une corrélation empirique entre la température de transition vitreuse  $T_g$  et le coefficient linéaire de dilatation thermique  $\alpha$ , et qui stipule que le produit  $\alpha T_g^2$  est à peu près constant tel qu'il est rapportée par Van Uitert [8] (se reporter au tableau III-7). Les matériaux qui possèdent un faible coefficient de dilatation thermique et une température de transition vitreuse élevée, ont une bonne résistance aux variations de température et peuvent subir des chocs thermiques importants sans détérioration de leurs propriétés intrinsèques.

**Tableau III-7: Coefficients de dilatation thermique des verres étudiés.**

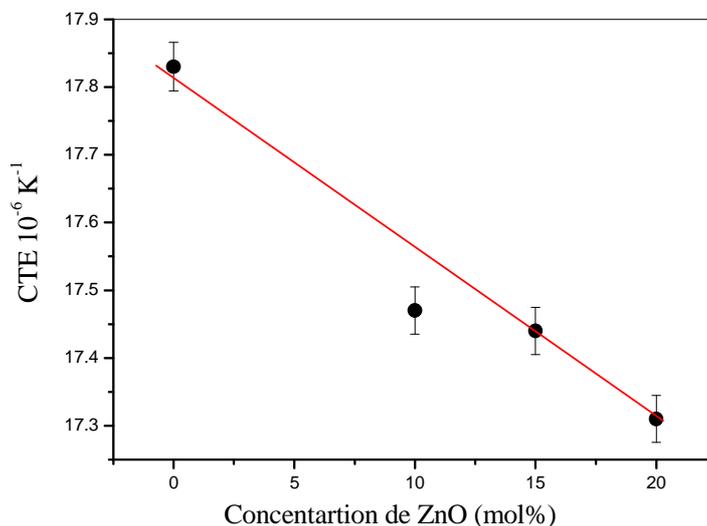
Composition du verre	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha \times T_g^2$ (K)
80Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O	17,5	0,52
75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-5MoO <sub>3</sub>	17,04	0,51
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-10MoO <sub>3</sub>	16,9	0,52
65Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-15MoO <sub>3</sub>	16,7	0,52
60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-20MoO <sub>3</sub>	15,4	0,49
55Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-25MoO <sub>3</sub>	15,6	0,48
50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-30MoO <sub>3</sub>	17,8	0,53
45Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-35MoO <sub>3</sub>	20,6	0,60
40Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-40MoO <sub>3</sub>	19,9	0,56

**Figure III-10 : Courbe TMA du verre du 45Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Li<sub>2</sub>O-35MoO<sub>3</sub>.**

Après lecture des résultats obtenus, on remarque que l'incorporation d'oxyde de Zinc s'accompagne d'une augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  dilatométrique et d'une diminution du coefficient linéaire de dilatation thermique  $\alpha$  pour les échantillons vitreux étudiés. Dans la série contenant du molybdène, on remarque que le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  diminue pour les concentrations  $5 < x < 20$ , puis il croît pour une concentration  $x > 20$ .

Les verres d'antimoine possèdent des valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire se situant globalement dans l'intervalle  $15\text{-}20,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ces valeurs sont supérieures

aux valeurs du coefficient de dilatation linéaire du verre de silice pure et sont également supérieures aux valeurs du coefficient de dilatation de certains verres d'oxydes tels que les verres à base de GeO<sub>2</sub> ( $\alpha = 7,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), les verres borate ( $\alpha = 14,410^{-6} K^{-1}$ ) ou encore les verres à base de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\alpha = 13,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ).



**Figure III-11 : Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la concentration molaire de ZnO.**

D'un autre côté, Pour les verres de MoO<sub>3</sub>, l'augmentation du coefficient de dilatation thermique pour  $x > 20$  est reliée également à une diminution des forces de liaison, mais sa valeur dépend aussi du taux d'occupation spatial. Plus la structure possède un faible taux d'occupation spatiale qui permet le déplacement de particules dans les lacunes [8], autant que le coefficient de dilatation est faible.

En effet, certains auteurs [7] se basent sur un critère développé pour les systèmes ioniques reposant sur le pouvoir polarisant ou le champ de force cationique pour expliquer les variations de  $\alpha$ . Lorsque le champ de force augmente, les liaisons ioniques sont plus fortes et le coefficient de dilatation diminue.

Par ailleurs, si l'on tient compte du coefficient de dilatation, les verres peuvent être classés en verres durs ( $\alpha < 6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) et en verres tendres ( $\alpha > 6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) [9]. Les résultats obtenus montrent que les verres d'antimoine sont des verres tendres, peu rigides, avec une inter-connectivité réduite et des énergies de liaisons relativement faibles.

Dans la pratique, la dilatation thermique est une caractéristique très importante notamment dans la liaison par soudure. Il est indispensable que les coefficients de dilatation des deux matériaux à souder soient voisins dans un large intervalle de température.

### III-3-5-Micro dureté Vickers:

#### a-présentation:

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui, c'est-à-dire sa résistance à la déformation. Cette notion intuitive de la dureté est bien connue mais sa transformation en une grandeur mesurable est plus délicate. D'une manière générale, la dureté d'un matériau se définit comme la pression qu'exerce une charge sur la surface du matériau et se mesure par le rapport de cette charge sur l'aire de contact formée entre l'indenteur et la surface indentée du matériau.

Dans notre cas, la dureté des verres a été évaluée par la méthode Vickers [10]. La dureté Vickers notée  $H_v$  dite Microdureté s'est imposée dans la détermination de la dureté des verres pour sa simplicité d'exécution et la rapidité d'acquisition des résultats. Cette méthode comporte l'application sur une surface polie et plane une charge constante à l'aide d'un pénétrateur (indenteur) qui consiste en une pointe en diamant sous forme pyramidale à base carré avec un angle au sommet de  $136^\circ$ . Le pénétrateur exerce une pression perpendiculairement à la surface de l'échantillon durant un temps  $t$  (temps de charge) sous l'action de la charge  $P$  en imprimant sur cette surface une empreinte qui demeure après décharge. Les dimensions de l'empreinte caractérisées par les diagonales  $d_1$  et  $d_2$  permettent de déterminer la valeur de la dureté (voir figure III-12 a). Il faut impérativement mesurer les diagonales immédiatement après décharge car l'empreinte devient plus petite avec le temps, même à température ambiante. Ce phénomène est appelé déformation résiduelle [10].

#### b-Principe:

L'appareil utilisé est un microduromètre Matsuzawa MXT 70 à lecture directe. Les essais de micro dureté ont été réalisés sous très faible charge ( $m = 100g$ ) pour une durée  $t = 10$  s. Les dimensions de l'empreinte ainsi que celles des fissures obtenues après mise en charge sont mesurées à l'aide du microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet une étude sur une zone localisée de la surface. Une dizaine de mesures sont réalisées pour chaque échantillon, en moyennant les valeurs obtenues. Pour accéder à la dureté Vickers, il faut mesurer la longueur  $d$  de la diagonale de la base carrée de l'empreinte. En pratique, la

valeur moyenne des longueurs  $d_1$  et  $d_2$  des deux diagonales (figure III-12 b) est mesurée et permet à l'appareil de calculer directement la dureté selon l'équation III-5:

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{2P \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad \text{III-5}$$

Où

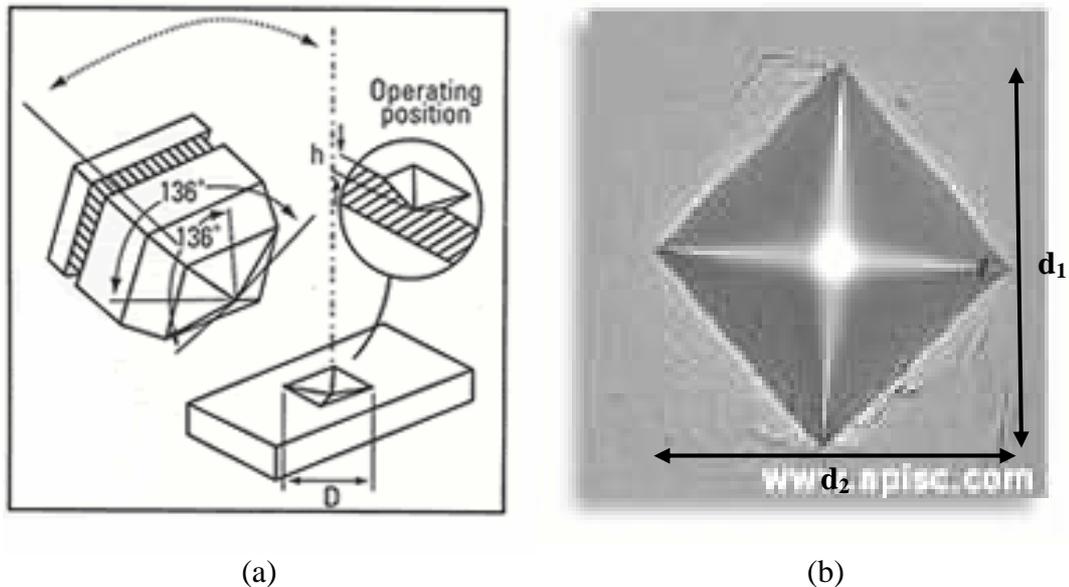
P : charge d'indentation (N)

S : surface de l'empreinte ( $\text{mm}^2$ )

d: valeur moyenne arithmétique des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (mm) de la diagonale de l'empreinte

$\theta$ : valeur de l'angle au sommet du diamant ( $136^\circ$ )

$H_v$ : dureté Vickers est exprimée en  $\text{kg/mm}^2$ .

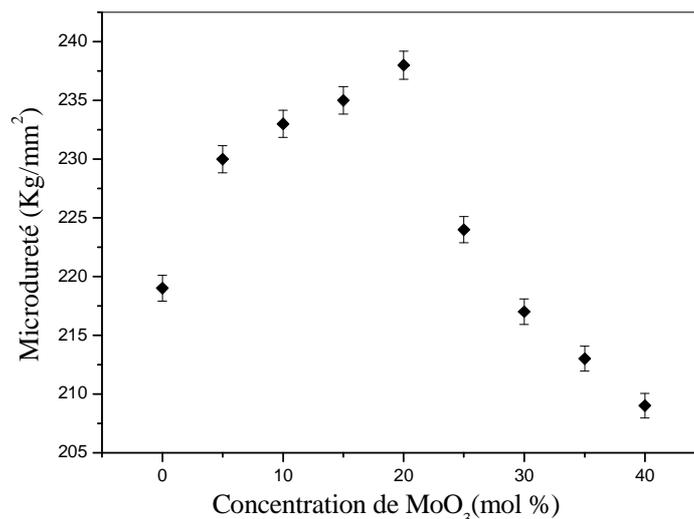


**Figure III-12: (a) Schéma de l'indenteur pyramidal à base carrée Vickers. (b) exemple d'une empreinte Vickers montrant la surface carrée projetée à la surface du matériaux.**

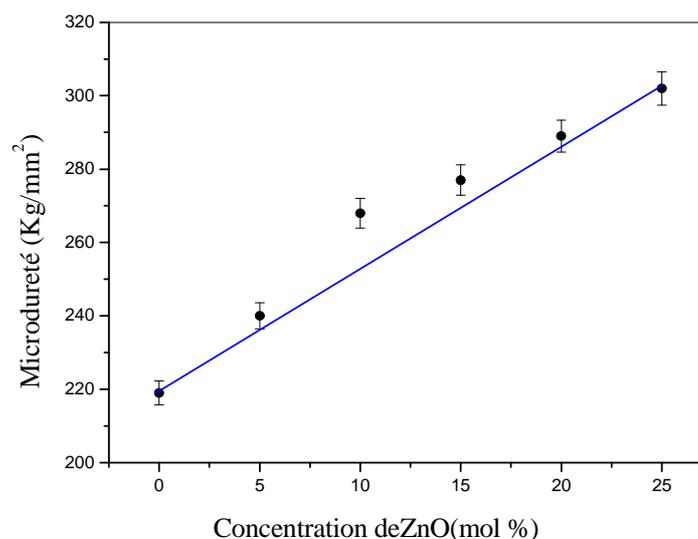
Plusieurs facteurs (surface mal polie, humidité, température du milieu) peuvent affecter les mesures. A titre d'exemple, un verre sodocalcique possède une dureté Vickers d'environ  $550 \text{ Kg/mm}^2$  alors que pour les verres de tellure d'environ  $286 \text{ Kg/mm}^2$ , les verres de phosphate est égal  $302 \text{ Kg/mm}^2$  et les verres de chalcogénures,  $H_v$  est de l'ordre de 130 à  $200 \text{ Kg/mm}^2$ .

**c-Résultats expérimentaux:**

La variation de la dureté Vickers suivant la concentration en  $MoO_3$  est représentée sur la figure III-13. La valeur de  $H_v^{100}$  croît d'abord avec l'élévation de la quantité de  $MoO_3$ , atteignant une valeur maximale à 20% molaire, puis diminue pour une concentration  $x > 20$ . L'augmentation de  $H_v$  révèle un matériau plus dur.



**Figure III-13: Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration molaire de  $MoO_3$  des verres dans le système  $(80-x)\% Sb_2O_3 - 20\% Li_2O - x\% MoO_3$ .**



**Figure III-14 : Evolution de la micro dureté Vickers en fonction de la concentration de  $ZnO$  des verres dans le système  $(80-x)\% Sb_2O_3 - 20\% Na_2O - x\% ZnO$ .**

La figure III-14 montre une augmentation linéaire de Hv en fonction de ZnO. Cette évolution peut être attribuée à une augmentation de la rigidité du réseau, cet effet est cohérent avec la réticulation du réseau et l'accroissement des forces de liaisons au sein de la matrice vitreuse. Donc l'oxyde ZnO joué un rôle de renforcement de la structure vitreuse des verres d'antimoine.

La dureté de n'importe quel matériau est le résultat d'un processus complexe de déformation durant l'indentation, dont la nature est encore plus énigmatique dans le cas des verres en raison de notre connaissance limitée de la structure du verre. Au chargement, le verre subit une contrainte de compression hydrostatique et une contrainte de cisaillement [11]. Au stade initial, l'indenteur crée une zone de déformation irréversible autour du point de contact. Cette zone qu'on peut appeler zone « élastoplastique » croît avec la charge. A la décharge, la matière effectue un retour élastique plus ou moins important qui conduit à une relaxation des contraintes. Le surplus d'énergie est évacué par la formation d'un système de fissuration. En résumé, le retour élastique n'est pas total et la déformation s'installe sous forme d'une empreinte rémanente, on parle alors de déformation plastique ou permanente. La force de liaison d'un composé donné détermine comme le rapport de la déformation recouvrable et irréversible; une force de liaison élevée provoque un grand module élastique. En général, la variation de la dureté suivant la composition se fait en parallèle avec la variation du module élastique.

Pour les verres, la microdureté est très sensible à la propriété de liaison [12]. Yamane et Mackenzi [13] ont estimé le nombre de microdureté par la relation suivante :

$$VHN = \sqrt{\alpha\beta G} \quad \text{III-6}$$

Ou

C : est une constante.

$\alpha$  : facteur de résistance de la liaison.

$\beta$  : le module volumique.

G : le module de cisaillement.

La diminution du nombre de microdureté avec la diminution du module élastique est prédite par la relation (III-6) et observée pour nombreux verres [14,15]. La microdureté est aussi reliée au point de ramollissement dilatométrique [15]. Il a été constaté que la microdureté des verres diminue systématiquement avec la diminution de la température de

ramollissement [16]. Et comme ce dernier point est étroitement relié à la température de transition vitreuse, donc, l'évolution de la microdureté est un comportement similaire à celui de la température de transition vitreuse.

### III-3-6-Modules élastiques:

#### a-Présentation:

Quand un corps solide est soumis à l'action de forces extérieures, des contraintes s'établissent, par réaction, à l'intérieur de ce corps. Aux contraintes  $\sigma$  sont associées des déformations  $\varepsilon$ . Si la déformation disparaît après suppression de cette contrainte, on parle alors de déformation élastique, c'est-à-dire complètement réversible. Le corps solide est appelé élastique ou fragile et son comportement mécanique suit la loi de Hooke [10].

Ainsi pour une contrainte de traction, cette proportionnalité, dont la valeur dépend de l'intensité des liaisons atomique, est le module d'Young (E) [17] égal:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{III-7}$$

Par ailleurs, les contraintes de cisaillement et de pression isotrope (figure III-15), on peut définir d'autres modules élastiques, à savoir, le module de cisaillement (G) et le module compression (K).

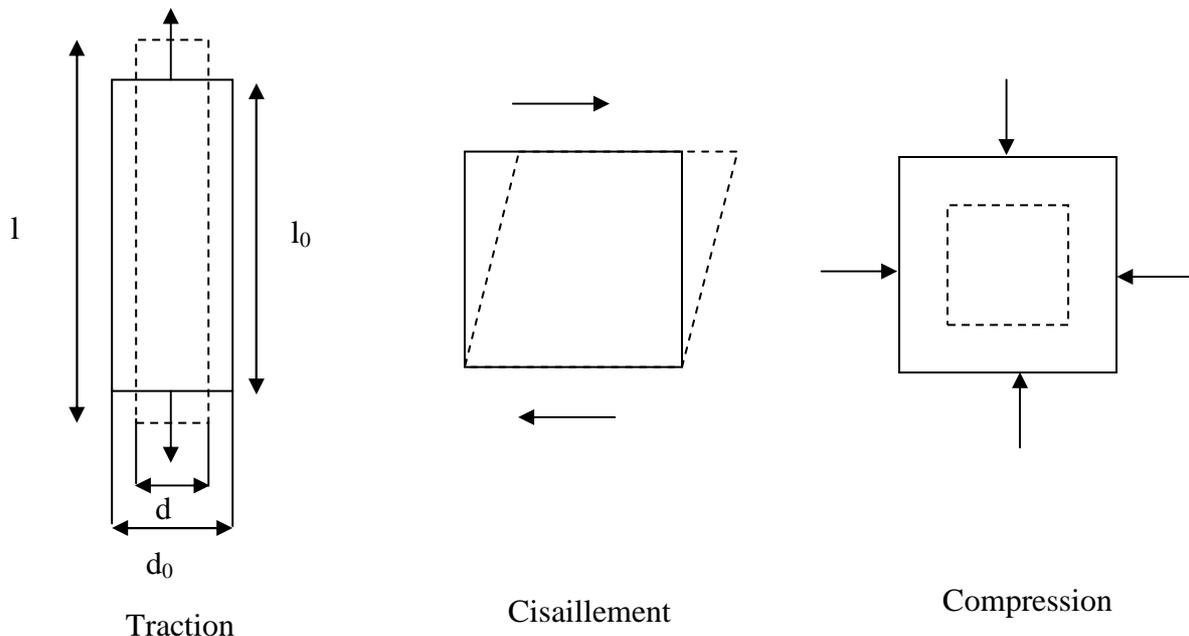


Figure III-15: Définition des modules élastiques.

Lors de l'application de la contrainte, il se produit dans la direction perpendiculaire à l'allongement une contraction transversale. Le rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement relatif correspond à un facteur appelé coefficient de Poisson  $\nu$ .

Tous les modules élastiques peuvent être reliés deux à deux par les relations suivantes :

$$E = 2(1 + \nu)G \quad \text{III-8}$$

$$E = 3(1 - 2\nu)K \quad \text{III-9}$$

### b-Principe:

La détermination de ces modules à partir d'essais mécaniques (traction, compression...) est particulièrement compliquée à mettre en œuvre. Une méthode, non destructive et plus simple est basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale  $V_L$  et transversale  $V_T$  d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques de fréquence situées entre 10KHz et quelques centaines de Mhz. Dans nos mesures, les transducteurs utilisés ont une fréquence de 10MHz.

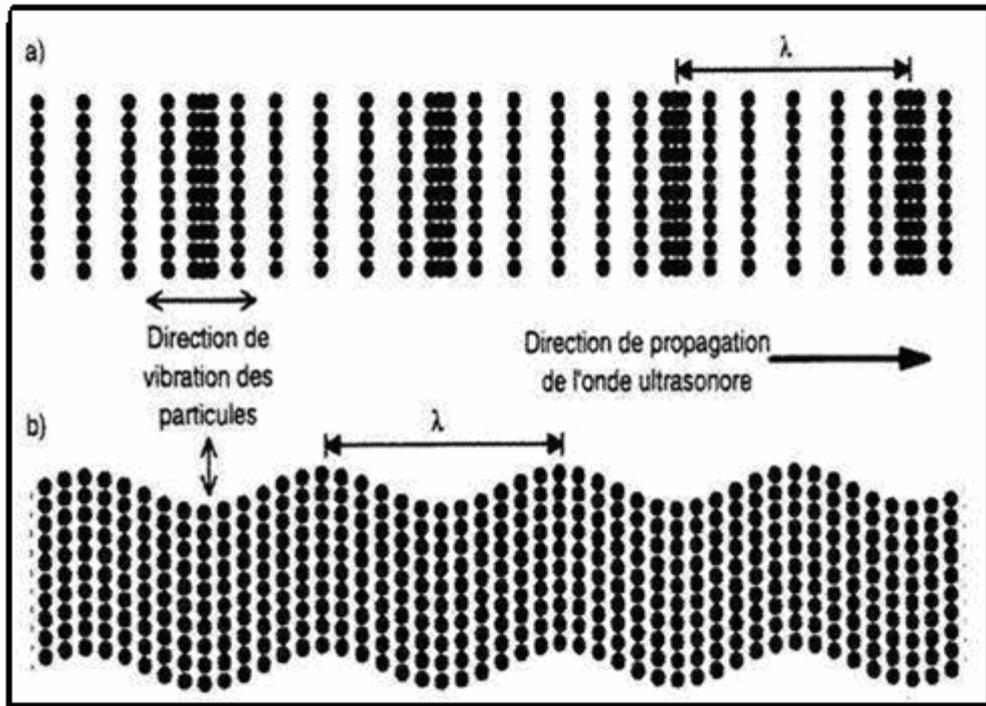
Tout matériau peut être schématisé par un réseau de masses élémentaires (atomes) reliées les unes aux autres par des ressorts (forces interatomiques). Si les liaisons sont rigides, le mouvement de l'onde sera transmis d'une manière instantanée et l'ensemble des atomes se déplacera en phase. La présence de liaisons élastiques entraîne un décalage temporel qui augmente avec la distance et fait apparaître une vitesse de propagation de l'onde directement liée à la rigidité des liaisons interatomiques [18].

Dans les milieux homogènes infinis (la longueur d'onde est faible par rapport aux dimensions latérales du milieu) et isotropes, deux types d'ondes peuvent se propager avec des vitesses différentes :

- Les ondes longitudinales (ondes de traction-compression) à un déplacement des particules élémentaires du matériau parallèlement à la direction de propagation de l'onde (figure III-16-a).
- Les ondes transversales (ondes de cisaillement) qui correspondent à un déplacement des particules élémentaires constitutives du milieu dans une direction perpendiculaire à celle de la propagation de l'onde (figure III-16-b)

Les mesures des modules élastiques ont été réalisées par réflexion [19] grâce à des transducteurs piézoélectriques (émetteurs et récepteurs). Cette méthode porte le nom de Pulse-

Eccho. Par l'intermédiaire d'un gel, le transducteur soumet une impulsion mécanique d'excitation au matériau. La réponse de ce dernier se visualise sur un oscilloscope par une série d'échos d'amplitudes décroissantes correspondant aux réflexions successives de l'onde sonore sur la face de l'échantillon opposée à celle en contact avec le transducteur (figure III-17).



*Figure III-16: Les différents types de propagation d'une onde dans un milieu homogène et infini*

*a- ondes longitudinales*

*b- ondes transversales*

Grâce à la période  $\tau$ , correspondant au temps mis par l'onde pour faire un aller-retour entre deux échos successifs, et à l'épaisseur de l'échantillon ( $e$ ), la vitesse de propagation de l'onde est calculée à partir de la relation suivante:

$$V = \frac{2e}{\tau} \quad \text{III-10}$$

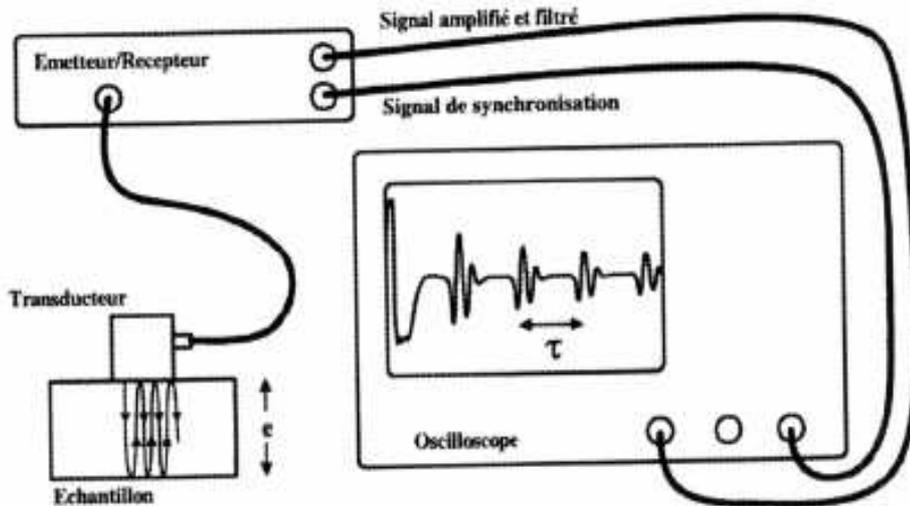


Figure III-17: Technique ultrasonore par réflexion.

### c-Calculs des modules élastiques:

Ainsi, grâce à deux transducteurs différents, les valeurs des vitesses de propagations des ondes longitudinales et transversales sont obtenues et permettent de déterminer les modules élastiques:

Si la contrainte est une traction simple uniaxiale, la déformation se produit sous forme d'un allongement caractérisé par le module d'élasticité ou d'allongement appelé module de Young E.

$$E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad \text{III-11}$$

Le coefficient de Poisson exprime le rapport entre la déformation longitudinal et déformation transversale. Il caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Il est calculé à partir de la relation :

$$\nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad \text{III-12}$$

Dans le cas d'une sollicitation hydrostatique (pression exercée sur toutes les faces), on utilise le module de compression K « Bulk modulus »:

$$K = \frac{\rho}{3} (3V_L^2 - 4V_T^2) \quad \text{III-13}$$

Le module de cisaillement (Shear modulus) exprime la déformation transversale subite par l'application d'une contrainte:

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{III-14}$$

Le module longitudinal qui exprime l'allongement de l'échantillon sous l'effet de la contrainte appliquée est calculé à partir de la relation :

$$L = \rho V_L^2 \quad \text{III-15}$$

Avec  $\rho$  représentant la densité du matériau.

#### **d-Résultats expérimentaux:**

Les valeurs des vitesses de propagation longitudinales, transversales, du module de Young E, du module de cisaillement G, du module de compression K, module longitudinal L et de coefficient de poisson  $\nu$  des verres des systèmes Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Na<sub>2</sub>O-ZnO et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Li<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>, sont regroupés dans les tableaux III-8 et III-9.

**Tableau III-8 : Modules élastiques des verres du système Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Na<sub>2</sub>O -ZnO.**

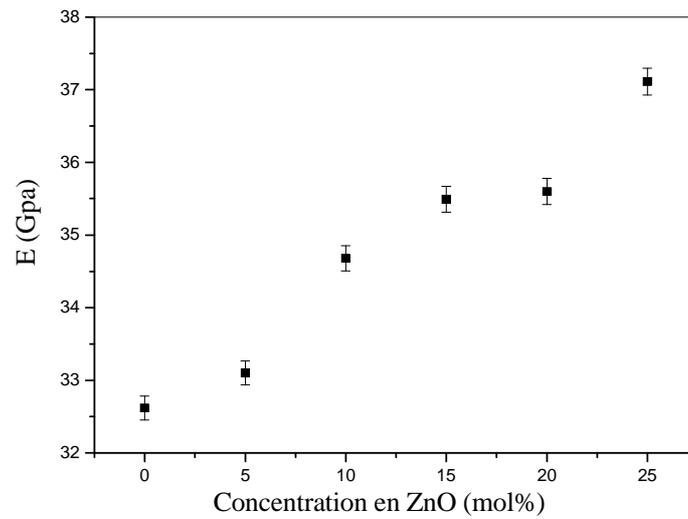
Composition (% mol)	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	V <sub>L</sub> (m/s)	V <sub>T</sub> (m/s)	L (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	$\nu$
80Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Na <sub>2</sub> O	4761	2928	1642	40,81	32,62	12,84	23,70	0,270
75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Na <sub>2</sub> O-5ZnO	4751	2899	1667	39,94	33,10	13,21	22,33	0,253
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Na <sub>2</sub> O-10ZnO	4730	2977	1710	41,93	34,68	13,83	23,49	0,254
65Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Na <sub>2</sub> O-15ZnO	4726	3006	1732	42,71	35,49	14,17	23,81	0,251
60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Na <sub>2</sub> O-20ZnO	4705	3067	1727	44,26	35,60	14,04	25,54	0,267
55Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Na <sub>2</sub> O-25ZnO	4687	3171	1761	47,14	37,11	14,53	27,77	0,277

Tableau III-9 : Modules élastiques des verres du système  $Sb_2O_3 - Li_2O-MoO_3$ .

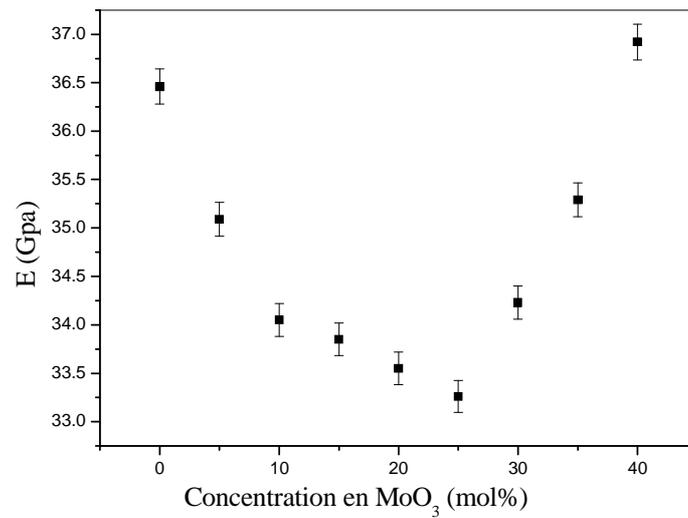
Composition (% mol)	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$V_L$ (m/s)	$V_T$ (m/s)	L (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	$\nu$
80Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O	4961	3051	1697	46,17	36,46	14,28	27,13	0,276
75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-5MoO <sub>3</sub>	4863	3001	1686	43,79	35,09	13,82	25,36	0,269
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-10MoO <sub>3</sub>	4782	2934	1685	41,16	34,05	13,57	23,06	0,254
65Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-15MoO <sub>3</sub>	4732	2986	1679	42,19	33,85	13,34	24,40	0,268
60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-20MoO <sub>3</sub>	4701	2934	1688	40,46	33,55	13,39	22,61	0,253
55Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-25MoO <sub>3</sub>	4643	2923	1695	39,67	33,26	13,34	21,88	0,246
50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-30MoO <sub>3</sub>	4572	3058	1717	42,75	34,23	13,48	24,78	0,269
45Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-35MoO <sub>3</sub>	4527	3115	1753	43,92	35,29	13,91	25,37	0,268
40Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20Li <sub>2</sub> O-40MoO <sub>3</sub>	4484	3241	1794	47,10	36,92	14,43	27,85	0,279

Pour les verres  $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ , si on prend l'évolution du module de Young comme exemple, on observe un comportement similaire à d'autres propriétés physiques précédentes comme la micro dureté, la  $T_g$ , (figure III-18). Par contre pour  $Sb_2O_3- Li_2O-MoO_3$  on observe un comportement différent, on aura une diminution de ce dernier avec l'augmentation de la quantité de  $MoO_3$  jusqu'à 25% molaire, puis une élévation à de grande concentration de  $MoO_3$  comme on peut bien l'observer sur la figure III-19. L'explication de cette anomalie s'avère délicate, mais on peut l'interpréter en relation avec le changement structurale.

D'après les résultats collectés dans les tableaux III-8 et 9, on voit que les valeurs du module d'Young reste comprises entre 32 et 37 GPa, ces verres possèdent donc un module d'Young similaire aux verres de tellure, donc une structure vitreuse rigide et indéformable possède un module d'Young élevé.



**Figure III-18 : Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de ZnO.**



**Figure III-19: Evolution du module de Young en fonction de la concentration molaire de MoO<sub>3</sub>.**

Dans la littérature, l'effet des ions alcalins sur E dépend de la structure vitreuse d'accueil. Leur addition dans les verres de silice provoque un affaiblissement de la structure à cause de la formation des oxygènes non pontants qui dépolymérise le réseau vitreux de silice. Par contre, l'incorporation de teneurs croissantes en Na<sub>2</sub>O dans les verres binaires de borates augmente la rigidité de la structure en élevant sensiblement E [20]. Dans les verres de silice, l'influence de ZnO ou CdO est comparable à celle de Na<sub>2</sub>O. Les études menées par El Mallawany et al sur la propagation des ondes ultrasonores sur les verres de tellure [21-26] ont montré que MoO<sub>3</sub> diminue le module d'Young dans le verre binaire, tandis que l'augmentation du taux de PbO ou de WO<sub>3</sub> dans une matrice vitreuse TeO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-PbO améliore les propriétés élastiques du verre.

Il existe une corrélation entre le coefficient de Poisson et la structure des verres [27]. Si un verre se déforme par allongement ou élongation (stretching) ou bien compression des unités structurales, alors le coefficient de Poisson avoisine la valeur 0,25. Si une partie de l'énergie résulte en une distorsion des tétraèdres (SiO<sub>4</sub> par exemple), alors le coefficient de Poisson est inférieur à 0,25. Par contre, le coefficient de Poisson est supérieur à 0,25, si en plus de la distorsion du réseau, il y a déformation des ions. Généralement, les verres d'oxydes possèdent un coefficient de Poisson appartenant à l'intervalle 0,17 - 0,3 [15].

### **III-3-7-Viscosité:**

#### **a-Présentation:**

La viscosité ( $\eta$ ) est la mesure de la résistance qu'un fluide oppose à l'écoulement. Plus la viscosité est élevée, plus le fluide est solide. Et plus la viscosité est faible, plus le fluide est liquide. Pour ce qui est des verres, ils ont une viscosité quasiment infinie au-delà de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), et dépendante de la température en dessous de T<sub>g</sub>.

Plusieurs valeurs de viscosité sont typiques des verres. La Figure III-20 représente la courbe de viscosité en fonction de la température.

Dans l'industrie du verre, certains intervalles de viscosité ont une importance particulière, il est donc intéressant de considérer une série de niveaux de viscosité standardisée. Un verre donné est alors caractérisé au point de vue de son comportement visqueux par les températures qui correspondent à ces niveaux standard et qui portent le nom de points fixes (tableau III-10). Nous pouvons également nous rendre compte qu'à chaque domaine de viscosité est associée une opération technique. par exemple, le domaine de viscosité idéal

pour le matriçage finition est situé entre  $10^2$  et  $10^4$  Poises, puisque cela correspond aux procédés de coulée, moulage et étirage ([9] et[28]).

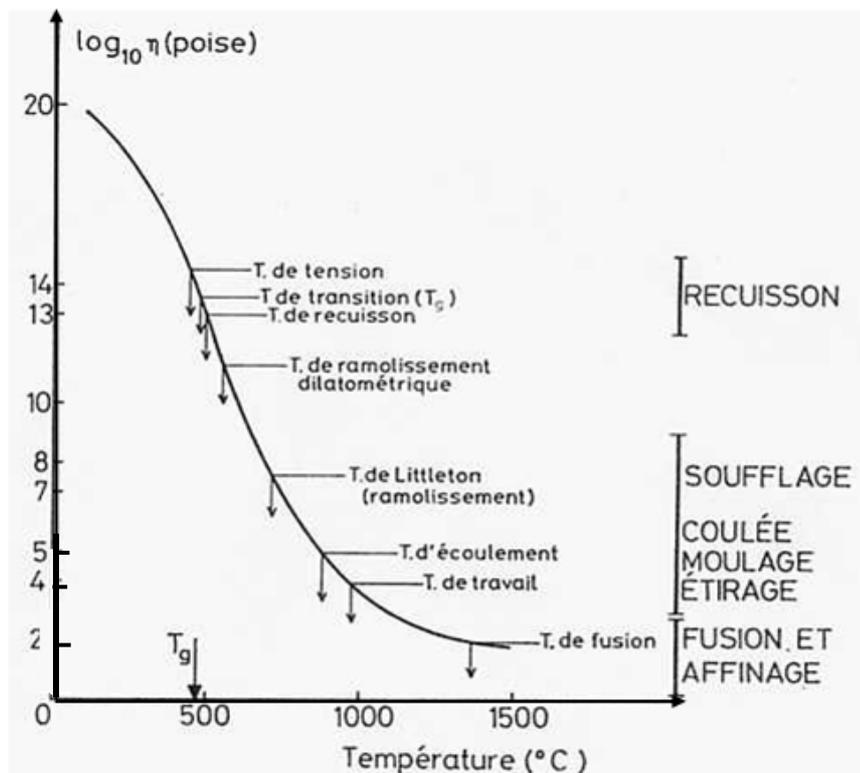


Figure III-20: Courbe de viscosité d'un verre avec la Position des points fixes et les différents domaines des opérations techniques [9].

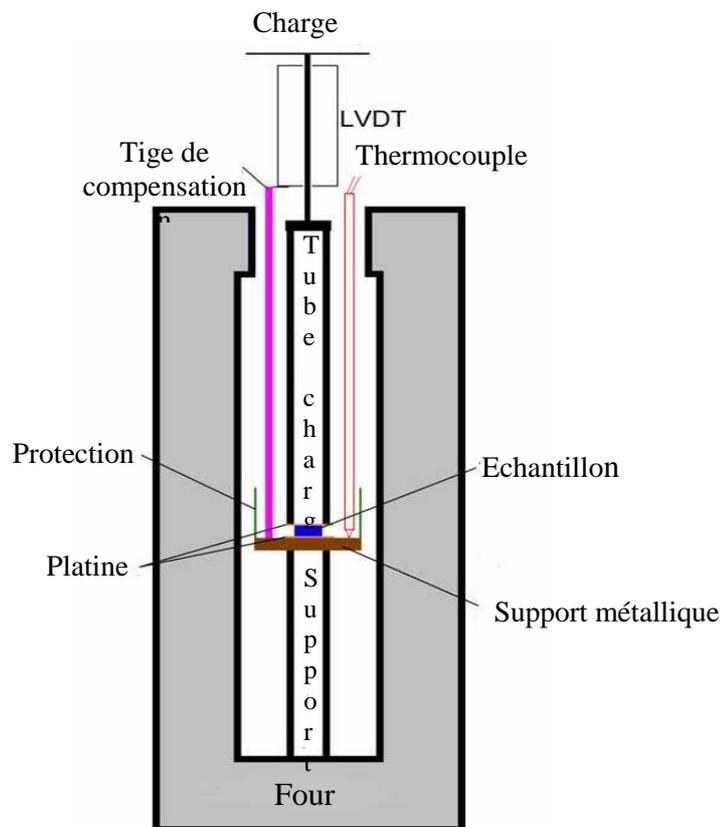
Tableaux III-10: Valeurs des points fixes de viscosité [29]

Désignation	Equivalent anglo-saxon	$\log\eta(\text{Pa.s})$
Température de fusion	Melting point	1
Température de travail	Working point	3
Température d'enfoncement	Sink point	3,2
Température d'écoulement	Flow point	4
Température de ramollissement	Littleton's point	6,6
Température de ramollissement dilatométrique	Dilatometric point	10,3
Température de recuisson	Annealing point	12
Température de transition vitreuse	Transition point	12 à 12,6
Température de tension (ou de contrainte)	Strain point	13,5

La viscosité  $\eta$  est mesurée par Pa.s. Par définition,  $\eta$  représente la force nécessaire pour déplacer à une certaine vitesse deux plans parallèles distants d'un écart connu. La viscosité est exactement de 1Pa.s si ces deux plans ont chacun une surface de  $1m^2$  nécessitent pour leur déplacement une force de 1N. On a alors  $1Pa.s=1Ns/m^2=10Poise$

Il existe un grand nombre de dispositifs de mesure de la viscosité des matériaux vitreux, car la gamme des viscosités à mesurer est très étendue (au delà de  $10^7$  Pa.s, jusqu'à  $10^{14}$ ) : Viscosimètre à chute de bille, à rotation, à allongement de fibre, méthode de déformation d'une baguette soumise en son milieu à un poids, la dilatométrie ainsi que le viscosimètre à pénétration [28] conçu pour déterminer la température à laquelle la viscosité vaut  $10^3$ .<sup>22</sup> Il existe également d'autres techniques de mesure de viscosité, qui sont cette fois plus adaptées aux polymères : rhéomètre capillaire et rhéomètre rotatifs [30]. Chacune de ces méthodes nécessite toutefois de disposer d'une grande quantité homogène (en volume) de produit à étudier (à l'état visqueux ou à l'état solide).

Au cours de cette étude, les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre à plateaux parallèles (figure III-21) pour une gamme de viscosité comprise entre  $10^4$  et  $10^9$  Pa.s.



**Figure III-21: Schéma de principe d'un viscosimètre à plateaux parallèles.**

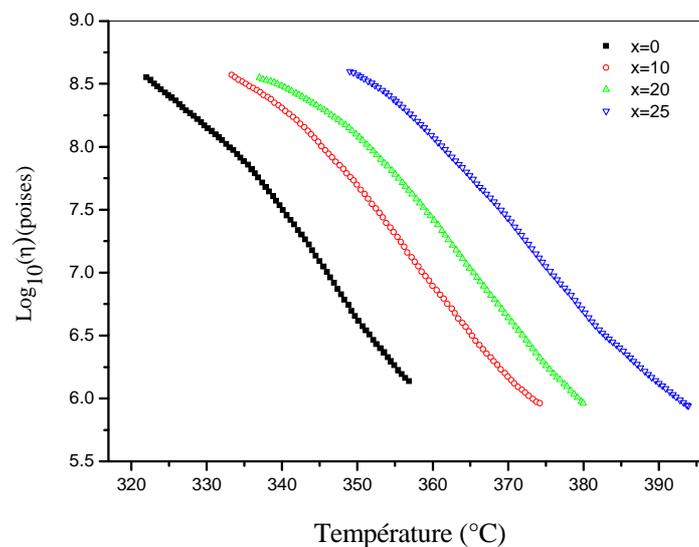
**b-Principe:**

La viscosité est obtenue en mesurant la variation de hauteur d'un échantillon chauffé sous charge 200g avec une loi de chauffe est égal à 2°C/min.

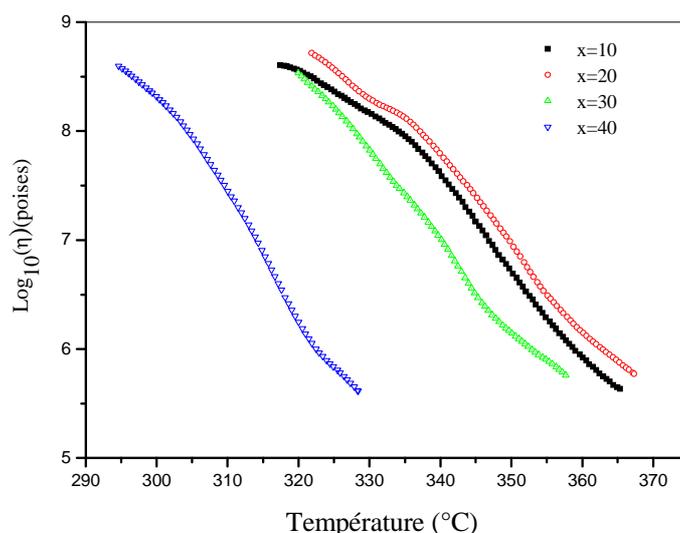
**c-Résultats expérimentaux:**

Les courbes de viscosité représentée dans les figures III-22 et 23, montrent que la viscosité varie entre  $\log 9$  et  $\log 5$  pour les deux séries de verres étudiés. Il est très clair que la viscosité diminue lorsque la température augmente. Ceci est évident pour toutes les compositions de verres testés. On peut remarquer aussi, que la viscosité varie également avec la composition du verre à une température constante.

Pour les deux séries de verre, on observe un comportement similaire à d'autres propriétés physiques précédentes déjà évoquées comme la  $T_g$ , la microdureté...



**Figure III-22 : Viscosité des verres du système  $(80-x) Sb_2O_3- 20Na_2O- xZnO$  en fonction de la température**



**Figure III-23 : Viscosité des verres  $(80-x) Sb_2O_3- 20Li_2O- xMoO_3$  en fonction de la température.**

De nombreux essais ont été effectués en vue de traduire en termes mathématiques la variation de la viscosité avec la température. La façon la plus simple de décrire l'influence de la température sur un processus cinétique est d'utiliser la loi de distribution de Boltzmann:

$$\eta = K \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad \text{III-17}$$

où  $E_\eta$  (en J/mol) l'énergie d'activation de la viscosité, représente la grandeur du seuil d'énergie à vaincre. Afin de mieux représenter les résultats expérimentaux par l'équation (III-17), on prend la forme logarithmique de cette équation:

$$\log \eta = K' + \frac{E_\eta}{RT} \quad \text{III-18}$$

En portant  $\log \eta$  en fonction de  $1/T$  ( $T$  en K), on obtient une droite dont la pente permettra de calculer  $E_\eta$ . Des considérations thermiques ont montré que la formule III-17, ne donne que des valeurs approchées aux viscosités très faibles ou très élevées, ce qui a été souvent vérifié expérimentalement. Vogel, Fulcher et Tammann et Hess ont introduit une troisième constante  $T_0$  dans la formule (III-17) ce qui donne:

$$\eta = K \exp\left(\frac{E_\eta}{T - T_0}\right) \quad \text{III-19}$$

et la formulation de Vogel-Fulcher-Tammann la plus usuelle est:

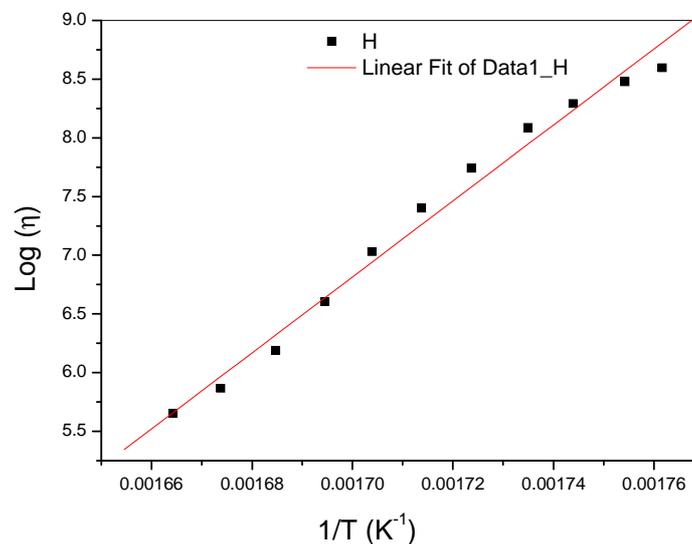
$$\log \eta = A + \frac{E_\eta}{T - T_0} \quad \text{III-20}$$

A, B sont des constants et  $T_0$  est la température idéal de transition vitreuse. La détermination de ces paramètres nécessite au moins trois couples de valeurs ( $\eta$ , T).

➤ **Détermination de l'énergie d'activation de viscosité  $E_\eta$ :**

A partir des courbes de la viscosité  $\eta$ , ( $\log(\eta) = f(T_g/T)$ ), les verres sont classés en deux types: les verres durs, qui présentent un comportement d'Arrhenius, et les verres fragiles dans lesquels la dépendance de la viscosité en fonction de la température est de type non-Arrhenius et suit l'équation de Vogel-Fulcher. Ainsi, la pente des courbes de  $\log(\eta)$  est plus accentuée dans le cas des verres fragiles comparativement à celle des verres durs.

La figure III-24 représente un exemple de la variation de  $\log \eta$  en fonction de  $(1/T)$  pour le verre SLM40 dans le domaine de température considéré. La variation est quasi linéaire; la pente de la droite donne accès à l'énergie d'activation  $E_\eta$  de viscosité. Les valeurs d'  $E_\eta$  sont regroupées dans les tableaux III-11 et 12. On constate des valeurs inférieures à la silice (égale à 710 KJ/mol).



**Figure III-24: Evolution de la viscosité du verre SLM40 en fonction de  $1/T$ .**

Tableau III-11: Energie d'activation de viscosité des verres SNZ.

Verres	$E_\eta$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R
SNZ0	217,58	0,991
SNZ10	218,13	0,993
SNZ20	206,70	0,988
SNZ25	215,96	0,997

Tableau III-12: Energie d'activation de viscosité des verres SLM.

Verres	$E_\eta$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R
SLM10	205,15	0,982
SLM20	215,98	0,992
SLM30	244,74	0,998
SLM40	269,03	0,993

### III-3-8-Propriétés optiques:

#### a-Présentation:

Le domaine de transparence est souvent une des propriétés essentielles d'un verre. Il dépend de la composition chimique et des éléments présents dans le verre. Dans les verres de silicates ou d'oxydes, la limite d'absorption en ultraviolet dépend généralement de l'état de liaison des ions oxygènes. Si les verres renferment des éléments de transition, on remarque alors des bandes d'absorption dans le visible du spectre se traduisant par une coloration de ces verres qui demeurent transparents.

La fenêtre de transmission ou transparence d'un verre est délimitée par deux frontières dans le spectre électromagnétique. La frontière bandgap, aux courtes longueurs d'onde, correspond à l'absorption de la lumière par des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau (ultraviolet-visible). La frontière multiphonon, aux grandes longueurs d'onde, est due aux vibrations des liaisons chimiques et à leurs harmoniques (infrarouge). Ces deux types d'absorption sont dites intrinsèques au matériau, ils dépendent en effet directement des éléments chimiques le constituant.

La figure III-25 présente les spectres de transmission schématisés des trois grandes familles de verre, à savoir les verres d'oxydes, tels que la silice, les halogénures, principalement constitués des verres de fluorures, et les verres de chalcogénures.

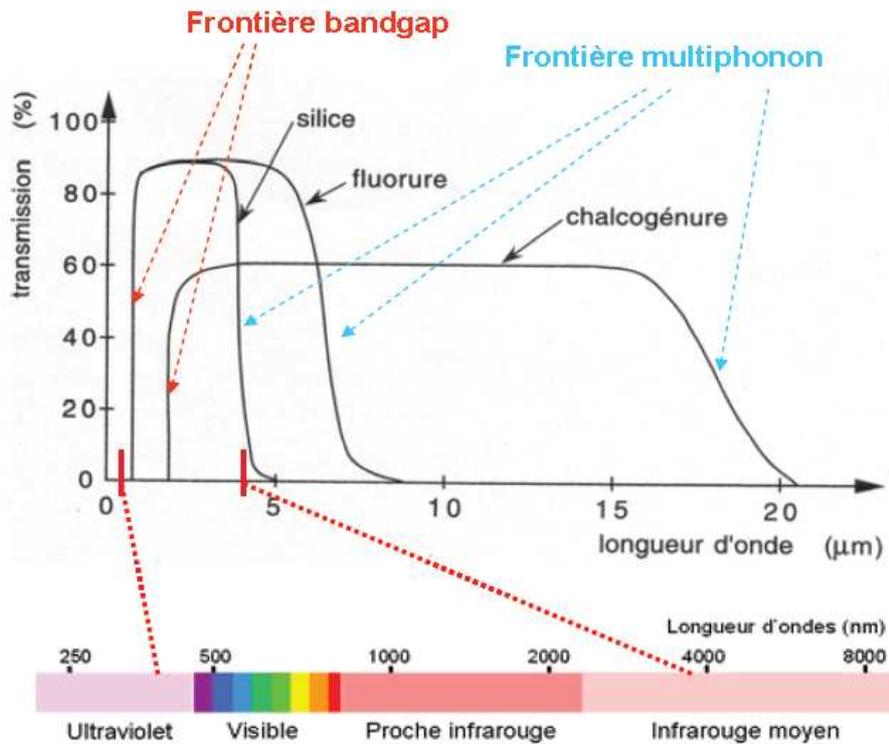


Figure III-25: domaines de transparence des 3 principales familles de verres : Oxydes, halogénures et chalcogénures.

### b- Les transitions électroniques:

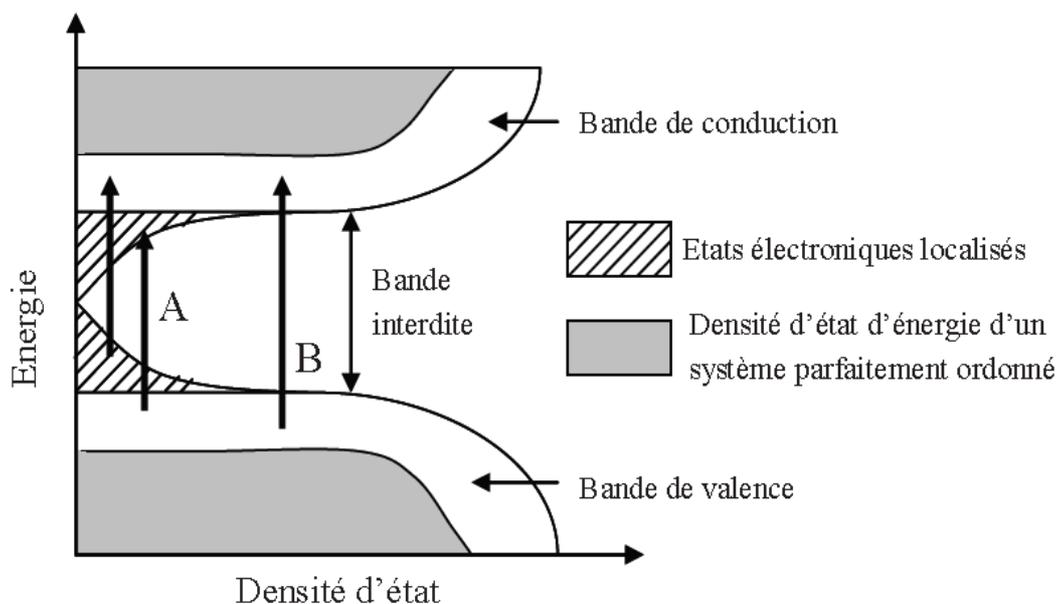
Dans un verre d'oxyde, les électrons sont liés à leurs atomes. Les électrons des couches internes ont des mouvements extrêmement rapide dont la fréquence est de l'ordre de ( $10^{19}$ Hz) est la même que celle des rayonnements X. Par contre, les électrons de valence (de couches externes) absorbent les photons dont l'énergie  $h\nu$  est égale à la différence de niveau entre la bande de valence et l'un des états inoccupés de la bande de conduction. Dans la silice, l'absorption se fait à des fréquences supérieures à  $1,9 \cdot 10^{15}$  Hz, soit à des longueurs d'onde inférieures à 160 nm. Cette limite varie avec l'intensité du champ du cation. Si le verre contient des alcalins dans sa composition, la transition électronique est plus facile pour les électrons des oxygènes non-pontants, liés moins solidement que ceux des oxygènes pontants.

Un verre sodocalcique par exemple absorbe dès 300 nm. Les transitions concernent des cations bien spécifiques comme le  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ; s'ils sont présents dans le verre, ils provoquent l'absorption du rayonnement ultraviolet. La position de la bande d'absorption

dépend des propriétés des oxygènes qui entourent le cation, si ces derniers ont tendance à partager leurs électrons avec le cation, donc la fréquence de la bande d'absorption diminue fortement. La basicité optique d'un verre est une notion introduite par Duffy et al [31], et qui est proportionnelle au déplacement que subit la fréquence d'absorption dans le verre par rapport à celle de l'ion libre.

### c-Bandgap optique ( $\lambda_0$ ):

La coupure aux courtes longueurs d'onde ou bandgap optique est généralement située dans le domaine UV-Visible, elle est due à des transitions d'ordre électronique de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond à l'écart (gap) d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour de plus courtes longueurs d'onde, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes, et le verre n'est plus transparent. A la différence des structures cristallines, il existe dans les verres des états électroniques supplémentaires au voisinage direct des bandes de valence et de conduction. Ils sont dus au désordre structural caractéristique de l'état amorphe. Ces états localisés s'ajoutent donc aux états étendus dans le phénomène d'absorption électronique. La figure III-26 représente schématiquement la structure électronique d'un composé amorphe [32].



**Figure III-26: Représentation schématique de la structure électronique d'un composé amorphe.**

Dans les composés amorphes, l'absorption électronique peut être séparée en deux régions : la « région de Tauc » et celle « d'Urbach »[32]. Dans la région de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), impliquant les transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction.  $\alpha$  est régi par la relation suivant :

$$\alpha(h\nu)h\nu = B(h\nu - E_{opt})^r \quad \text{III-21}$$

Où B est une constante qui dépend de la probabilité de transition [33], r un exposant qui peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 1/2 ou 3/2 selon la nature des transitions électroniques responsables de l'absorption optique entre deux états d'énergie définis par le *band gap* optique. Lorsque la densité des états énergétiques a la forme parabolique (Pour beaucoup de verres et matériaux amorphes), r prend la valeur 2 désignant les transitions indirectes de type : interaction électron - phonon. Le relation prend la forme de Tauc [34] et  $E_{opt}$  s'appellera énergie de Tauc.

Les valeurs de l'énergie du *band gap* optique  $E_{opt}$  ont été obtenues par une extrapolation des lignes droites des courbes représentant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie de photon (hv). Dans la « région de Tauc », les états électroniques localisés n'interviennent pas dans le phénomène d'absorption, les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction, schématisées par la flèche B, sont semblables à celles observées dans un cristal idéal.

Dans la zone exponentielle le coefficient d'absorption est gouverné par la relation d'Urbach :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_e}\right) \quad \text{III-22}$$

Où  $\alpha_0$  est une constante,  $E_e$  est l'énergie d'Urbach qui représente la largeur de la queue (tail) des états localisés dans la bande interdite et  $E = h\nu$  l'énergie des photons incidents.

Dans cette région ont lieu les transitions électroniques entre la « queue » d'une bande, terme employé pour signifier les états électroniques localisés, et un état étendu. Ces transitions sont représentés par les flèches A sur la figure III-25. Cette absorption connue sous le nom de queue d'Urbach dépend de la température. Dans cette région, les transitions sont affectées par la présence de centres d'absorption, ce qui rend la courbe d'absorption moins

accentuée [35]. Les grandeurs  $\Delta E$  et  $E_0$  peuvent être utilisées pour décrire le désordre local dans un verre [32].

Un critère simple et souvent utilisé pour estimer cette longueur d'onde de coupure est de considérer que le matériau n'est plus transparent lorsque le coefficient d'absorption linéaire  $\alpha$  atteint  $10 \text{ cm}^{-1}$  [36]. La technique consiste alors à mesurer l'intensité du rayonnement transmis par le matériau à une longueur d'onde donnée. On applique alors la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad \text{III-23}$$

Avec

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

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

$I$  : intensité du rayonnement transmis

$x$  : épaisseur de matériau traversé

On obtient :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad \text{III-24}$$

Ceci permet finalement d'estimer le bandgap optique  $\lambda_0$  (nm) des verres.

Pour déterminer la valeur de l'énergie du bandgap, il suffit d'appliquer la relation de Planck:

$$E = hc / \lambda \quad \text{III-25}$$

Avec

$E$ : énergie de la radiation électromagnétique exprimée en joules.

$h$ : constante de Planck ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ).

$c$ : vitesse de la lumière dans le vide ( $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ).

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

En convertissant l'énergie de Joules en électron-volts avec  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ , on obtient alors :

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1241,25}{\lambda(\text{nm})} \quad \text{III-26}$$

**d-Les vibrations moléculaires:**

Les vibrations de groupes moléculaires dipolaires constituent la source d'absorption du rayonnement infrarouge pour un verre. Dans un verre de silicate, le tétraèdre SiO<sub>4</sub> peut interagir avec le champ électromagnétique, et deux modes principaux de vibration de ce tétraèdre apparaissent, l'un est caractéristique de l'élongation, l'autre de la rotation des liaisons Si-O. Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multiphonon est donc due aux vibrations des liaisons chimiques ou à leurs harmoniques, c'est-à-dire à des énergies qui sont des multiples des énergies de vibration fondamentale de ces liaisons.

On peut déplacer la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'ondes (plus transparents dans l'infrarouge), en réduisant la fréquence de vibration des groupes moléculaires. Ceci se produit lorsqu'on remplace l'oxygène d'un verre d'oxyde par des éléments plus lourds tels que : S, Se ou Te (Verres de chalcogénures), on peut aussi diminuer la force de liaison anion-cation, c'est le cas de fluorures.

La silice est un des matériaux meilleurs pour la transmission UV, par ailleurs, la coupure multiphonon se situe dans l'intervalle de 4 à 5 μm. Pour les verres d'oxydes lourds, ils ont une transparence dans l'infrarouge limitée à 8 μm, ce qui interdit leur utilisation comme fibre au-delà de 2-3μm vue la présence de bandes d'absorption extrinsèques des molécules, surtout, OH. Les verres fluorés ont une transparence optique de l'ordre de ~ 10μm. Certaines compositions à base de chalcogénures sont utilisées dans les dispositifs de transmission d'ondes électromagnétiques infrarouges de longueurs d'ondes supérieures à 8-10 μm puisqu'ils transmettent jusqu'à 25 μm.

**e-Transmission UV- visible :**

Les spectres UV- visible sont représentés sur les figures III-27 et 28. Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Precisely opérant entre 200 nm et 3000 nm. L'épaisseur des échantillons est de ≈2mm. Le niveau du maximum de transmission d'environ 75% est dû à un indice de réfraction élevé supérieure à 2 qui provoque des pertes de réflexion. La coloration jaune des verres d'antimoine traduit bien leur limite de transmission vers l'ultraviolet vers 400nm. Cela est dû au faible band gap électronique de la paire libre de Sb(III). Il n'y a pas de différence significative pour les verres du système Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO. Par contre les verres du système Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> présentent une transmission au delà de 400nm.

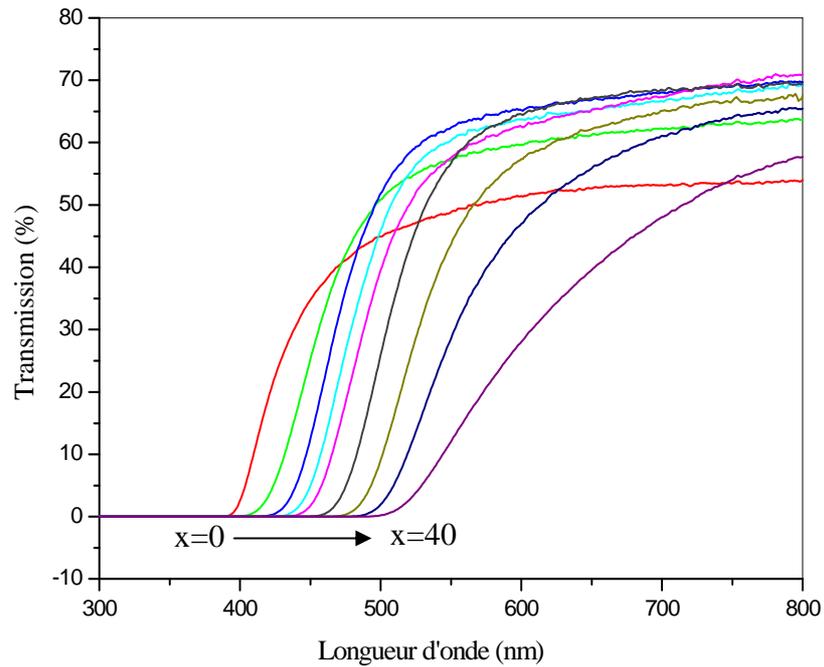


Figure III-27: Spectre de transmission UV-Vis des verres  $(80-x) Sb_2O_3- 20Li_2O-xMoO_3$ .

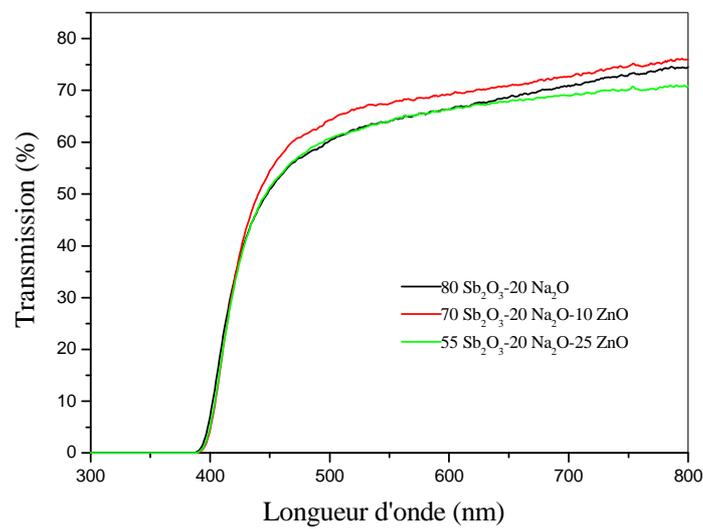
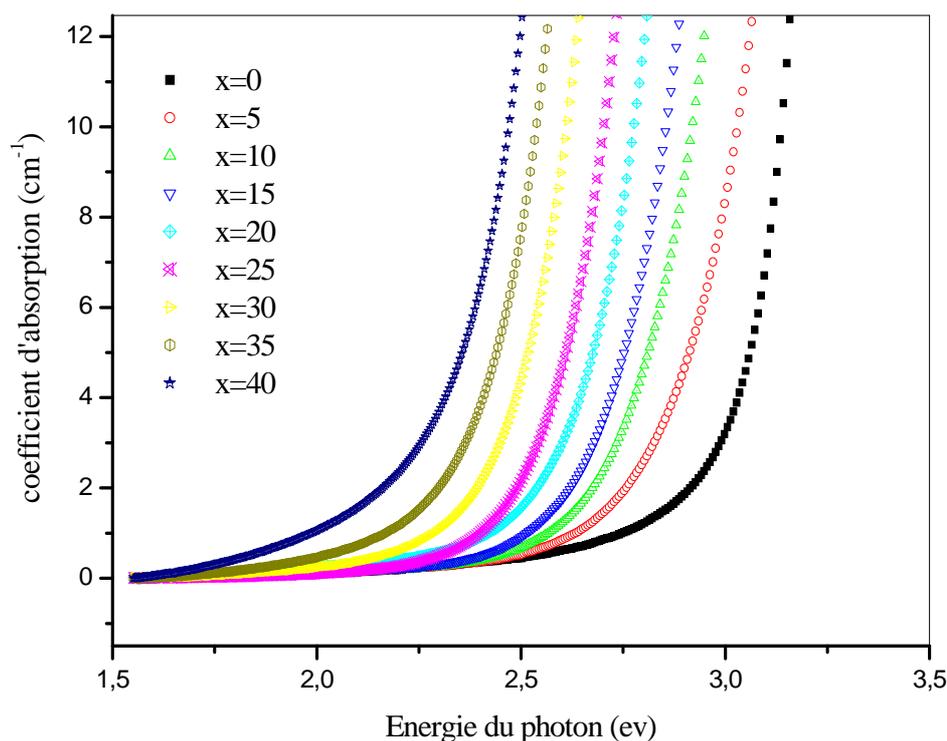


Figure III-28: Spectre de transmission UV-Vis des verres  $(80-x) Sb_2O_3- 20Na_2O- xZnO$ .

**f-Détermination de l'énergie du gap optique:**

A partir des courbes de transmission on peut remonter au coefficient d'absorption à l'aide de la relation III-24

La figure III-29 montre des courbes de coefficient d'absorption calculées à partir de cette équation des verres étudiés.



**Figure III-29: Courbes de coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie de photon**

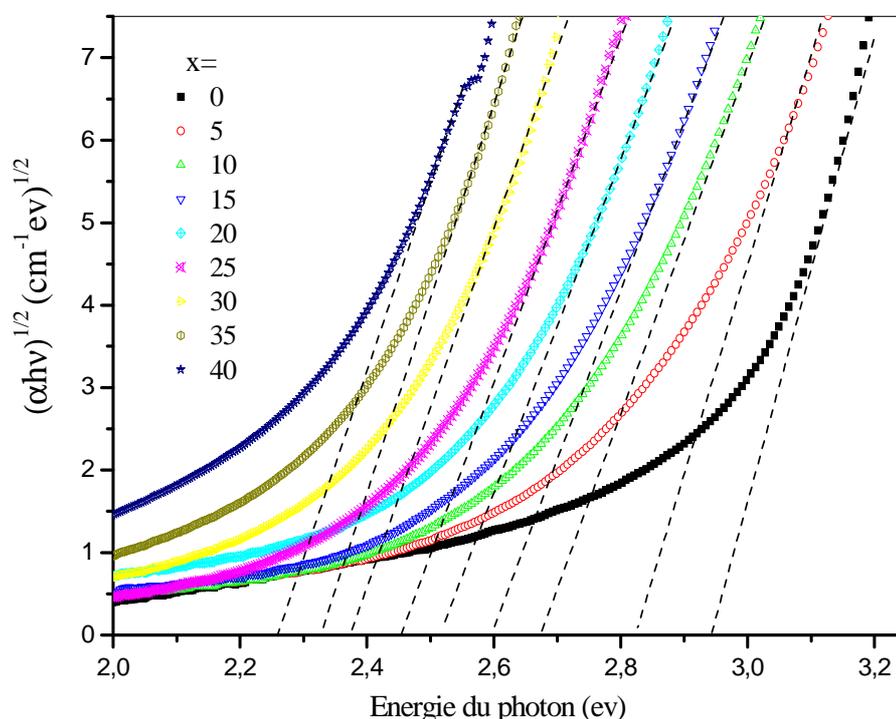
A partir des spectres de transmission, nous avons déduit deux paramètres importants à savoir le gap optique  $E_{opt}$  et le paramètre  $E_c$  (énergie d'Urbach) qui donne une évaluation de la largeur des queues de bandes des états localisés dans le gap.

Selon Tauc [34], il est possible de considérer 3 régions distinctes dans la limite d'absorption pour les semi-conducteurs amorphes :

- La zone de faible absorption, induite par les défauts et les impuretés

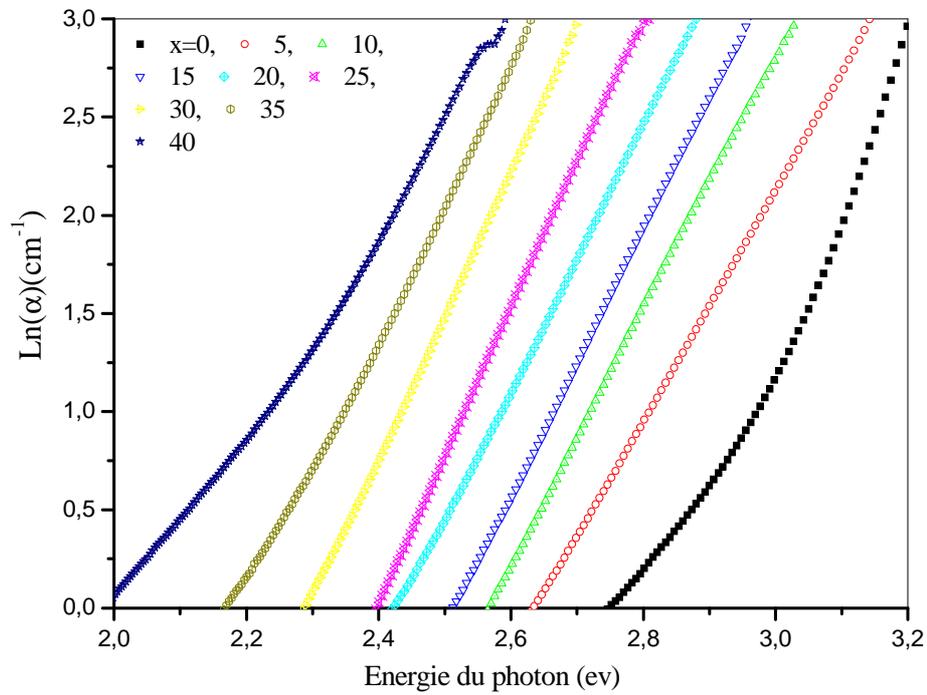
- La région exponentielle ( $1\text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4\text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle la loi de variations dépend fortement du degré de désordre dans la structure du verre.
- La zone de forte absorption qui détermine le gap optique.

Dans la région de forte absorption, Le gap optique pour les différents verres sont obtenues en traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  comme montré sur la figure III-30. Par extrapolation de la partie linéaire des courbes on obtient la valeur du gap optique. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III-13.



**Figure III-30: Courbes  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  pour les verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$ , donnant accès aux valeurs du gap optique par la méthode de Tauc [34]**

Dans la zone exponentielle le coefficient d'absorption est gouverné par la relation d'Urbach décrit au dessus. L'énergie d'urbach  $E_e$  est un paramètre qui représente la largeur des queues de bandes des états localisés dans le gap, donnant ainsi une idée sur le degré d'ordre de la structure. Ce paramètre peut être obtenu en traçant  $\ln(\alpha)=f(h\nu)$  On obtient une droite : l'inverse de sa pente nous donne  $E_e$  (voir figure III-31). Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III-13.

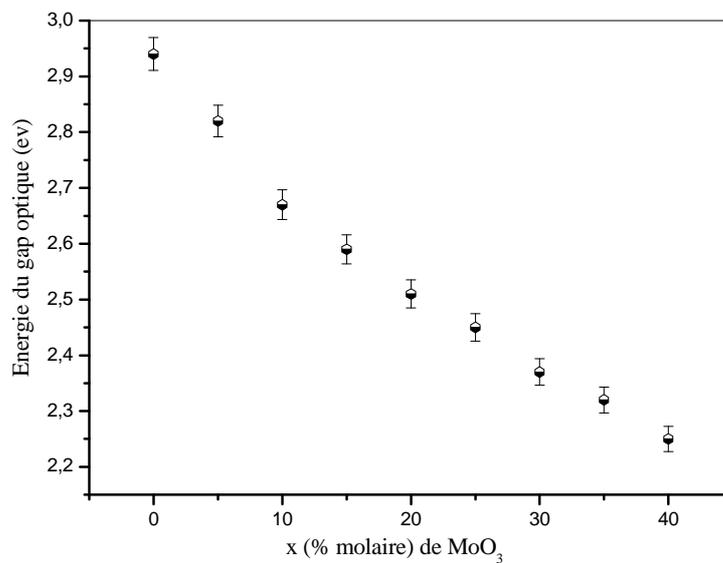


**Figure III-31: Courbes  $\ln(\alpha)=f(h\nu)$  des verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$ .  
permettant le calcul des énergies d'Urbach.**

Les valeurs de la coupure UV, des énergies du gap optique et des énergies d'Urbach sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau III-13 : Valeurs de la coupure UV, des énergies du gap optique et des énergies d'Urbach des échantillons vitreux  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$ .**

Echantillon	Coupure UV (nm)	$E_{\text{photon}}$ (ev)	$E_g$ (ev)	$E_c$ (ev)
SLM0	395	3,14	2,94	0,142
SLM5	409	3,03	2,82	0,168
SLM10	425	2,92	2,67	0,15
SLM15	434	2,86	2,59	0,148
SLM20	447	2,77	2,51	0,148
SLM25	459	2,70	2,45	0,137
SLM30	475	2,61	2,37	0,139
SLM35	489	2,53	2,32	0,149
SLM40	502	2,47	2,25	0,191



**Figure III-32: Variations du gap optique des verres SLM suivant la concentration molaire en  $MoO_3$**

Des travaux antérieurs indiquent que l'énergie du *band gap* optique de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vitreux est égale à 3,8 eV [37]. L'addition de MoO<sub>3</sub> décale la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. Par exemple, on a constaté que E<sub>opt</sub> passe de 3,14 à 2,47 eV pour un taux de 0 à 40% (mole) de MoO<sub>3</sub>. Une courbe linéaire (représentant la dépendance de E<sub>opt</sub> en fonction du taux de MoO<sub>3</sub>) est illustrée dans la figure III-32. L'énergie du gap optique diminue progressivement lorsque la teneur en MoO<sub>3</sub> augmente et la frontière UV est repoussée vers les longueurs d'ondes supérieures. Ces observations sont en accord avec une étude effectuée dans le système TeO<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>[38].

La valeur du gap dépend donc surtout de l'énergie de l'état non-liant de départ: tout facteur de déstabilisation de ce dernier a pour effet d'abaisser l'énergie nécessaire au transfert de charge.

Deux facteurs de déstabilisation seront pris en compte:

- la transformation d'un oxygène pontant en un oxygène non-pontant
- le remplacement d'un ion modificateur par un autre, plus gros et/ou moins fortement chargé.

Tous deux affaiblissent la localisation des densités électroniques autour de l'oxygène, le rendant ainsi plus apte à donner un électron lors du transfert de charge.

Pour les oxydes métalliques (M-O), le maximum de la bande de valence se compose principalement des orbitales O(2p) et le minimum de la bande de conduction, se compose des orbitales M(nS) ou les ions contribuent à la bande de valence.

Quand une liaison métal -oxygène est rompue, l'énergie de liaison est libérée et les orbitales non-pontant ont des énergies plus élevées que les orbitales pontant[39].

L'augmentation de la concentration des ions d'oxygènes non pontant, résulte, un déplacement des maximum de la bande de valence à des énergies plus élevées et de réduire la bande interdite.

Les faibles valeurs des énergies d'Urbach pourraient être un indice d'un nombre réduit de défauts dans les verres [40].

Il n'a pas de différence pour les verres (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-xZnO avec (x=0, 5, 10, 15, 20, 25), dans l'énergie de gap optique  $E_{opt} \sim 2,96$  eV et l'énergie d'urbach  $E_c \sim 0,115$  eV.

### **g-Transmission infrarouge :**

Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multiphonon est due aux vibrations des liaisons chimiques ou à leurs harmoniques, c'est-à-dire à des énergies qui sont des multiples des énergies de vibration fondamentale de ces liaisons. La longueur d'onde d'absorption  $\lambda$  d'une liaison s'exprime par:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{K}} \quad \text{III-27}$$

Avec

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

$\mu$  : masse réduite des vibreurs ou des groupements atomiques concernés (pour un vibreur diatomique de masse  $m_1$  et  $m_2$ , on a  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ ).

$k$  : constante de force de la liaison interatomiques.

Donc pour augmenter la transparence du matériau, il faut diminuer l'énergie de phonon en augmentant la masse réduite de la liaison. Par conséquent, la longueur d'onde de coupure est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Il faut donc synthétiser des verres comportant des éléments lourds et de faibles charge.

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre BRUKER vector 22 entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 et 25  $\mu\text{m}$ ) sur des échantillons à face parallèles de 2 mm d'épaisseur. La figure III-33 représente la transmission des verres du système (80-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 20Li<sub>2</sub>O- xMoO<sub>3</sub> dans le domaine IR.

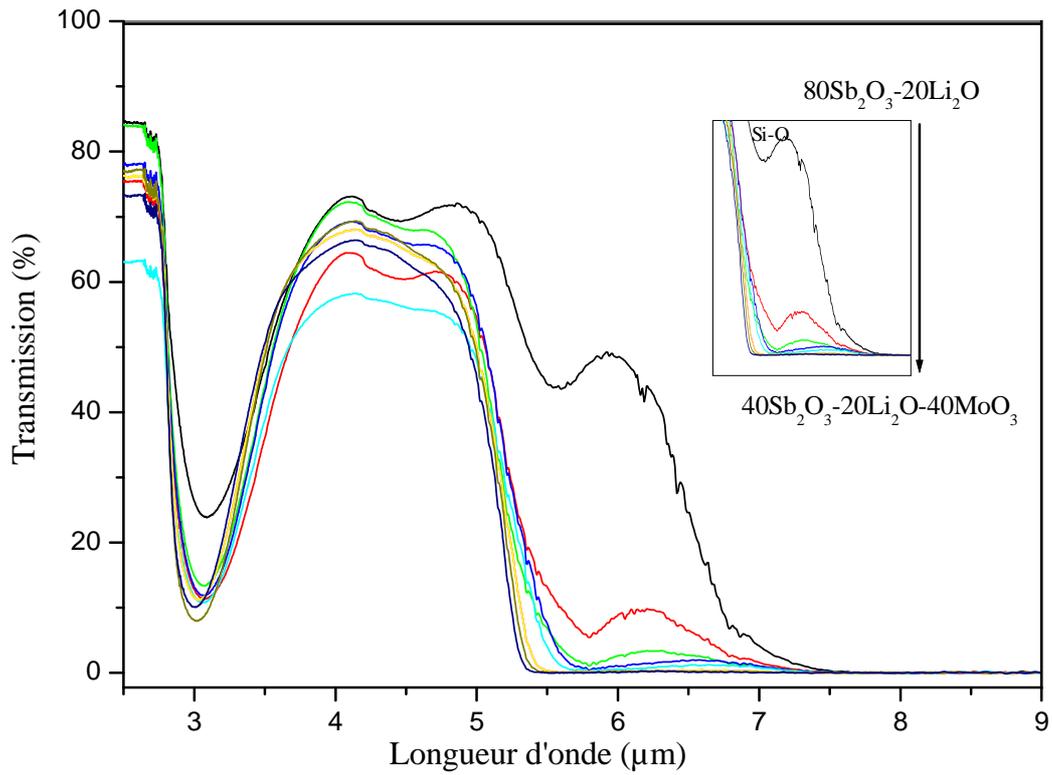


Figure III-33: Spectre de transmission infrarouge des verres du système  $(80-x) Sb_2O_3- 20Li_2O- xMoO_3$ .

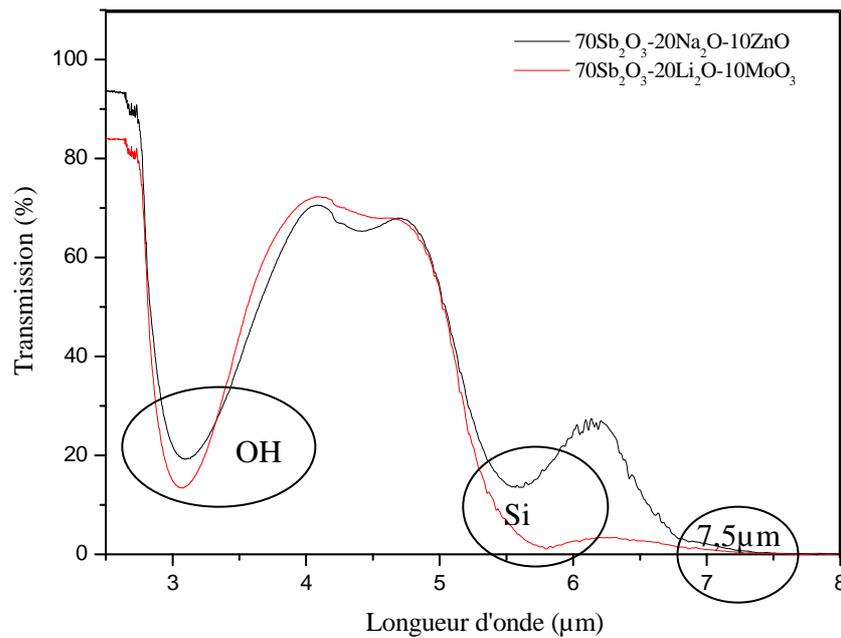


Figure III-34: Spectre de transmission infrarouge des deux verres  $70 Sb_2O_3- 20Na_2O- 10ZnO$  et  $70 Sb_2O_3- 20Li_2O- 10MoO_3$ .

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

Ces verres sont transparents jusqu'à  $7,5 \mu m$  (figure III-34), ce qui est caractéristique des verres d'antimoine. Tous les spectres montrent une bande d'absorption vers  $3 \mu m$ . Cette bande est originaire du groupement OH présent dans les verres, qui est due à la contamination par l'eau durant le procédé. La perturbation de la transmission à  $4,2 \mu m$  est due au  $CO_2$  présent dans la cellule de mesure. L'autre bande présente à  $5,5 \mu m$  est due aux vibrations Si-O, car la synthèse de ces verres a été réalisée dans un creuset en silice qui a contaminé le bain fondu. Il n'y a pas une grande différence entre ces verres.

#### III-4-Conclusion:

L'investigation des systèmes ternaires  $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$  et  $Sb_2O_3-Li_2O-MoO_3$  a mis en évidence. Les quelques compositions vitreuses étudiées sont très stables envers la cristallisation.

Les températures caractéristiques, le coefficient de dilatation thermique, la densité, la microdureté, les modules élastiques et la viscosité ont été mesurés; particulièrement les verres avec la composition  $(80-x) Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$ , pour quantifier l'effet de la substitution de  $Sb_2O_3$  par  $MoO_3$  dans le verre de base  $80Sb_2O_3-20Li_2O$ . L'évolution de la plupart des propriétés physiques en fonction de la quantité du molybdène est non monotone, avec un changement à 25% mol de  $MoO_3$ . Ce comportement est expliqué par le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de molybdène dans ces verres. Mais la série  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$ , ont donné une évolution linéaire des propriétés physico-chimiques en fonction de la quantité du zinc.

**Bibliographie**

- [1] P. Boolchand & M.F. Thorpe, "Glass forming tendency, percolation of rigidity and onefold- coordination atoms in covalent networks", *Phys.Rev.B.*, 50, (1994) 103-166.
- [2] N. H. Ray, « The structure and properties of inorganic polymeric phosphates », *British Polymer Journal*, (1979) 163
- [3] H. Hasegawa, M. Stone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses*, 19 (1978) 28.
- [4] J. A. Johnson, D. Holland, J Bland, C. E. Johnson and M. F. Thomas J. *Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 755–764.
- [5] M. B. Volf, « Mathematical Approach to glass », *Glass Science and Technology* 9, (1988)Ed Elsevier, Amsterdam.
- [6]C. Garnier, « Verres oxyazotés de sialons monolithiques et composites particulaires à hauts modules élastiques », Thèse de l'Université de Rennes 1, (1993).
- [7]A.G.Clare and J.M.Parker, *Phys Chem Glasses* 30 (1989) 205-210.
- [8] L.G. Van Uitert, "Relations between melting point, glass transition temperature and thermal expansion for inorganic crystals and glasses", *J.Appl.Phys.*, 50, (1979) 8052-8061.
- [9] J. Zarzycki, "Le verre et l'état vitreux", Masson (Paris), (1982).
- [10] H. Scholze, "Le verre nature, structure et propriétés", Institut du Verre (Paris), (1974)
- [11] K. Peter, "Densification and flow phenomena in indentation experiments", *J.Non.Cryst.Solids.*, 5 (2), (1970) 103-115.
- [12] J. Zarzycki, *Materials Science and Technology*, Vol.9, Weinheim, New York, 1991.
- [13] M. Yamane, J. D. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids*, 15(2), 153 (1974).
- [14] A. Petzold, F. G. Withsmann, H. Von Kampiz, *Glastech. Ber.*, 43 (1961).
- [15] J. E. Shelby, "Introduction to Glass Science and Technology", Royal Soc. Chem., Cambridge, 1997.
- [16] Hilton AR, Jones CE et M. Baru. *Phys. Chem. Lunettes de sept* (1966), p. 105.
- [17]J. Barton and C. Guillemet," le verre, science et technologie", EDP sciences, (2005), P.44-47
- [18] L. Landau & E. Lifchitz, "Physique théorique", Tome 7, Théorie de l'élasticité, Chap.III, Edition Librairie du globe, (1990).
- [19]G.V.Blessing, "Dynamic elastic moduls measurements in materials", ASTM STP 1045, Philadelphia, PA, USA, (1990), p.1045
- [20] H. Scholze, *Le Verre : Nature, Structure et Propriétés*, Institut du verre, paris (1980) 210.

- [21] R. El Mallawany, *Materials Chemistry and Physics*, 53 (1998) 93.
- [22] R.A. El Mallawany, M. A. Sidkey, A. Khafagy and H. Affifi, *Materials Chemistry and Physics*, 37 (1994) 295.
- [23] H. Afifi and S. Marzouk, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 517.
- [24] M.A. Sidkey, R.A. El-Mallawany, R.I. Nakhla, A. Abdel-Moneim, *J. Non-Cryst. Sol.*, 215 (1997) 75.
- [25] R.A. El-Mallawany, M. Sidkey, H. Afifi, *Glast. Ber. Glass Sci. Techn.*, 73-3- (2000) 61.
- [26] F.A. Khalifa, Z.A. El-Hadi, F.A. Moustaffa, N.A. Hassan, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 27 (1989) 279.
- [27] K.H. Chang, T.H. Lee & L.G. Hwa, "Structure and elastic properties of iron phosphate glasses", *Chinese.Journal.of.Physics.*, Vol 41 (4), (2003) 414-421.
- [28] HELARY, 2002 , "measurement on glasses and glass pastes", *Travaux ENSMP-CEMEF*, Thèse, Article en cours, 2002.
- [29] J.Barton and C.Guillement, "le verre, science et technologie", Ed. EDP sciences, (2005), p. 62-69
- [30] C. Wolf, D. Dupuis, 1994 , "Viscosité", *Techniques de l'ingénieur*, Art. R2350, Vol. RAB, 1994.
- [31] Duffy J.A., Ingram M.D., "Establishment of an optical scale for lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses", *J. Am.Chem. Soc.* 93(24),6448-6454 (1971).
- [32] K. Saito and A. J. Ikushima, Absorption edge in silica glass. *Physical Review B* 62 (2000) 8584.
- [33] D. Holland, M. R. Sahar, M. M. Ahmed, *Mater. Sci. Forum* 67&68 (1991) 257.
- [34] J. Tauc, *J. Optical Properties of Solids*, Edited by F. Abeles, North-Holland, (1969) 277.
- [35] X. Liu, D. B. Hollis and J. McDougall, *Phys. Chem. of Glasses*, 37 (1996)160.
- [36] C. Kittel, *Introduction do solid state physics*, Ed. John Wiley and Sons, (1976).
- [37] C. Wood, B. Pelt, and A. Dwight, *Pyhs. Status Solidi*, B 54 (1972) 701.
- [38] M. Salem, Shaaban, *Journal of Alloys and Compounds* 503 (2010) 242–247.[33] F. Urbach, "The long-wave length edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids", *Phys.Rev.*, 92, (1953) 1324.
- [39] R. Jose, T. Suzuki, Y. Ohishi, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5564.
- [40] F. Urbach, "The long-wave length edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids", *Phys.Rev.*, 92, (1953) 1324.

*Chapitre IV*

*Propriétés magnétiques*  
*et résonance paramagnétique*  
*électronique*

**IV-1-Les propriétés magnétiques:****IV-1-1-Quelques définitions:****a-La susceptibilité magnétique:**

Les substances magnétiques sont les milieux susceptibles de s'aimanter dans un champ magnétique, c'est-à-dire de créer un champ magnétique propre. D'après leurs propriétés magnétiques, ces composés se divisent en trois groupes principaux : diamagnétiques, paramagnétiques et ferromagnétiques.

L'aimantation  $M$  (en Ampère par mètre) est le paramètre qui correspond à la réponse d'un matériau magnétique à un champ magnétique, Pour des champs magnétiques petits, et en l'absence d'aimantation spontanée, il existe un régime linéaire entre l'aimantation et le champ magnétique, elle est donnée par :

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad \text{IV-1}$$

$H$ : étant intensité du champ magnétique imposé. ( en Ampère par mètre).

La constante de proportionnalité  $\chi_m$  est un nombre sans dimension appelé "susceptibilité magnétique spécifique" du matériau. La susceptibilité magnétique est la capacité d'un corps à s'aimanter lorsqu'on lui applique un champ magnétique ( $H$ ).

**b- Les différents comportements magnétiques:**

A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques. On différencie les principaux types de comportements magnétiques :

**➤ Le diamagnétisme:**

Le diamagnétisme est une propriété commune à toutes les substances donc apparaît dans tous les matériaux mais il est masqué par les effets du paramagnétisme ou du ferromagnétisme lorsque ceux ci coexistent dans le matériau. Due aux déformations des orbitales atomiques sous l'influence d'un champ magnétique. Leur aimantation, induite par

champ, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité magnétique, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative ( $\chi_m < 0$ ) de l'ordre de  $10^{-5}$ . Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué.

➤ **Le paramagnétisme:**

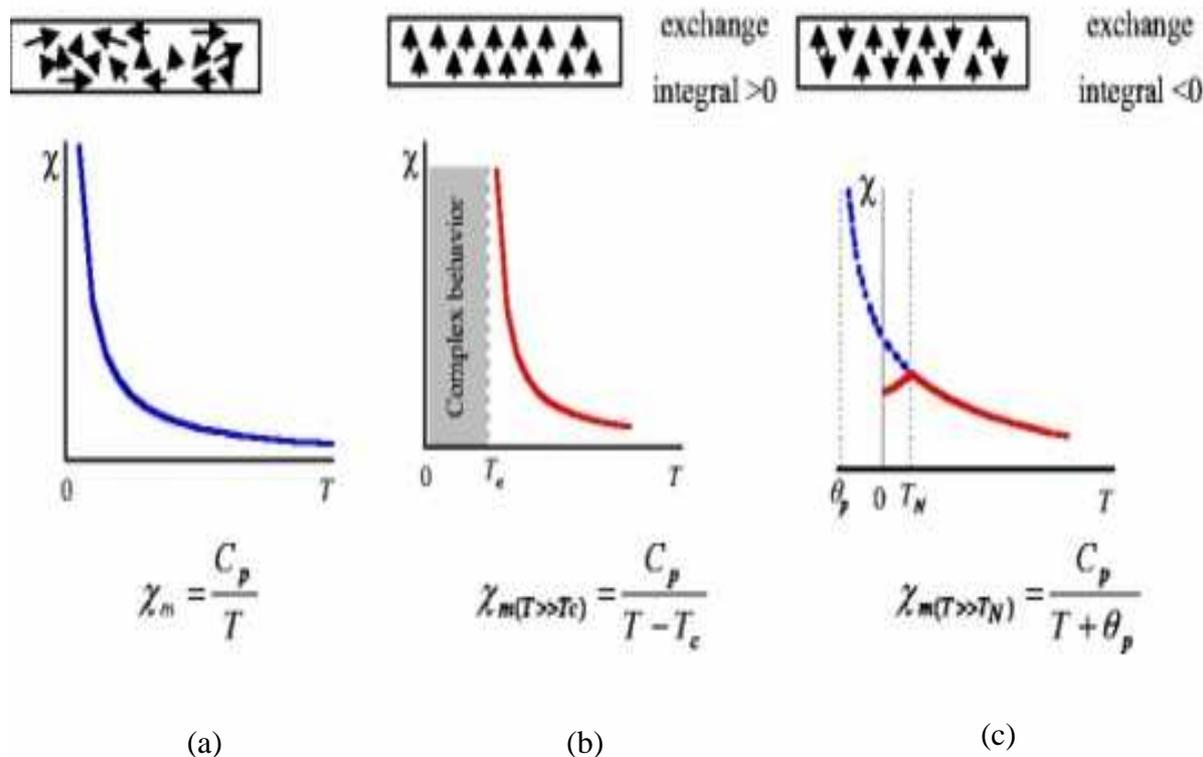
Le paramagnétisme apparaît dans les atomes, les molécules ou les ions contenant des électrons célibataires par exemple : éléments de transition, terres rares.... Il provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. En absence de champ magnétique, ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction. Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît et de même sens. La susceptibilité est positive ( $\chi_m > 0$ ) de faible intensité, indépendante du champ extérieur et *inversement proportionnelle à la température*.

➤ **Le Ferromagnétique:**

Ce sont des corps solides qui, comme Fe, Ni, Co, sont caractérisés par une susceptibilité magnétique positive très grande, dépendant de la température, du champ  $\mathbf{H}$  et de l'histoire magnétique, thermique et mécanique de l'échantillon. Ces corps sont fortement attirés dans les zones de champs forts. Ils deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température.

Le ferromagnétisme n'existe que dans les corps à l'état condensé ; il n'est donc pas une propriété atomique ou moléculaire, comme le diamagnétisme ou le paramagnétisme, mais résulte d'une interaction entre les atomes d'une même structure cristalline. Par suite de cette interaction c'est l'état ordonné avec une orientation parallèle (ferromagnétisme) ou antiparallèle (antiferromagnétisme) des moments magnétiques de spin des atomes voisins dans le réseau qui représente un état stable et énergétiquement avantageux du système d'électrons dans le cristal. Pour ce qui concerne les ferrimagnétiques, se sont des substances de propriétés semblables à celles des corps ferromagnétiques ; leur aimantation est spontanée et elles présentent de l'hystérésis. A l'état ordonné, ces matériaux sont constitués de deux types de dipôles (de moments magnétiques différents) disposés de façon antiparallèle. Il en

résulte une aimantation intermédiaire entre les corps ferromagnétiques et antiferromagnétiques.



**Figure IV-1:** variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour (a) paramagnétique, (b) ferromagnétique et (c) antiferromagnétique dans les solides.

#### IV-2-Mesures de susceptibilités magnétiques:

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été réalisées en mode dc (direct current). Pour cela, nous avons utilisé un magnétomètre à détection SQUID (SupraConducting Quantum Interference Device) modèle MPMS-XL de Quantum Design (Figure IV-2). Cet appareil permet de mesurer tout type d'échantillon (poudre, céramique, couche mince, verre, liquide...) pour une taille < 4 mm en largeur et 2 cm en longueur (masse: ~ 1 à 200mg).

Cet appareil a deux têtes de mesures DC et RSO (Réciprocating sample measurement system), la température de balayage peut aller de 1,9K à 400K, son champ magnétique maximale est de 5 tesla (50 000 Gauss). La précision du champ est de :  $\pm 0.1$  Gauss à 0.5 Tesla

et  $\pm 1$  Gauss à 5 Tesla. La Précision mesure (Mode RSO) est :  $\leq 1.10^{-8}$  emu à 0.25 T et  $\leq 2.10^{-7}$  emu à 5 T.

Il est principalement constitué de 5 parties:

Un système de contrôle de la température, un aimant supraconducteur avec son alimentation, un ensemble de détection utilisant un amplificateur à SQUID supraconducteur constituant le cœur du système pour les mesures de moment magnétique, un système de gestion et manipulation des échantillons et finalement un ensemble informatique gérant les fonctions de base de manière aussi automatisée que possible, une interface homme-machine et une exploitation rationnelle des résultats expérimentaux.



*Figure IV-2: Magnétomètre à détecteur SQUID modèle MPMS-XL de Quantum*

### *Design*

#### **IV-3-Principe de mesure:**

##### **a-SQUID:**

Le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est un dispositif qui permet de mesurer l'aimantation d'un échantillon. C'est l'appareil le plus sensible actuellement disponible. Il est utilisé pour caractériser les propriétés magnétiques des matériaux dans une large gamme de température et en utilisant des champs magnétiques jusqu'à plusieurs tesla. Le système est conçu pour mesurer le moment magnétique d'un échantillon, à partir duquel l'aimantation et la susceptibilité magnétique peuvent être obtenus. Ce dispositif est basé sur deux propriétés fondamentales de la supraconductivité : l'effet tunnel Josephson et la quantification du flux magnétique dans une boucle supraconductrice.

Les principaux éléments d'un magnétomètre SQUID sont les suivants [1-3]:

- ☞ l'aimant supraconducteur pour appliquer le champ magnétique,
- ☞ les bobines de détection qui sont couplées par l'induction à l'échantillon,
- ☞ un SQUID relié aux bobines de détection,
- ☞ un bouclier magnétique supraconducteur.

Cette boucle fait partie du circuit de détection (voir figure IV-4) permettant la mesure magnétique, et grâce à l'état quantifié de la boucle supraconductrice et à l'extraordinaire comportement des jonctions Josephson, le SQUID est capable de détecter des modifications de champ magnétique de l'ordre de  $10^{-15}$  T (tesla), tout en fonctionnant jusqu'à des champs d'intensité de l'ordre de 5 T. Le SQUID est l'élément permettant la mesure de champs magnétiques avec la plus grande sensibilité.

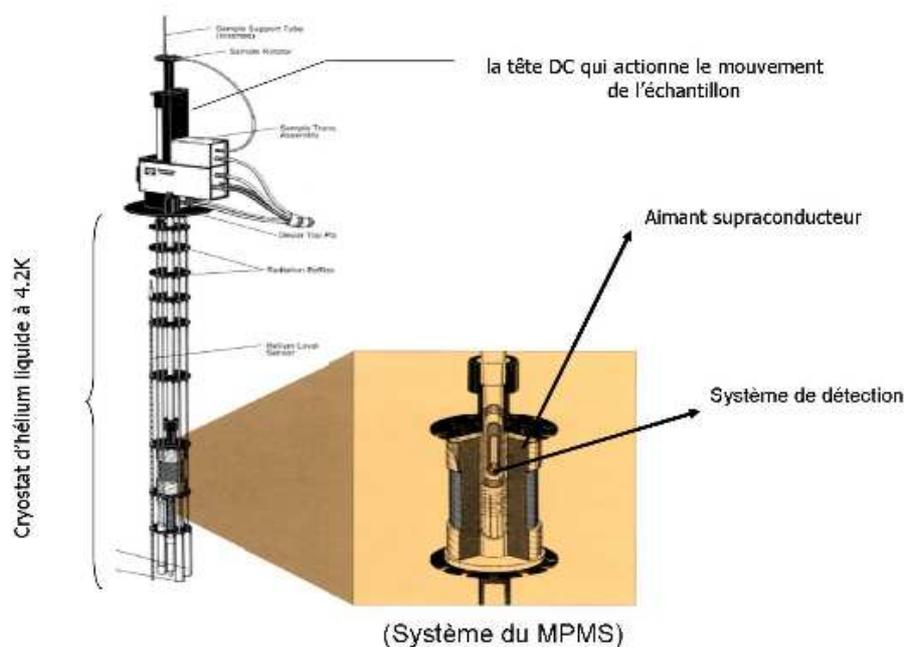


Figure VI-3 : (Système du MPMS)

#### b- Le principe de fonctionnement de la mesure:

Le champ magnétique appliqué à l'échantillon est créé par un aimant supraconducteur, ce qui permet d'atteindre des champs très intenses (5 tesla). Pour éviter toute fluctuation du champ magnétique appliqué, celui-ci est piégé à l'intérieur d'un écran supraconducteur cylindrique entourant l'échantillon et le circuit de détection ( figure IV-3). L'échantillon

étudié est suspendu à l'extrémité d'une canne et peut se déplacer le long de l'axe du circuit de détection qui entoure l'échantillon. On mesure en réalité la variation de flux du champ magnétique dans le circuit de détection pendant le déplacement de l'échantillon, grandeur qui est directement proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Le système est préalablement calibré grâce à un matériau dont on connaît parfaitement le moment magnétique.

Une mesure consiste à déplacer un échantillon dans des bobines de détection, à une température donnée et dans un champ magnétique homogène. Les bobines sont très exactement compensées. Lorsqu'on introduit un échantillon dans le système de détection, le champ magnétique est perturbé et produit une variation de flux magnétique, qui induit un courant au sein des bobines. Ce courant ne peut s'amortir, car les fils sont supraconducteurs. On réalise ainsi en déplaçant l'échantillon d'un bout à l'autre des bobines, une intégration de flux. Un transformateur de flux permet de transmettre le signal issu du gradient mètre au SQUID. Le SQUID se comporte comme un convertisseur flux-tension. L'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et il suffit d'intégrer le signal SQUID sur 2 à 4cm pour obtenir la mesure.

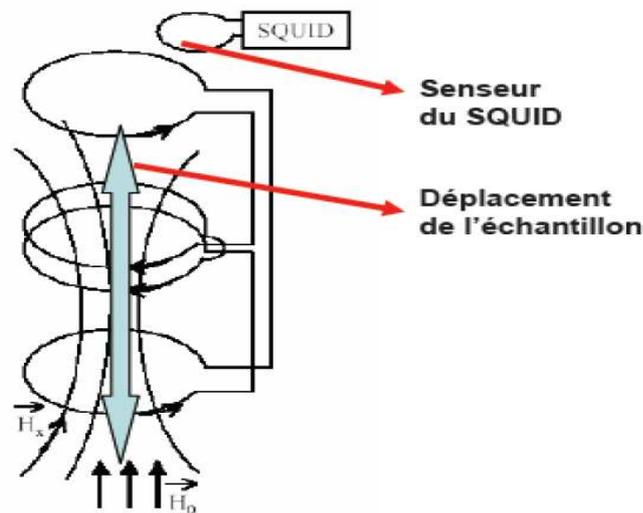


Figure IV-4: (Circuit de détection)

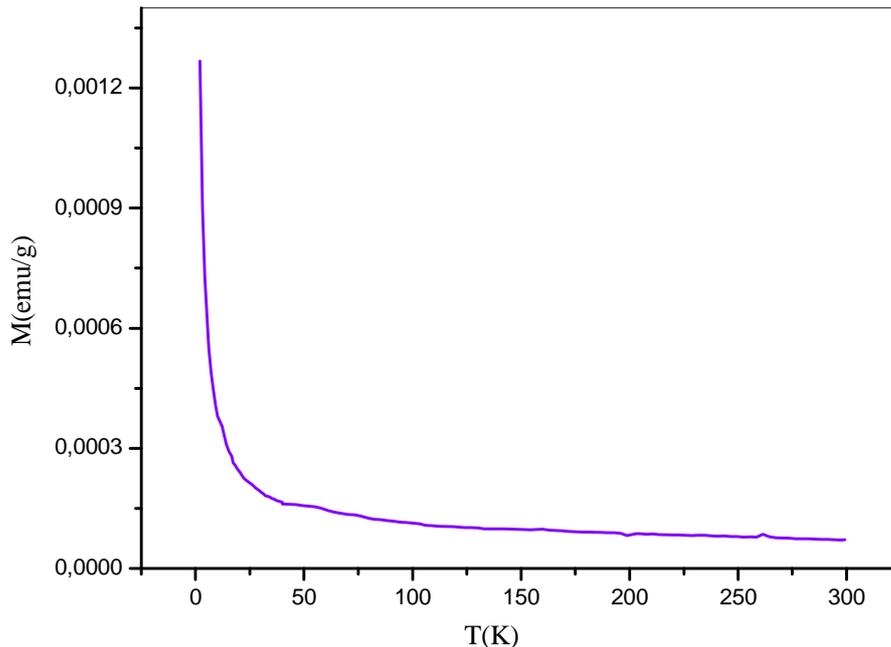
Le circuit de détection se compose d'une bobine de détection supraconductrice couplée par induction à l'échantillon. Cette bobine de détection est reliée par des fils supraconducteurs à la bobine d'entrée du SQUID, de façon que le courant dans la bobine de détection agisse par induction sur le senseur du SQUID. L'étage électronique radiofréquence

du SQUID produit une tension directement proportionnelle au courant circulant dans la bobine d'entrée. En ce sens, le SQUID agit comme un convertisseur parfait de courant à tension.

L'échantillon est placé entre des bobines supraconductrices dans un champ magnétique constant. En déplaçant l'échantillon à travers ces bobines, le moment magnétique de l'échantillon génère une variation du flux. Cette variation du flux induit un courant électrique dans une boucle supraconductrice de détection. Une autre boucle d'asservissement injecte le courant nécessaire pour compenser celui créé par l'échantillon, pour garder le même flux donc le même point de fonctionnement. Ce signal injecté est proportionnel au moment magnétique de l'échantillon.

#### IV-4-Résultats:

Pour avoir des informations sur les propriétés magnétiques de nos verres, nous avons fait des mesures au SQUID. La figure IV-6 présente la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température des verres SLM entre 2 et 300K.



*Figure IV-5 : Variation de l'aimantation de  $\text{MoO}_3$  en fonction de la température en appliquant un champ magnétique de 5000 Oe.*

La susceptibilité magnétique est donnée par la formule suivante :

$$\chi(\text{emu.mol}^{-1}.\text{Oe}^{-1}) = \frac{M_{\text{exp}}(\text{emu}).M_{\text{molaire}}(\text{g.mol}^{-1})}{H(\text{Oe}).m(\text{g})} \quad \text{IV-2}$$

Où :

M est l'aimantation exprimée en unité (emu).

H est le champ appliqué exprimé en Oersted (Oe).

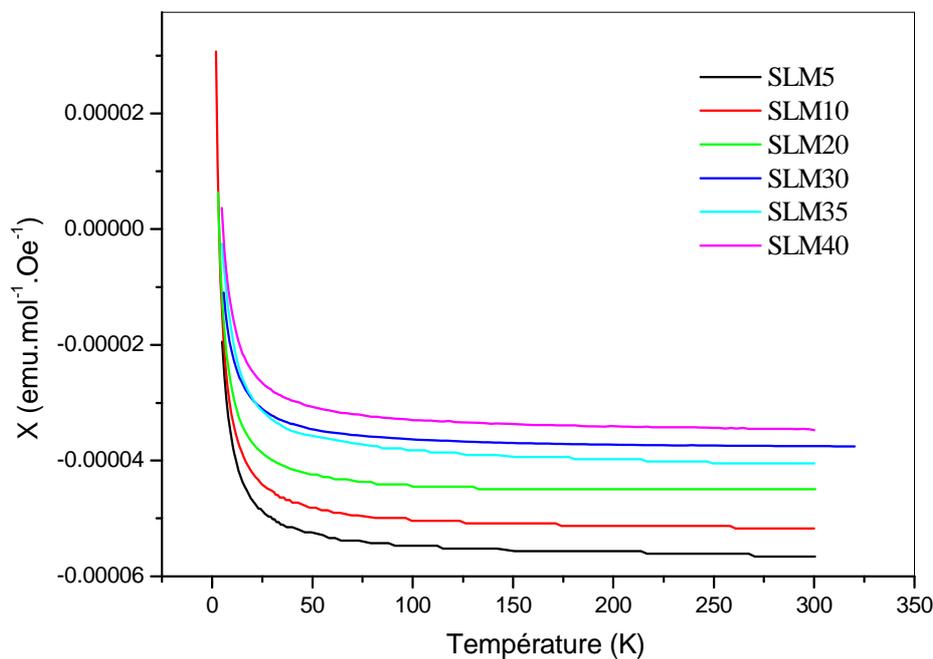


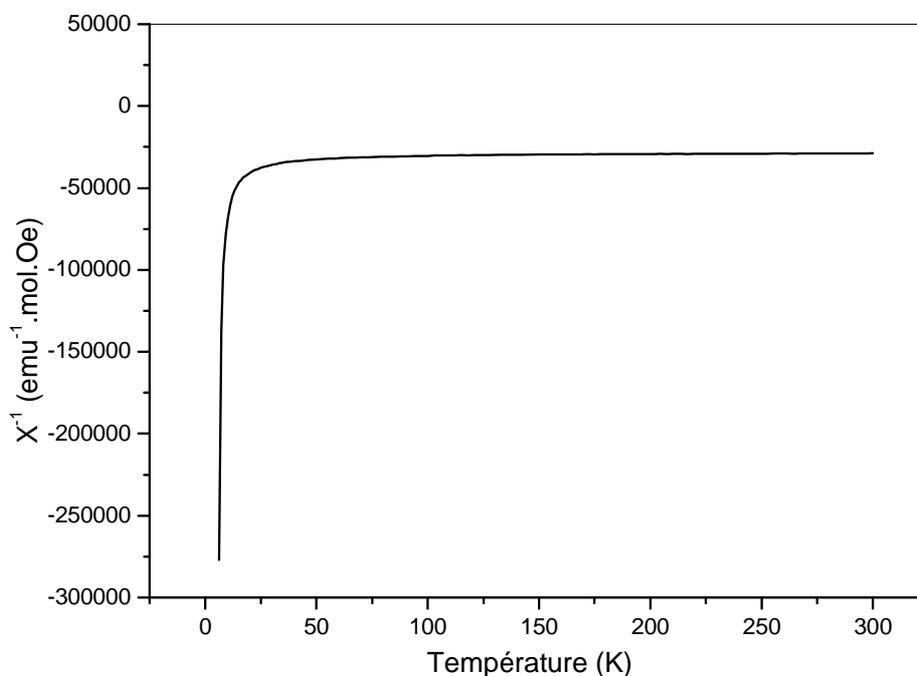
Figure IV-6 : Evolution de la susceptibilité magnétique des verres

$(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$  ( $x=5, 10, 20, 30, 35$  et  $40$ ) en fonction de la température.

#### ➤ Discussion:

Pour tous les échantillons verres, nous observons que les données de la susceptibilité n'apparaissent pas suivre la loi de Curie-Weiss :  $\mathbf{X} = \mathbf{C} / \mathbf{T} - \Theta_p$ , elle devient négative et indépendante de la température au-dessus de 60°K, et la contribution paramagnétique de  $\text{MoO}_3$  en substitution ne domine pas la contribution de tout le corps diamagnétique en Sb, O, et Li et conduit à un résultat négatif de la susceptibilité.

La figure IV-7 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température du verre  $40\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}40\text{MoO}_3$ , (comportement diamagnétique).



*Figure IV-7: Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température du verre ( $40\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-}40\text{MoO}_3$ ).*

#### IV-5-La résonance paramagnétique électronique (RPE):

##### IV-5-1-Introduction:

La résonance paramagnétique électronique appelée parfois résonance électronique de spin (RES) a été découverte par le physicien soviétique Zavoisky (en 1944 à l'université de l'état de Kazan). La RPE est attribuée au processus d'absorption d'une radiation micro-ondes, en présence d'un champ magnétique statique, par les ions ou molécules paramagnétiques ayant au moins un spin électronique non apparié. Ce processus d'absorption est réalisé à la résonance. Cette méthode spectroscopique constitue une technique puissante d'identification et de caractérisation largement utilisée en physique et en chimie[4] elle permettant d'obtenir des informations concernant la nature des espèces magnétiques en présence, ainsi que des informations sur leurs concentrations et les interactions magnétiques entre elles. La RPE [5-7] est une technique très sensible qui permet de détecter des ions paramagnétiques en faible

quantité (environ quelques ppm) et d'étudier les sites dans lesquels se trouvent ces ions puisque chaque site de symétrie différente donne des raies RPE distinctes.

Le point fort de la RPE est de pouvoir détecter des ions des métaux de transition (possédant des électrons non appariés), les radicaux organiques, les centres colorés, ...etc., sans détruire l'échantillon. Comparée à la RMN, la RPE est une technique beaucoup plus sensible (facteur 1000-2000), mais l'interprétation des spectres est plus délicate, notamment à cause des effets d'anisotropie et à cause au couplage entre les moments de spin électronique et orbital. Son principe est analogue à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE, ce sont les spins des électrons qui sont excités plutôt que les spins des noyaux atomiques.

#### IV-5-2-Principe:

Dans le cas d'un électron libre, le moment magnétique  $\mu$  est défini comme :

$$\mu = -g_e \mu_\beta S \quad \text{IV-3}$$

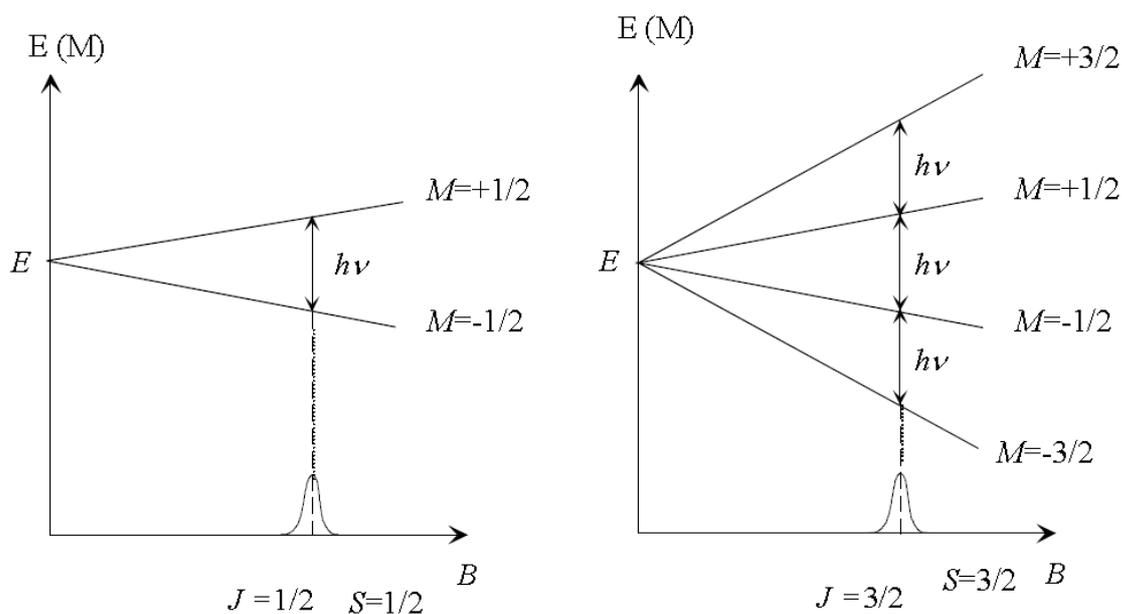
Où  $g_e$  est le facteur de décomposition spectroscopique de l'électron libre.

$\mu_\beta$  représente le magnéton de Bohr ( $= 0.9274 \cdot 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$ ),  $S$  est le moment cinétique de spin électronique.

Soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense  $\mathbf{B}$ , une faible interaction magnétique se manifeste, appelée effet Zeeman, et les niveaux d'énergie d'un spin  $S$  se séparent en  $(2S + 1)$  états, chacun affecté d'un nombre quantique  $m_S$  ( $m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$ ). Ainsi, pour un ion paramagnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel  $S = 1/2$ ), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à  $(2S + 1) = 2$  états (figure A-130), correspondant à  $m_S = -1/2$  et  $m_S = +1/2$ . L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par :

$$E = g \mu_\beta m_S B \quad \text{IV-4}$$

où  $g$  un facteur spectroscopique dont la valeur est proche de celle de  $g_e$



**Figure IV-8: Transitions électroniques entre les niveaux Zeeman pour  $S=1/2$  et  $3/2$ [8].**

La différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux états est égale à  $\Delta E = g\mu_B B$ . Si on soumet le système à une radiation micro-onde d'énergie  $h\nu$  telle  $h\nu = \Delta E = g\mu_B B$  (condition de résonance), une transition entre les deux états se produit et une raie d'absorption est alors observée.

Cette dernière équation est utilisée pour déterminer le facteur  $g$  dont la valeur est caractéristique de l'espèce paramagnétique mais également de sa géométrie et de son environnement.

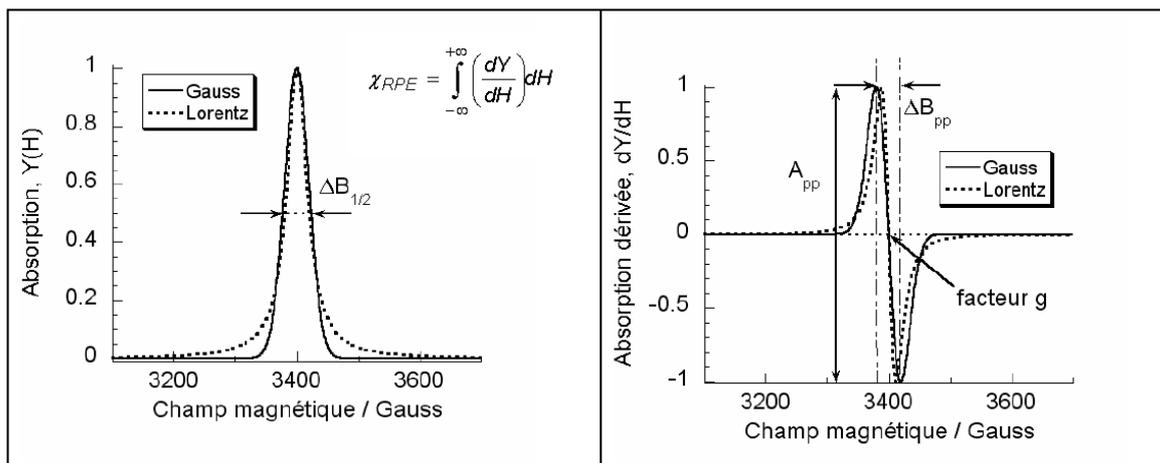
#### IV-5-3-Les paramètres obtenus par la mesure RPE sont :

Pour la dérivée du signal d'absorption,  $dY/dH$  :

- ❖ l'amplitude pic-à-pic,  $A_{pp}$
- ❖ la largeur de raie pic-à-pic,  $\Delta B_{pp}$
- ❖ la position de la résonance, facteur  $g$ .

Pour le signal d'absorption (intégrale du signal mesuré),  $Y(H)$  :

- ❖ la demi-largeur de raie à mi-hauteur,  $\Delta B_{1/2}$ .
- ❖ l'intensité (intégrale de la courbe d'absorption), susceptibilité RPE,  $\chi_{RPE}$ .

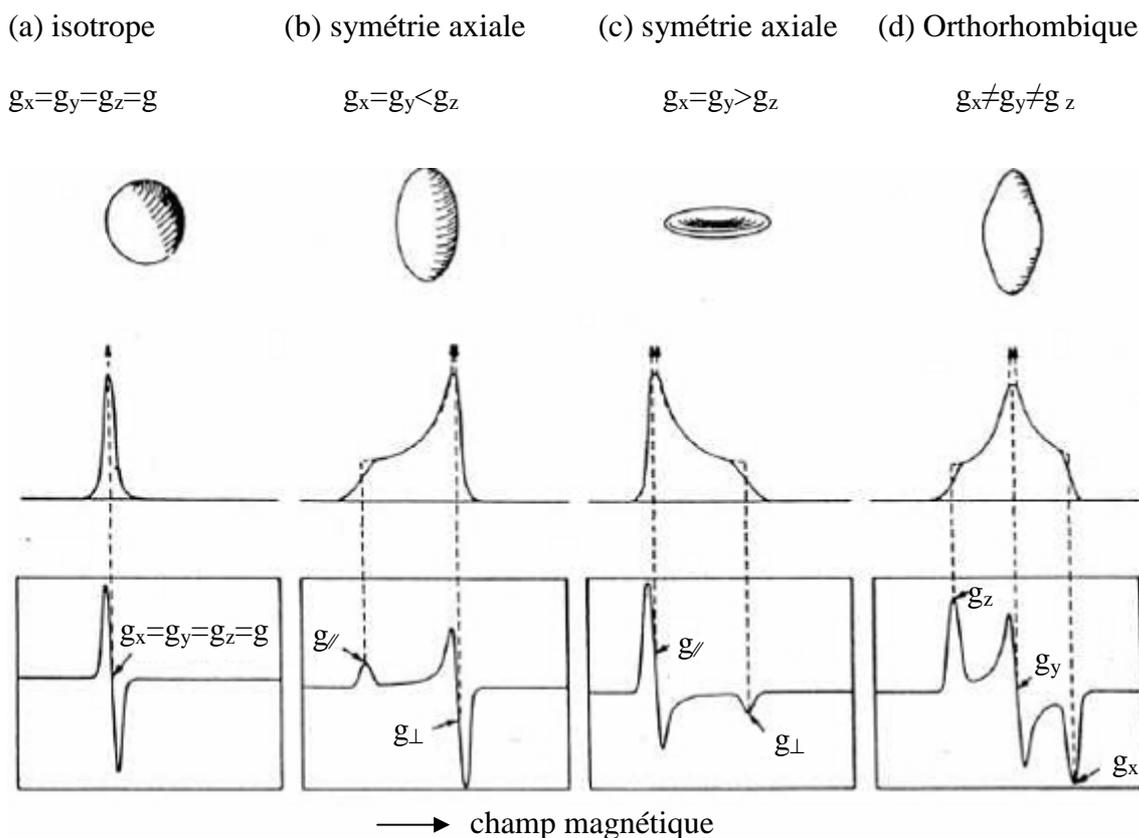


La position de la raie RPE dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  du tenseur  $g$ .

Pour déterminer les valeurs de  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$ , l'échantillon est placé dans la cavité RPE et une variation angulaire de son spectre dans un plan cristallographique connu peut être réalisée. La raie RPE passe par un extremum lorsque le champ magnétique est parallèle à un des axes du tenseur  $g$ . Connaissant le nombre de composantes du facteur  $g$ , la symétrie du site peut être déterminée [9]:

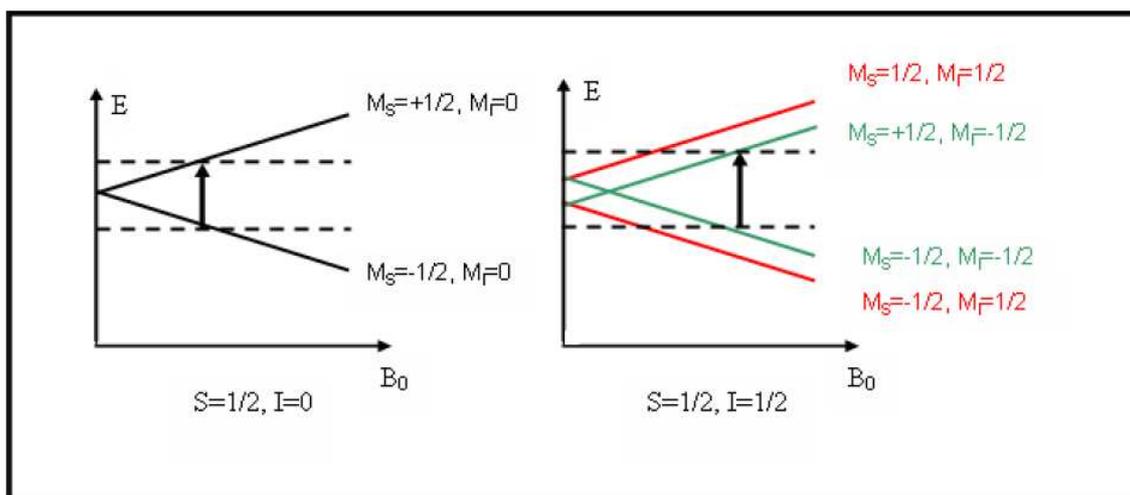
- Dans le cas d'un système isotrope (de symétrie cubique),  $g_x = g_y = g_z = g$ .
- Dans le cas d'un système anisotrope de symétrie axiale,  $g_x = g_y = g_{//}$  et  $g_z = g_{\perp}$ . La symétrie du site est quadratique ou trigonale.
- Dans un système de symétrie orthorhombique,  $g_x \neq g_y \neq g_z$ .

Les valeurs du facteur  $g$ , en relation avec l'hamiltonien du champ cristallin, donnent les fonctions d'onde de l'état fondamental.



**Figure IV-9 : Représentation schématique des trois cas possibles de tenseur  $g$  et les résultats des spectres RPE.**

Comme nous l'avons énoncé, la principale signature obtenue en RPE résulte de l'interaction entre le spin électronique et un champ magnétique externe. Cependant d'autres interactions peuvent intervenir entre l'électron non apparié et son environnement. Il s'agit notamment de l'interaction entre spin électronique et spin nucléaire, autrement appelée **interaction hyperfine** (caractérisée par  $A$ , le tenseur de couplage hyperfin). Si le système étudié présente des noyaux possédant un spin nucléaire non nul, la réponse RPE va s'en trouver modifiée. En effet, le spin nucléaire se comporte comme un aimant, il va générer un champ magnétique  $B_1$  qui peut soit s'opposer soit s'ajouter au champ  $B$ . Cela va se traduire par l'apparition de raies supplémentaires telles que si  $I=n$ , le signal comportera alors  $2n+1$  niveaux énergétiques. Dans ce cas-là les règles de sélection régissant les transitions entre ces niveaux sont les suivantes :  $\Delta M_s = \pm 1$  et  $\Delta M_I = 0$ . Cette interaction est représentée à la figure IV-10.



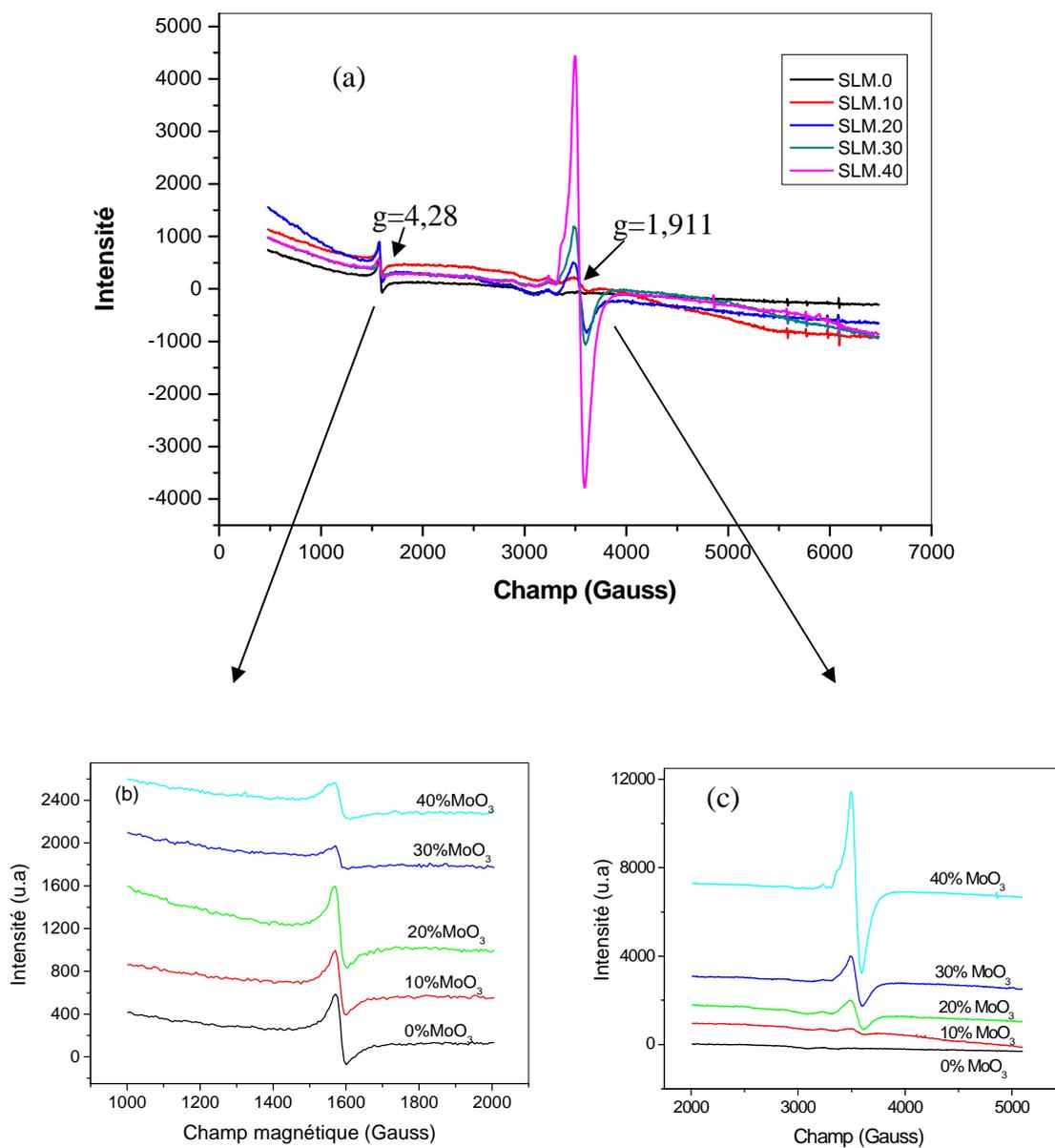
**Figure IV-10 : Effet d'un spin nucléaire  $I=1/2$  sur une transition Zeeman électronique seule[9].**

**Tableau IV-1: Les valeurs de spin nucléaire des métaux de transition (les valeurs soulignées ont une valeurs de spin nucléaire  $I \neq 0$ ).**

Métal	Isotope	Spin nucléaire	Lignes RPE
V	51	$7/2$	8
Mn	55	$5/2$	6
Fe	54, 56, <u>57</u> , 58	$0+1/2$	1+2
Co	59	$7/2$	8
Ni	58, 60, <u>61</u> , 62, 64	$0+3/2$	1+4
Cu	63, 65	$3/2$	4
Mo	<u>92</u> , 94, <u>95</u> , <u>96</u> , <u>97</u> , 98, 100	$0+5/2$	1+6
W	80, 182, <u>183</u> , 184, 186	$0+1/2$	1+2

#### IV-6-Résultats:

Les spectres RPE ont été mesurés à température ambiante à l' aide d' un spectromètre de type Bruker ESP300e travaillant en bande X (rayonnement micro-onde,  $\sim 9,47$  GHz). Les balayages ont été faits sur une gamme large pour des valeurs de champ magnétique H comprises entre 500 et 6500 G. Quelques milligrammes d' échantillon dans un tube quartz ont été nécessaires pour l'étude. Les spectres sont présentés sur la Figure IV-11.



**Figure IV-11 :**(a) Spectres RPE des verres  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$  ( $x=0-40$ ).

(b)  $H$  entre 1000 et 2000 G et  $g= 4.28$ .

(c)  $H$  entre 2000 et 5000 G et  $g= 1.911$ .

**IV-6-1-Discussion des résultats RPE obtenus:**

L'RPE a été utilisée pour étudier l'apparition des cations paramagnétique  $\text{Mo}^{+5}(4d^1)$  ou  $\text{Mo}^{+3}(4d^3)$ . Pour tous les verres  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Li}_2\text{O}-x\text{MoO}_3$  ( $x=10, 20, 30$  et  $40$ ), RPE a révélé l'existence d'un signal de molybdène centrée près de  $g=1,911$  (figure IV-11). Pas de signal associé à cations de  $\text{Mo}^{+3}(4d^3)$  près de  $g=5,19$  [10,11].

Les spectres obtenus sont comparables à ceux généralement observés dans les structures amorphes ou désordonnées [12- 15].

Deux signaux résonants ont été observés:

- ✓ le premier est à  $H = 3553$  Gauss et à  $g = 1.911$ , caractéristique de l'ion  $\text{Mo}^{+5}$  avec un spin nucléaire  $I = 0$ .
- ✓ le second est au voisinage de  $H = 1585$  G et  $g \sim 4.28$ , caractéristique de la distorsion du champ cristallin ou la présence d'impuretés (comme le fer  $\text{Fe}^{+3}$   $g=4.35$ ) à cause de matière premières contaminé ou le tube de mesures.

Les caractéristiques du signal RPE a indiqué qu'il pourrait être attribué au cations  $\text{Mo}^{+5}$  situé dans des sites à faible symétrie comme le temps de relaxation spin-réseau des ions  $d^1$  est connu pour augmenter avec une distorsion du site permettant de détecter leurs signaux RPE à haute température [16].

La présence d'une structure hyperfine de faible intensité (lignes plus petites) sur les spectres RPE (Fig. c), attribuée à la contribution des isotopes  $^{95}\text{Mo}$  et  $^{97}\text{Mo}$  avec un spin nucléaire  $I = 5/2$ , a confirmé que le signal à  $g = 1,911$  était due au molybdène et non à d'autres impuretés paramagnétique. En outre, l'augmentation de l'intensité de la Signal RPE avec le contenu  $\text{MoO}_3$  dans les verres (Fig. c) a également confirmé que le spectre est due à de molybdène.

Il est également intéressant de noter que, comme aucune évolution de la largeur de raie pic-à-pic,  $\Delta B_{pp}$  de la ligne centrale avec l'augmentation de la concentration de  $\text{MoO}_3$  même pour les plus hautes concentrations (40% mol  $\text{MoO}_3$ ), cette observation suggère clairement que  $\text{Mo}^{+5}$  agissent comme modificateurs dans le réseau du verre et les interactions magnétiques entre les cations paramagnétiques de molybdène restent faibles.

**Bibliographie**

- [1] D. Martien, Introduction to AC susceptibility, Quantum Design (1994).
- [2] M. McElfresh, Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements, Quantum Design (1994).
- [3] Quantum Design, Magnetic Property Measurement Systems MPMS XL (1999).
- [4] S. Bertaina, Thèse de Doctorat, Université de Aix- Marseille, France, (2005).
- [5] A. Abragam et B. Bleaney, "Résonance Paramagnétique Electronique des ions de transition", Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires – Paris (1971).
- [6] J. Livage, D. Vivien, D. Gourier, J. Darriet, Séminaire RMN-RPE en Chimie du Solide – Galem (1978).
- [7] F. E. Mabbs, D. Collison, "Electron Paramagnetic Resonance of d transitions metal compounds", Elsevier - Amsterdam (1982).
- [8] A. Lahmar "Investigation des niobates  $K_3Sr_2LnNb_{10}O_{30}$  (Ln = Terre rare) isotype des Bronzes Oxygénés de Tungstène Quadratique : Cristallographie et Spectroscopie Laser" thèse de l'université Mohammed – V- Agdal RABAT (2007).
- [9] G. Dantelle, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2006).
- [10] F. Farges, R. Siewert, G.E. Brown, A. Guesdon, G. Morin, Can. Mineral. 44 (2006) 731–753.
- [11] R.J. Landry, J. Chem. Phys. 48 (1968) 1422–1423.
- [12] D.L. Griscom ; J. Non- Cryst. Solids ; 40(1980) 211.
- [13] J. Cliava ; Phys. Status Solidi (b) ,134 (1988) 411.
- [14] C. Liu, J. Liu, W. Xu, Materials Science and Engineering, B75 (2000) 78.
- [15] R. P. Sreekanth Chakradhar, K. P. Ramesh, J. L. Rao, J. Ramakrishna; J. Phys. Chem. Solid., 64(2003) 641.
- [16] V. Aubin-Chevaldonnet, D. Gourier, D. Caurant, S. Esnouf, T. Charpentier, J.M. Costantini, J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) 4007–4027.

*Chapitre V*  
*Propriétés spectroscopiques*  
*des ions terres rares*

**V-1-Introduction:**

L'étude et l'utilisation des terres rares sont alors devenues d'un intérêt majeur parce qu'elles possèdent des propriétés luminescentes. En effet, l'excitation de ces atomes par des sources spécifiques provoque des émissions lumineuses à des longueurs d'onde bien précises caractéristiques de l'élément. En particulier, l'étude des propriétés luminescentes des terres rares insérées dans des matériaux vitreux est devenue fondamentale parce que la matrice d'accueil peut alors transmettre le signal lumineux fourni par le terre rare.

**V-2-Paramètres fondamentaux des ions de terre rare:****V-2-1-Configuration électronique:**

Les propriétés originales des terres rares confèrent à ces éléments de nombreuses applications en catalyse, métallurgie, magnétisme et optique.

Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de "terres rares" (parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux peu courants). Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde  $4f$  (d'où le nom d'éléments  $4f$  que leur donnent parfois les physiciens).

Les ions terres-rares sont connus pour leurs propriétés magnétiques et surtout pour leur propriétés de luminescence. Les transitions électroniques, qui se traduisent par des bandes d'absorption et d'émission étroites, s'étendent de l'infrarouge à l'ultraviolet. La richesse des spectres optiques des terres-rares permet des applications comme luminophores des écrans de télévision, scintillateurs à usage scientifique ou matériaux lasers.

Le groupe des terres rares (Figure V-1) se compose des éléments de la famille des lanthanides (numéros atomiques entre  $Z(\text{La}) = 57$  et  $Z(\text{Lu}) = 71$ ) auxquels on associe, du fait de propriétés chimiques voisines, l'Yttrium et le Scandium. Malgré la dénomination de « terres rares », les éléments de ce groupe se trouvent en relative abondance dans l'écorce terrestre. Le plus abondant, le cérium, est plus répandu que le cuivre et le plus rare, le thulium, est quatre fois plus abondant que l'argent.



seront très peu élargies à température ambiante et présenteront une extinction thermique pratiquement inexistante.

En raison du couplage faible avec la matrice, la détermination des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des électrons 4f des ions  $TR^{3+}$  se fera en deux étapes : l'équation de Schrödinger sera tout d'abord résolue en prenant en compte l'hamiltonien de l'ion libre puis, dans un deuxième temps, nous traiterons la perturbation due au champ cristallin.

### V-2-2-Les termes spectroscopiques:

Les différents niveaux énergétiques sont symbolisés par des termes spectroscopiques notés  $^{2S+1}L_J$ , où S représente le moment résultant des couplages entre spins:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \text{V-1}$$

$L=S, P, D, F, G, \dots$  représente le moment résultant des couplages entre orbitales:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{V-2}$$

et J le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

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

### V-2-3-Niveaux d'énergie des ions $TR^{+3}$ :

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

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!}$$

Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet des

perturbations à l'énergie de configuration.

### V-2-4-L'ion libre :

Chaque ion de terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer la position des niveaux d'énergie en appliquant l'opérateur Hamiltonien à la fonction d'onde de la façon suivant :

$$H\psi = E \psi \quad \text{V-3}$$

Pour l'ion libre possédant N électrons sur la couche 4f et un noyau de charge  $Z_e$ , l'hamiltonien de l'équation III-3 s'écrit :

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

Avec  $H_0$ : l'hamiltonien d'ordre zéro (ou de configuration) qui permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques. En symétrie sphérique, ce terme représente la source des énergies cinétiques et potentielles des électrons.

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

$H_{E-S}$ : l'hamiltonien rend compte de l'interaction inter-électronique et lève la dégénérescence des niveaux énergétiques 4f en termes spectroscopiques notés  $^{2S+1}L$ . Elle est fonction de la distance entre les électrons i et j:

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

$H_{S-O}$ : l'hamiltonien caractéristique du couplage spin-orbite levant la dégénérescence des niveaux  $^{2S+1}L$  en J niveaux avec  $|L-S| \leq J \leq |L+S|$ , il exprime par:

$$H_{S-O} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{V-7}$$

$\xi(r_i)$  est la constante du couplage spin-orbite qui dépend uniquement de la position  $r_i$ .

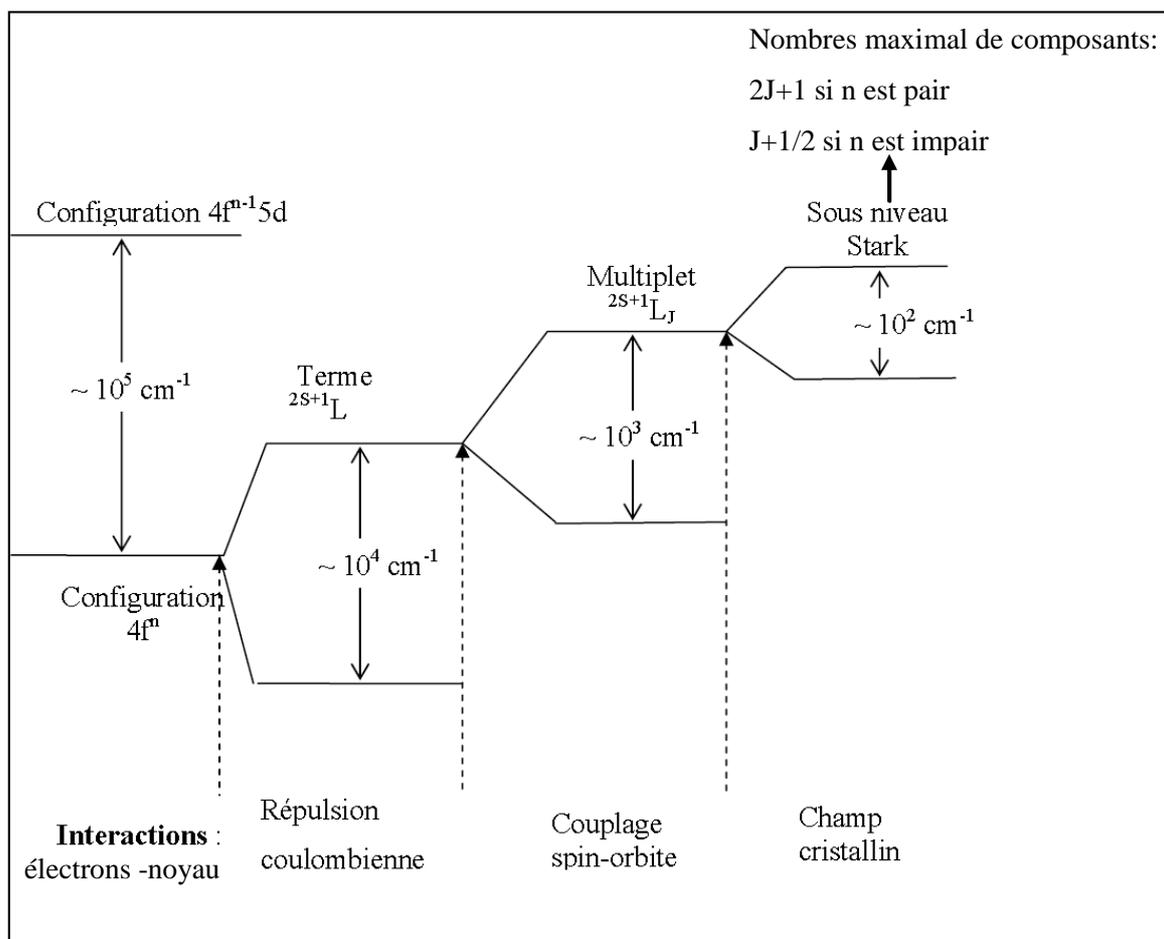
#### V-2-5-L'ion dans la matrice vitreuse ou cristalline: champ cristallin et éclatement Stark:

Lorsqu'un ion est introduit dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est soumis au champ cristallin créé par les atomes de la matrice sur les électrons 4f. Cette faible perturbation permet une levée partielle de la dégénérescence des niveaux J en  $M_j$  sous-niveaux appelés sous-niveaux Stark. La levée de dégénérescence n'est influencée que par les seuls premiers voisins de l'ion. Le nombre de sous-niveaux Stark résultant du champ cristallin est fonction de la symétrie du site dans lequel se trouve l'ion de terre rare[1]. L'hamiltonien résultant de cette perturbation peut alors s'écrire:

$$H = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad \text{V-8}$$

Donc l'hamiltonien total représentant les différentes interactions vues par les électrons de l'ion  $\text{TR}^{3+}$  dans la matrice (cristalline ou amorphe) est la somme de l'hamiltonien de l'ion libre et de l'hamiltonien d'interaction des électrons de la couche active 4f avec le champ électrostatique dû à l'environnement cristallin.

Les positions de ces niveaux résultent de la combinaison de différentes interactions : la somme des énergies cinétiques des électrons et des énergies potentielles d'interaction entre l'ensemble des électrons et le champ du noyau, la répulsion coulombienne entre les électrons, le couplage spin-orbite et l'interaction avec le champ cristallin. L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la Figure V-2 :



**Figure V-2: Éclatement des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet des différentes interactions.**

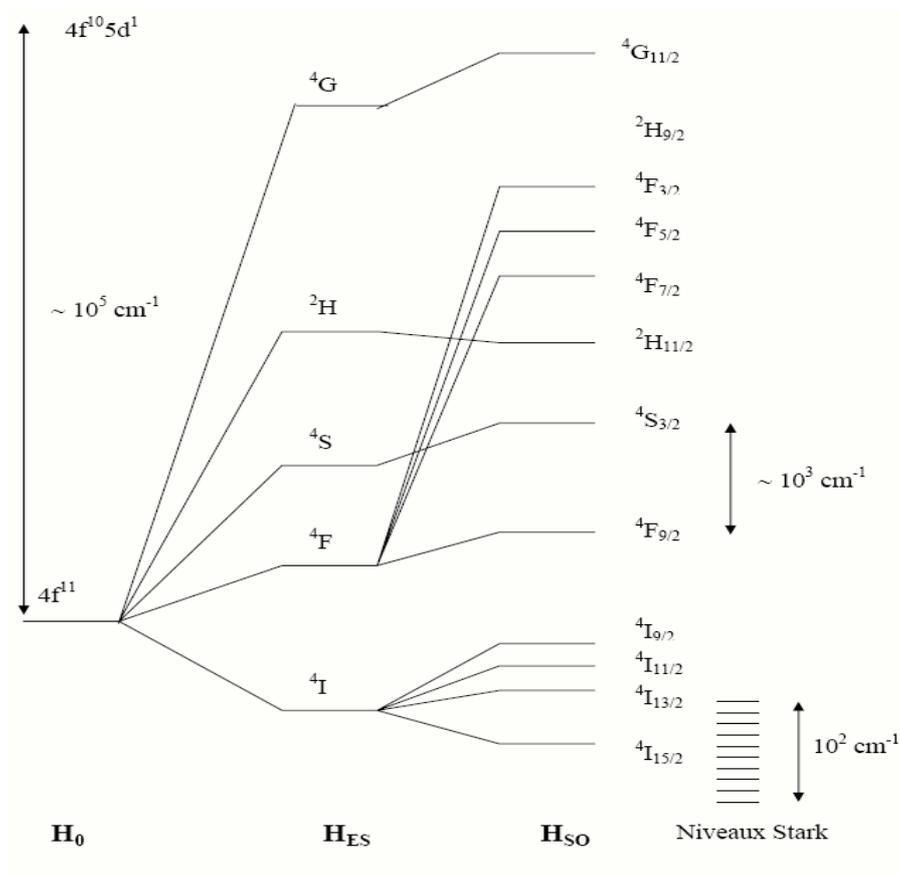


Figure V-3: Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion de terre rare  $Er^{+3}$ .

Le hamiltonien qui décrit la couche  $4f^{11}$  de l'erbium trivalent dans un environnement matériel comporte 4 termes [2, 3, 4] :

- Le premier rend compte de l'interaction électron-noyau et de l'énergie cinétique de l'électron, il correspond à l'approximation du champ central (configuration 4f).

- Le second terme est une correction du potentiel central, il introduit l'interaction coulombienne entre les électrons de la couche (répulsion inter électronique). Il décompose la couche 4f en termes spectraux  $^2H$ ,  $^4F$   $^4S$  et  $^4I$ .

- Le troisième terme représente l'interaction entre le spin de chaque électron et son moment orbital (couplage spin orbite). Il décompose le terme spectral par exemple  $^4I$  en multiplet  $^4I_{15/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ , et  $^4I_{9/2}$ .

-Le quatrième terme représente l'action du champ électrique extérieur (par exemple le champ cristallin) sur l'ion. Il va lever la dernière dégénérescence (à de notre système l'exception du doublet de Kramers) en décomposant nos multiplets en sous niveaux « Stark » (au maximum  $J + \frac{1}{2}$  (si  $n$  est impair), respectivement 8 pour le  $^4I_{15/2}$ , 7 pour le  $^4I_{13/2}$ , et 6 pour le  $^4I_{11/2}$ ).

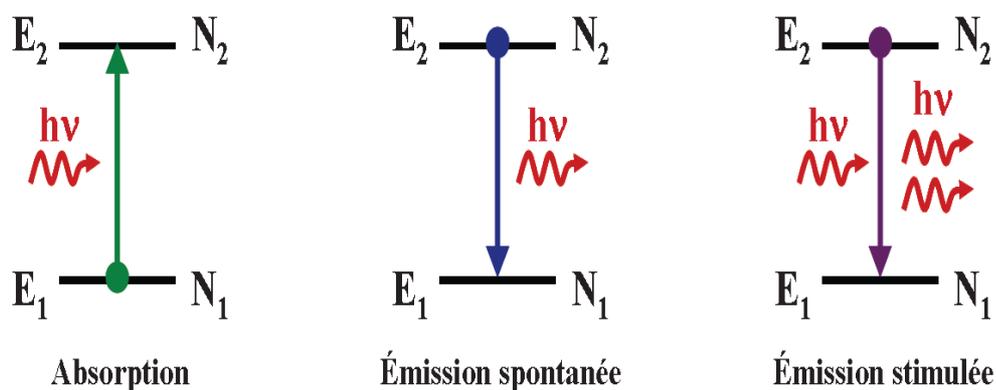
Une présentation schématique de ces quatre perturbations est présentée sur la Figure V-3 dans le cas de l'erbium.

### V-3-Interaction des ions terres rares avec un rayonnement électromagnétique:

L'interaction des ions terre rare avec un rayonnement électromagnétique, à l'origine du phénomène d'amplification optique, génère deux types de transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares : les transitions radiatives et non radiatives.

#### V-3-1-Transitions radiatives:

Les trois types de transitions radiatives existants sont représentées sur la Figure V-4: deux de ces processus sont induits par un photon incident d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$  (absorption et émission stimulée) alors que le troisième a lieu indépendamment du flux lumineux incident (émission spontanée). L'émission spontanée donne naissance à un photon dont la direction de propagation, la phase et la polarisation sont aléatoires alors que dans le cas de l'émission stimulée, le photon émis est en tous points identique au photon incident (direction de propagation, phase et polarisation). Cette amplification de photons est utilisée dans l'effet laser.



*Figure V-4: Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie ( $N_1$  et  $N_2$  représentent les populations respectives des niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ ).*

Nous allons à présent nous attacher à décrire plus en détail ces trois mécanismes d'interactions radiatives.

### V-3-1-1-L'absorption – sections efficaces d'absorption:

Soit un rayonnement électromagnétique d'énergie  $E = h\nu$  traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terre rare ; un ion peut absorber un photon et faire passer ses électrons d'un niveau fondamental  $E_1$  vers un niveau excité  $E_2$ , l'écart énergétique  $\Delta E = E_2 - E_1$  correspondant à l'énergie  $E$  du photon ( $\Delta E = h\nu$ ). Pour mettre en évidence les paramètres qui influent sur l'importance de ce phénomène, Einstein a émis l'hypothèse que le nombre d'atomes passant dans l'état excité  $dN_{2abs} = -dN_{1abs}$  est proportionnel au temps d'interaction  $dt$ , au nombre d'atomes présents dans l'état fondamental  $N_1$  ainsi qu'à  $\rho(\nu)$ , la densité d'énergie du rayonnement à la fréquence  $\nu$  exprimée en  $J.s.m^{-3}$  :

On peut alors écrire la variation de population des niveaux suivant la relation [5]

$$\frac{dN_{2abs}}{dt} = B_{12}\rho(\nu)N_1 = -\frac{dN_{1abs}}{dt} \quad V-9$$

La constante de proportionnalité, notée  $B_{12}$  et exprimée en  $m^3.s^{-2}.J^{-1}$ , est le coefficient d'absorption stimulée d'Einstein. Ce coefficient est relié à la probabilité d'absorption  $W_{12}$  (en  $s^{-1}$ ) par la relation suivante :

$$W_{12}(\nu) = B_{12}\rho(\nu) \quad V-10$$

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

$$W_{12}(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{I(\nu)}{h\nu} \quad V-11$$

Où  $I$  (en  $W.m^{-2}$ ) représente l'intensité du rayonnement à la fréquence  $\nu$  (en  $s^{-1}$ ).

La détermination expérimentale des sections efficaces d'absorption est basée sur la loi de Beer-Lambert. Cette loi donne l'intensité transmise  $I$  d'un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  (en m) après traversée d'un milieu absorbant d'épaisseur  $l$  (en cm):

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_{abs} dl \Rightarrow \text{d'où } I = I_0 \exp(-\alpha.l) \quad \text{V-12}$$

Où  $I_0$  représente l'intensité du faisceau lumineux incident et  $\alpha(\lambda)$ , le coefficient d'absorption, généralement, du milieu à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Le coefficient d'absorption, en  $\text{cm}^{-1}$ , s'exprime en fonction de la densité optique (D.O.) selon la relation suivante :

$$\alpha_{abs} = \frac{\ln 10}{l} D.O(\lambda) \quad \text{avec} \quad D.O = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{V-13}$$

Si l'on considère que l'absorption se fait à partir de l'état fondamental du centre absorbant (ion dopant dans notre cas), la section efficace d'absorption  $\sigma_a$  (en  $\text{cm}^2$ ) se déduit directement du coefficient d'absorption par la relation :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad \text{V-14}$$

La section efficace d'absorption,  $\sigma_a$ , qui est le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption d'un photon et le nombre d'ions par unité de volume.

Où  $N$  est la concentration (en ions/ $\text{cm}^3$ ) en ions actifs dans le milieu traversé, à condition, toutefois, de se placer loin de la saturation (pour des faisceaux de faible intensité, la population du niveau excité reste négligeable par rapport à la concentration totale en ions actifs). La concentration de terre rare définie par:

$$N = \frac{[REmol\%].d.N_a}{M} \quad \text{V-15}$$

d: La densité mesurée du verre en  $\text{g.cm}^{-3}$ .

M: La masse molaire du verre en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

$N_a$ : Le nombre d'Avogadro.

Les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité. Si il n'y a aucune sollicitation extérieure, ils vont retourner dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, selon deux

processus possibles: un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

#### IV-3-1-2-Émission spontanée:

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, les ions de terre rare reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière ; c'est le phénomène d'émission spontanée. Comme pour l'absorption, Einstein a défini un coefficient d'émission spontanée, noté  $A_{21}$  (en  $s^{-1}$ ), exprimant la probabilité de transition par atome et par unité de temps. Les populations des niveaux 1 et 2 varient donc de la quantité  $dN_{1esp}$  et  $dN_{2esp}$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  suivant la loi :

$$\frac{dN_{2esp}}{dt} = -A_{21}N_2 = -\frac{dN_{1esp}}{dt} \quad \text{V-16}$$

En intégrant cet équation différentielle , on obtient :

$$N_{2esp} = N_{2esp}^0 e^{-A_{21}t} \quad \text{V-17}$$

L'équation V-17 permet d'introduire la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  (en s) du niveau excité qui dans le cas du système à deux niveaux s'exprime comme :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad \text{V-18}$$

S'il y a plusieurs niveaux d'énergie  $E_J$  en dessous du niveau excité  $E_J$ , les ions peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux.

Des transitions spontanées se produisent alors du niveau d'énergie le plus haut vers chacun des niveaux d'énergie inférieure. Chacune de ces transitions est caractérisée par une probabilité d'émission spontanée. Si on nomme  $A_{JJ'}$ , la probabilité d'émission spontanée par unité de temps du niveau  $J$  vers le niveau  $J'$  ( $E_J > E_{J'}$ ), la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  de  $J$  s'obtient par :

$$\tau_{rad}(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad \text{V-19}$$

La sommation ayant lieu sur tous les niveaux  $J'$  inférieurs.

On définit le rapport de branchement  $\beta$  pour une transition donnée d'un niveau  $J$  vers un niveau  $J'$  par la relation :

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} = \tau_{rad}(J) \cdot A_{JJ'} \quad \text{V-20}$$

Il s'agit en fait de la probabilité pour l'ion se trouvant dans un niveau excité  $J$  de se désexciter vers un niveau  $J'$  par rapport à la probabilité totale qu'il a de se désexciter radiativement. Les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des différents niveaux excités d'un ion de terre rare peuvent être calculés en utilisant la théorie de Judd-Ofelt détaillée au dessous.

### V-3-1-3-Émission stimulée:

Le passage d'un électron sur un niveau inférieur par émission stimulée est provoqué par l'arrivée d'un photon de même énergie que celle susceptible d'être libérée par l'atome excité. Pour obtenir l'émission stimulée d'atomes, la population  $N_2$  du niveau d'énergie  $E_2$  doit être supérieure à celle du niveau fondamental  $N_1$ . Ceci est obtenu en peuplant le niveau supérieur par une excitation extérieure, appelée pompage, conduisant à un phénomène d'inversion de population ; l'équilibre thermique se trouve détruit. En effet, pour un écart d'énergie important entre les niveaux excité et émetteur, la distribution de Boltzman ( $\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{-\Delta E}{KT}}$ ) répartirait

essentiellement la population sur le niveau inférieur  $E_1$ .

L'émission stimulée possède des propriétés étonnantes : les rayonnements inducteurs et induits sont cohérents (ils ont même phase, même direction, même polarisation). Il s'est produit une « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement » qui est à l'origine du terme LASER.

La validité de cette analogie a été confirmée en pratique par la réalisation de l'effet laser, fonctionnant grâce au processus d'émission stimulée.

En supposant ce processus similaire à l'absorption, l'équation d'évolution de population des niveaux 1 et 2 s'écrit à l'aide du coefficient d'Einstein pour l'émission stimulée  $B_{21}$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ ) :

$$\frac{dN_{2est}}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2 = -\frac{dN_{1est}}{dt} \quad \text{V-21}$$

De même, nous pouvons introduire la probabilité d'émission stimulée  $W_{21}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) et la section efficace d'émission  $\sigma_e$  (en  $\text{m}^2$ ) :

$$W_{21}(\nu) = B_{21}\rho(\nu) = \sigma_e(\nu) \frac{I_p(\nu)}{h\nu} \quad \text{V-22}$$

Où  $I_p$  (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) est l'intensité du faisceau incident à la fréquence  $\nu$ .

Comme nous avons vu, il est très facile de déterminer les sections efficaces d'absorption à partir d'un spectre d'absorption, qui fournit une information quantitative. Par contre, les spectres d'émission fournissent toujours des informations relatives, ne permettant pas le calcul direct des sections efficaces d'émission. Les relations qui existent entre les coefficients d'Einstein [6] ont permis pourtant de contourner cette difficulté à l'aide de deux méthodes:

- ☞ la méthode de McCumber;
- ☞ la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg.

### V-3-2-Mécanismes de désexcitation non radiative:

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

- ✓ Radiatif comme décrite ci dessus,
- ✓ Non radiatif

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

-la relaxation multiphonon correspondant à l'interaction de l'ion dopant avec la matrice hôte (couplage électrons-phonons),

-les transferts d'énergie faisant intervenir des interactions de type multipolaire entre les ions de terres rares. Contrairement aux ces processus, la relaxation multiphonon est un processus indépendant de la concentration d'erbium et de la puissance d'excitation.

Lors de la désexcitation non radiative, l'énergie de transition est transférée à la matrice sous forme d'énergie vibrationnelle. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte. La probabilité de désexcitation totale  $W_T$  (en  $s^{-1}$ ) d'un ion de terre rare de l'état  $J$  à l'état  $J'$  est donnée par la somme des probabilités de relaxation radiative  $A_{JJ'}$  et non radiative  $W_{nr}$  :

$$W_T = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{nr} \quad \text{V-23}$$

Cette grandeur  $W_T$  est inversement proportionnelle à la constante de temps du déclin de fluorescence ou durée de vie moyenne  $\tau$  selon la relation:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{NR}} = W_T \quad \text{V-24}$$

Le rendement quantique  $\eta$  du niveau émetteur se définit quant à lui comme étant le rapport entre la probabilité de désexcitation radiative de ce niveau et la probabilité de désexcitation totale :

$$\eta = \frac{\sum_{J'} A_{JJ'}}{W_T} = \frac{\tau}{\tau_{rad}} \quad \text{V-25}$$

### V-3-2-1-La relaxation multi-phonon:

Pour un faible taux de dopage terre rare, les transferts d'énergie entre ions voisins sont faibles, la probabilité de désexcitation non radiative  $W_{nr}$  se limite donc à la probabilité de relaxation multi-phonon  $W_{mp}$ .

Lorsque les ions terres rares se trouvent dans des niveaux excités, ils peuvent transférer directement leur surplus d'énergie au réseau cristallin par création simultanée de plusieurs phonons (quanta d'énergie vibrationnelle).

Cette transition non radiative "par émission multiphonons" est caractérisée par la probabilité  $W_{mp}$  ( $s^{-1}$ ), bien décrite par la loi exponentielle suivante appelée couramment "loi du gap" [7, 8]:

$$W_{mp}(T, \Delta E) = C e^{-\alpha \Delta E} \left( \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1} \right)^P \quad \text{V-26}$$

où  $\hbar\omega$  énergie de phonons mise en jeu,  $\Delta E$  écart énergétique entre un niveau excité et son plus proche niveau d'énergie inférieure et  $p$  représente le nombre de phonons émis lors de cette transition non-radiative. Le nombre entier de phonon conservant l'énergie lors de la relaxation multiphonon est défini par  $p = \Delta E/\hbar\omega$ .

$C$  et  $\alpha$  constantes positives dépendantes de la matrice et indépendantes de la terre rare impliquée. En pratique, ces constantes empiriques sont déterminées expérimentalement pour une matrice donnée par comparaison des durées de vie radiatives aux durées de vie expérimentales en fonction de l'écart entre les niveaux d'énergie.

La probabilité de relaxation multiphonon, qui augmente avec la température, diminue lorsque le nombre de phonons impliqués augmente. Par conséquent, la probabilité  $W_{mp}$  est d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau est élevée et le rôle joué par les transitions non radiatives est de plus en plus grand dans la série bromures ( $\hbar\omega_{max} = 140$  à  $175$   $\text{cm}^{-1}$  [7, 9]), chlorures ( $\hbar\omega_{max} = 200$  à  $260$   $\text{cm}^{-1}$  [7, 10]), chalcogénures ( $\hbar\omega_{max} = 250$  à  $350$   $\text{cm}^{-1}$  [11, 12]), fluorures ( $\hbar\omega_{max} = 350$  à  $560$   $\text{cm}^{-1}$  [7, 13, 14]), oxydes ( $\hbar\omega_{max} = 800$  à  $1100$   $\text{cm}^{-1}$  [15, 16]). De manière générale, pour éviter l'extinction de la fluorescence des transitions couvrant le moyen infrarouge ( $\Delta E < 2500$   $\text{cm}^{-1}$ ), il est impératif d'utiliser des matrices hôtes ayant des énergies de phonons faibles (inférieures à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ). Ainsi, le processus de relaxation multiphonon ne rentrera plus en compétition avec les processus radiatifs.

### V-3-2-2-Transferts d'énergie:

Lorsque la concentration en ions terres rares est importante (généralement supérieure à 1%at.), dans une matrice, des interactions ion-ion se produisent sous forme de transfert d'énergie (quand l'absorption et l'émission ne s'effectuent pas dans le même site). En effet, la probabilité pour que les terres rares se rapprochent augmente, et par conséquent la distance moyenne Terre-rare/Terre-rare diminue : la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie augmente. Les mécanismes de transfert peuvent être résonnants ou non résonnants.

- ✓ On dit que le mécanisme est résonnant, lorsque l'ion donneur va relaxer vers un niveau inférieur, l'ion accepteur absorbe toute l'énergie libérée et passe du niveau fondamental à un niveau excité.
- ✓ On dit que le mécanisme est non résonnant, lorsque l'échange se fait avec l'émission ou l'absorption d'un phonon pour compenser la non-résonance.

Dans ce cas le transfert d'énergie entre ions ne sont plus négligeables et interviennent dans la mesure des déclin de fluorescence.

La durée de vie d'un niveau donnée peut alors évoluer en fonction de cette probabilité de transfert WTE selon l'expression:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{mp} + W_{TE} \quad \text{V-27}$$

Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un atome accepteur sans émission radiative. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [17] :

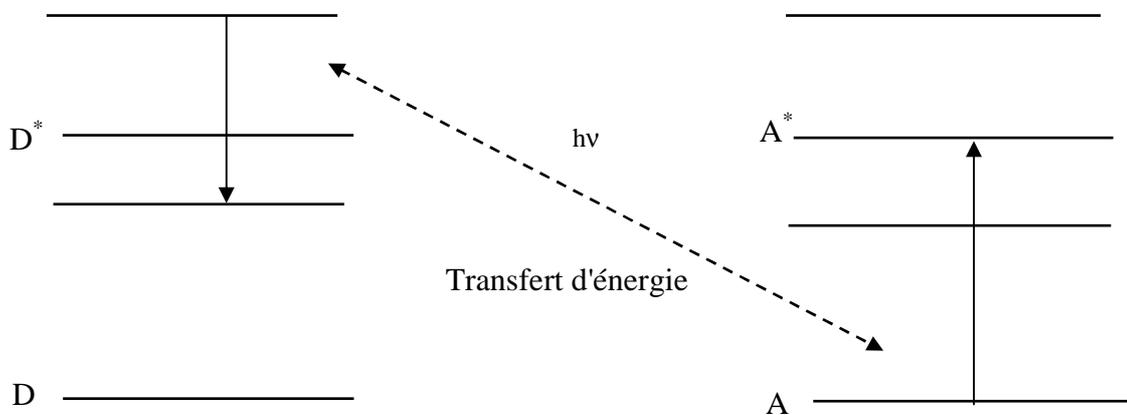


Figure V-5: Transfert d'énergie résonant quelconque.

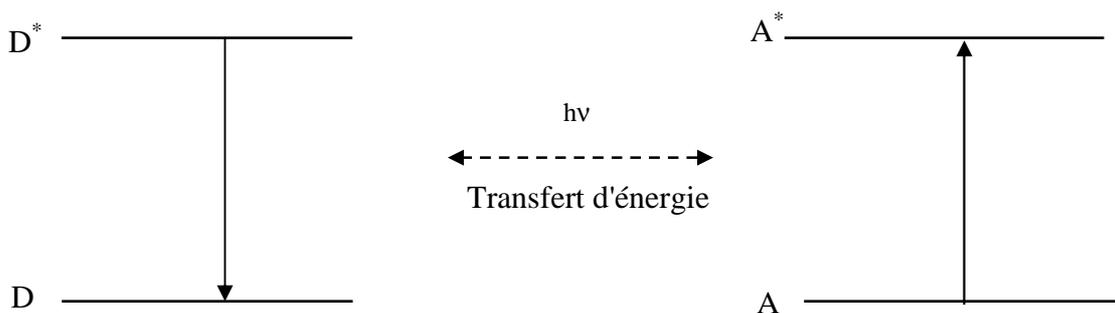


Figure V-6: Transfert d'énergie résonant avec retour à l'état fondamental.

**V-3-2-2-1-Transferts d'énergie résonante:**

Dans ce cas, on considère que les deux ions proches voisins présentent des niveaux d'énergie identiques. L'ion donneur D dans un état excité va relaxer vers le niveau fondamental ou vers un niveau inférieur. L'ion accepteur A va alors absorber l'énergie libérée

et passer du niveau fondamental à un de ses niveaux excités (Figure V-5, V-6). Cette énergie peut être transférée de proche en proche entre ions de terre rare, on parle alors de migration. Dans le cas où l'atome accepteur n'est pas de même nature que l'ion donneur, l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons, on parle alors d'extinction.

### V-3-2-2-Transfert d'énergie assisté de phonons:

Considérons deux atomes de terres rares, un donneur (D) et un accepteur (A), dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux impliqués dans le transfert n'est pas identique. Le transfert d'énergie ne fait donc pas intervenir les mêmes états excités. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait contribution des phonons de la matrice. Ce transfert est assisté par émission ou absorption de phonon selon que la différence d'énergie de transition du donneur ( $D^* \rightarrow D$ ) est supérieure ou inférieure à celle de l'accepteur ( $A \rightarrow A^*$ ) respectivement. Les figures V-7 et V-8 illustrent ce phénomène.

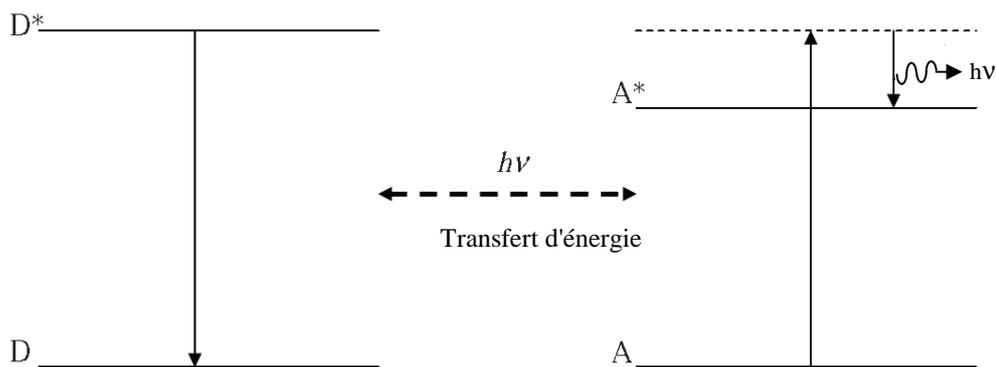


Figure V-7: Transfert d'énergie par émission de phonons.

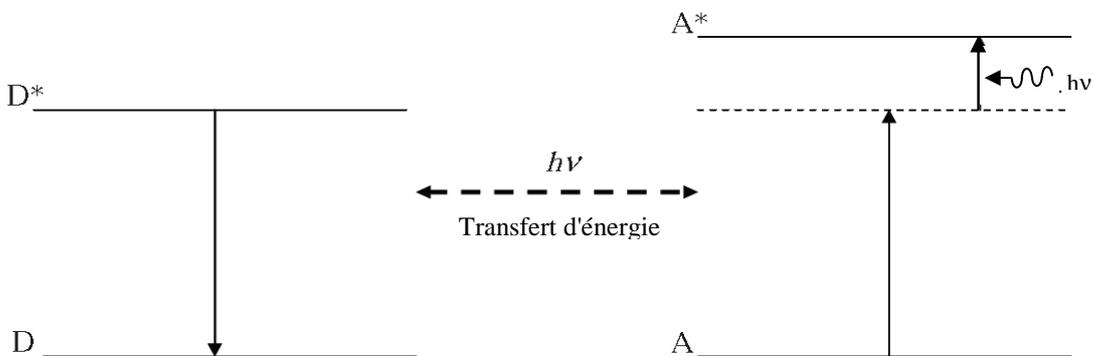
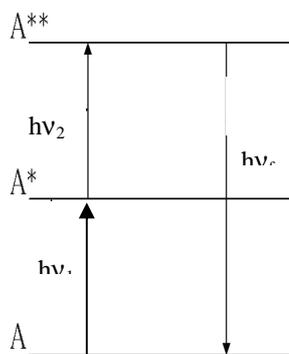


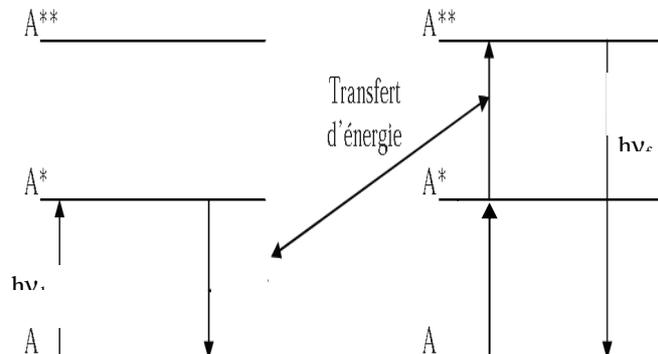
Figure V-8: Transfert d'énergie par absorption de phonons.

**V-3-2-2-3-Transfert par up conversion:**

L'up conversion est décrite par F. Auzel [18]. C'est un processus au cours duquel le transfert d'énergie s'effectue entre un donneur et un accepteur se trouvant déjà dans un état métastable  $A^*$  et non dans son état fondamental. Deux photons interviennent dans ce mécanisme : un premier photon sert à atteindre le premier état excité  $A^*$  (par transfert d'énergie résonant, par transfert d'énergie assisté de phonons ou encore par excitation laser), puis de la même façon, un second photon fait passer l'ion de terre rare de l'état  $A^*$  vers l'état  $A^{**}$ . Le processus d'up conversion peut se produire soit lors d'une absorption de deux photons par un seul ion, on parle alors « d'absorption dans l'état excité » comme l'illustre la figure V-9, soit lors d'une relaxation croisée entre deux ions excités (figure V-10). Dans les deux cas, elle doit se produire pendant la durée de vie du niveau métastable excité.

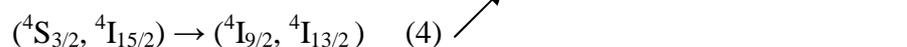
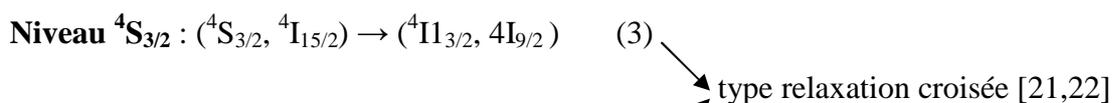
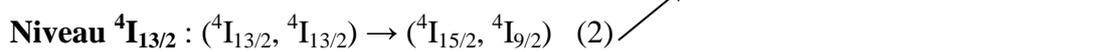
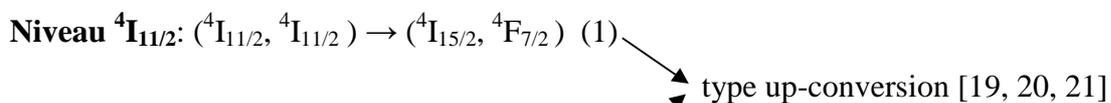


**Figure V-9: Processus d'up conversion à deux photons.**



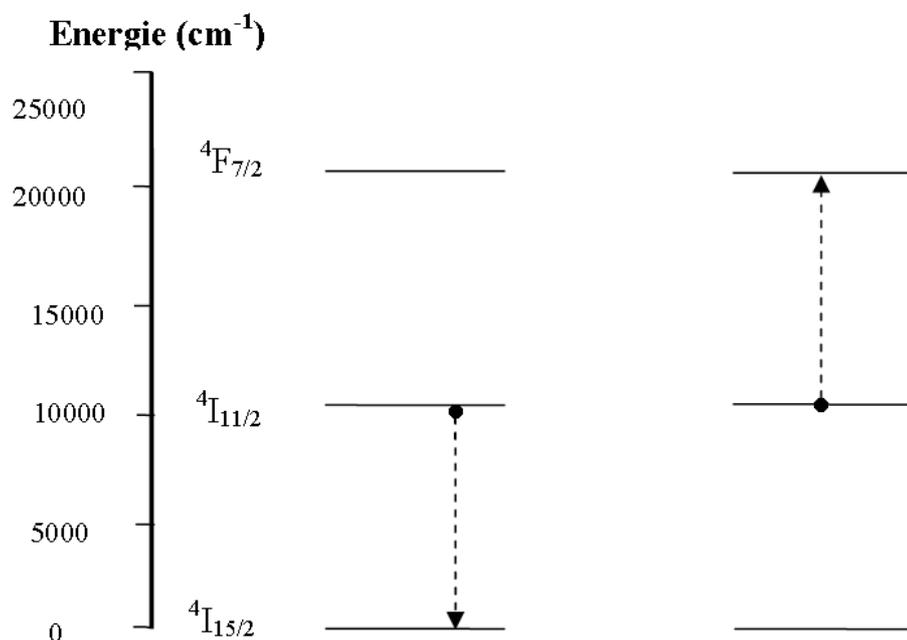
**Figure V-10: Processus d'up conversion à deux ions.**

Pour l'ion  $Er^{3+}$ , les schémas de transfert d'énergie possibles sont les suivants :

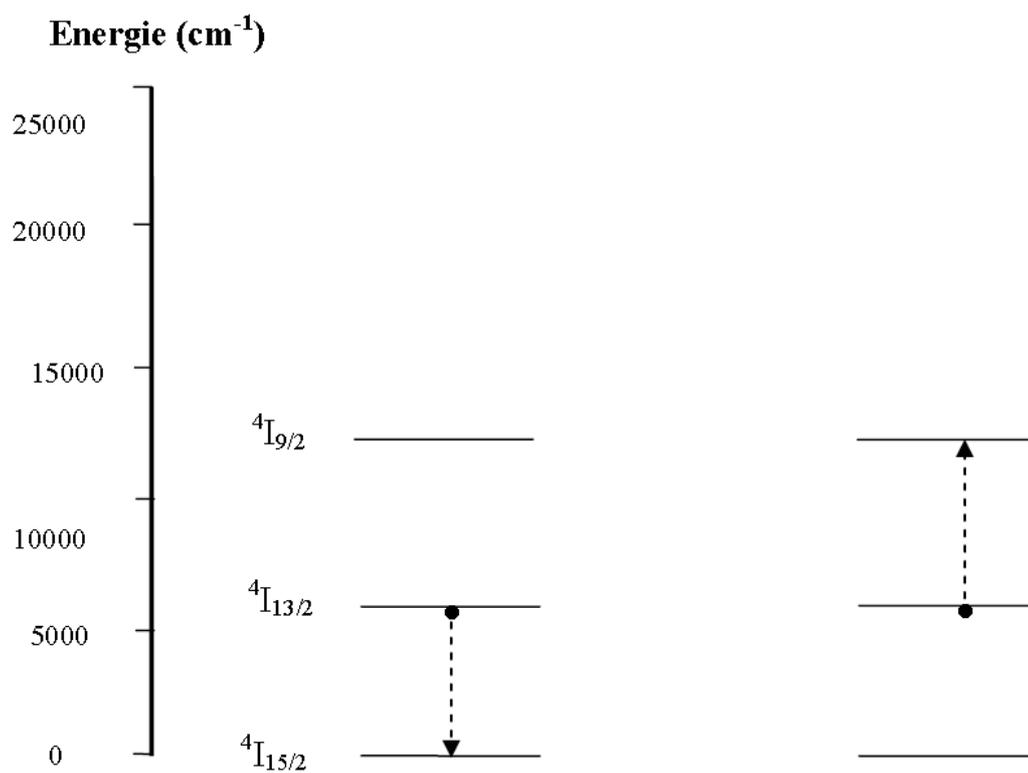


L'ion erbium possède de nombreux niveaux et les différents mécanismes peuvent coexister simultanément.

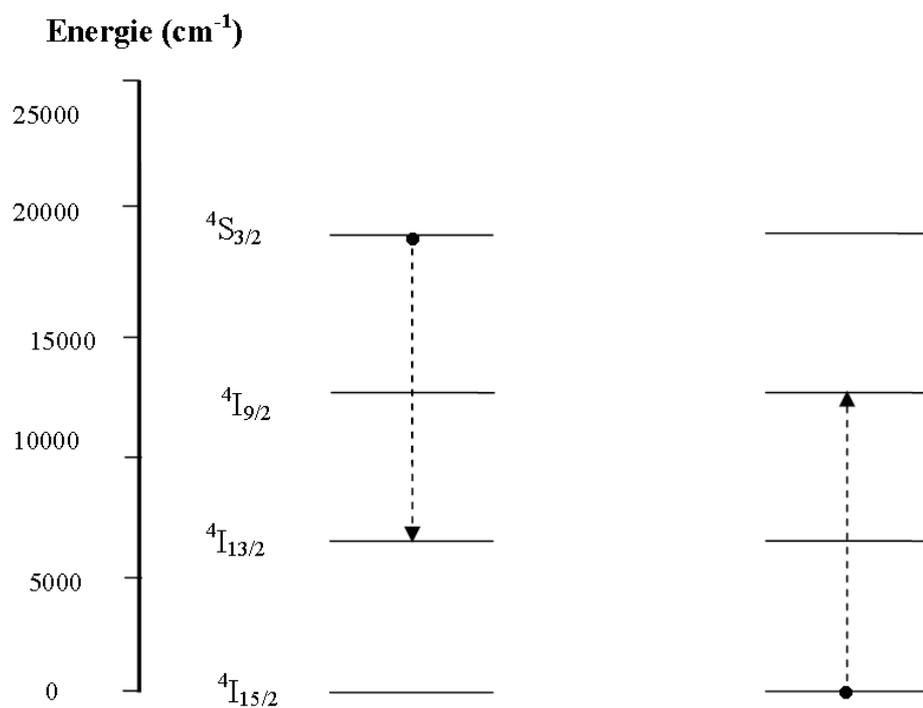
1- Niveau  ${}^4I_{11/2}$ : ( ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{11/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ )



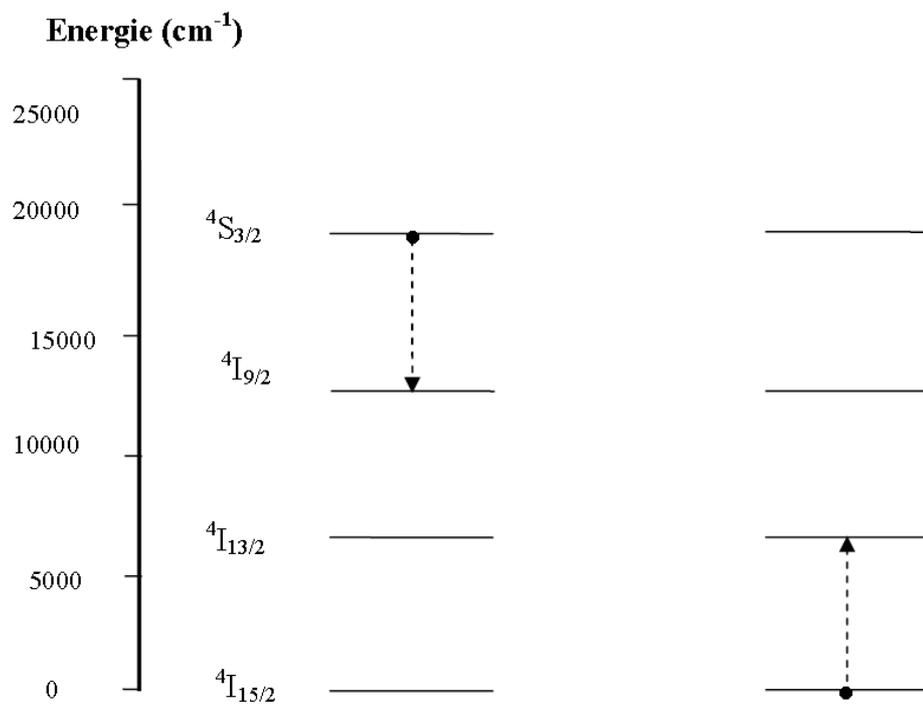
2- Niveau  ${}^4I_{13/2}$ : ( ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ )



3- Niveau  $^4S_{3/2}$ :  $(^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{13/2}, ^4I_{9/2})$



4- Niveau  $^4S_{3/2}$ :  $(^4S_{3/2}, ^4I_{15/2}) \rightarrow (^4I_{9/2}, ^4I_{13/2})$



#### V-4-Analyse des transitions optiques:

Pour la prédiction des paramètres de l'amplificateur ou d'un système laser, il est indispensable de connaître les paramètres spectroscopiques caractéristiques (les sections efficaces d'absorption et d'émission, les durées de vie radiatives et mesurées et le rapport de branchement) du milieu sélectionné (couple matrice/ion). Pour y parvenir, de nombreuses méthodes spectroscopiques ont été développées afin d'interpréter les spectres d'absorption et de fluorescence de l'ion dopant. Cette partie décrit les deux méthodes utilisées au cours de ce travail de thèse.

##### V-4-1-Analyse de Judd-Ofelt:

Le formalisme de Judd-Ofelt mis au point par Judd [23] et Ofelt [24] en 1962 et détaillé dans les travaux de Henderson [17] et Le Boulanger [25], permet d'évaluer les trois « paramètres de Judd-Ofelt » ( $\Omega_t$ ,  $t = 2, 4, 6$ ) à partir des spectres d'absorption normalisés en sections efficaces.

Ce modèle a été développé pour calculer les probabilités de transition radiative entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau [23-24]. Pour un ion donné dans une matrice donnée, les trois paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , caractérisant un couple matrice – ion dopant, sont calculés à partir du spectre d'absorption. Ces paramètres traduisent l'interaction de l'ion terre rare avec le champ des ligands. Ils sont relatifs à la structure locale autour de la terre rare et/ou à la covalence de la liaison terre rare-ligand. La terre rare est donc utilisée comme sonde locale.

La théorie de Judd-Ofelt a, donc, pour objectif de calculer la probabilité d'émission dipolaire électrique radiative  $A_{J'J}$  entre deux états  $|J'\rangle$  et  $|J\rangle$  de la configuration  $4f^n$ . Elle permet aussi de déterminer la durée de vie radiative  $\tau_{J'rad}$  de l'état  $|J'\rangle$  et d'en déduire la probabilité qu'à un électron de se désexciter radiativement, selon cette transition particulière, par rapport à l'ensemble de toutes les transitions possibles à partir de  $|J'\rangle$  en calculant le rapport de branchement  $\beta_{J'J}$ .

##### V-4-1-1-Force d'oscillateur expérimentale:

La force d'oscillateur  $f_{JJ'}$  associé à un bande d'absorption donné caractérise la probabilité d'absorption de la transition ( $\psi J \rightarrow \psi J'$ ) correspondante.  $f_{JJ'}$  peut s'exprimer à partir de quantités accessibles expérimentalement (spectre d'absorption), par la relation suivante (système ues-cgs):

$$F_{JJ'}^{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \frac{1}{N\lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad \text{V-28}$$

où

**m**: la masse de l'électron ( $9,1 \cdot 10^{-28}$  g)

**e**: la charge de l'électron ( $4,8 \cdot 10^{-10}$  ues)

**c**: la vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^{10}$  cm S<sup>-1</sup>)

$\alpha(\lambda)$ : le coefficient d'absorption en (cm<sup>-1</sup>)

$\lambda$ : la longueur d'onde moyenne de la transition en

N: le nombre d'ions optiquement actifs en (ions.cm<sup>-3</sup>)

Les forces d'oscillateur sont des grandeurs sans dimension et sont de l'ordre  $10^{-8}$  à  $10^{-6}$  pour les ions terres rares dans les matrices solides.

#### V-4-1-2-Approche théorique de Judd-Ofelt:

En 1962, Judd et Ofelt ont présenté une théorie qui permet de prévoir les propriétés radiative entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau [23, 24]. La théorie de Judd-Ofelt permet de déterminer les propriétés radiatives des ions terres rares à partir des forces d'oscillateurs f ou des forces des transitions S via la détermination des paramètres phénoménologiques  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ .

Une transition entre deux niveaux d'énergie doit répondre aux règles de sélection qui sont imposées par la symétrie dans laquelle se trouve l'ion de terre rare. Les règles de sélection sont déterminées grâce à la théorie des groupes. Les transitions peuvent être dipolaires électriques et dipolaires magnétique.

#### V-4-1-3-Transitions dipolaires magnétiques:

les transitions dipolaires magnétiques sont autorisées entre états de même parité, donc à l'intérieur d'une même configuration. ces transitions sont observables selon les règles de sélection suivantes [26]:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

et  $\Delta J = 0, \pm 1$  avec la transition  $J = 0$  vers  $J' = 0$  interdite.

La force de transition dipolaire  $S_{JJ'}^{DM}$  entre deux multiplets se détermine à l'aide de l'expression suivante :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left( \frac{h}{4\pi mc} \right)^2 \left| \left\langle 4f^N \alpha [L, S] J \left\| \vec{L} + 2\vec{S} \right\| 4f^N \alpha' [L', S'] J' \right\rangle \right|^2 \quad \text{V-29}$$

Où les  $\left\langle 4f^N \alpha [L, S] J \left\| \vec{L} + 2\vec{S} \right\| 4f^N \alpha' [L', S'] J' \right\rangle$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur de l'élément  $\vec{L} + 2\vec{S}$  en couplage intermédiaire. La procédure de calcul de ces différents éléments est détaillée dans l'article de Weber [27] et Carnall [28]. Ces éléments ne dépendent que de l'ion de terre rare et de la transition  $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$  considérés, les forces de transition dipolaire magnétique sont indépendantes de la matrice hôte donc on peut utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion se trouvent éventuellement dans une matrice différente.

Par exemple; La seule transition dipolaire magnétique pour  $\text{Er}^{3+}$  est la transition  $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ . Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle. La relation qui permet de calculer  $S_{DM}^{\text{calc}}$  est [28] :

$$S_{DM}^{\text{calc}} = 4547,68 * \lambda^{-20} \text{cm}^{-2}$$

#### V-4-1-4-Transitions dipolaires électriques:

Contrairement aux transitions dipolaires magnétiques, pour l'ion libre, les transitions dipolaires électriques entre configurations de même parité, sont interdites par la règle de parité de Laporte ( $\Delta l = \pm 1$ ). Les transitions dipolaires électriques ne sont possibles qu'entre configurations de parités opposées telles que  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$  ou  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}6s$  et pour  $\Delta J < 2l$  sauf pour  $J=J'=0$ .

Cependant, les transitions dipolaires magnétiques ne permettent pas à elles seules d'expliquer les spectres de fluorescence expérimentaux observés. En fait, le champ cristallin dû à la matrice hôte permet une interaction de configurations mélangeant les niveaux  $4f^N$  à des configurations de parités opposées telle que la configuration  $4f^{N-1} 5d$ . Ces mélanges induisent alors des transitions dipolaires électriques forcées, elles sont possibles quand le champ cristallin ne possède pas de centre de symétrie, ce qui est le cas dans un milieu vitreux [29].

Les raies observées dans les solides révèlent essentiellement ces transitions. Les règles de sélection pour ce type de transition sont les suivantes [30]:

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L \leq 2l$$

$$\Delta J \leq 2l \text{ (pour les ions lanthanides trivalents : } l = 3 \text{ donc } \Delta J \leq 6)$$

avec une règle supplémentaire: si  $J = 0$ , seules les transitions pour lesquelles  $\Delta J = 2, 4, 6$  sont permises et  $J = 0 \leftrightarrow J$  impaire interdite.

Dans le cas d'une transition dipolaire électrique, le calcul de la force des transitions est très difficile. Les approximations de Judd et Ofelt ont permis de résoudre ce problème au prix de ces approximations :

- ☞ La population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark.
- ☞ L'éclatement des différents multiplets de la configuration  $4f^N$  est supposé négligeable par rapport à l'écart énergétique séparant la configuration électronique fondamentale  $4f^N$  des configurations excitées supérieures  $4f^{N-1} 5d$ .
- ☞ Le spectre d'absorption nécessaire pour ces calculs doit être enregistré généralement à température ambiante.

D'après la théorie de Judd-Ofelt, la force d'une transition dipolaire électrique  $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$  entre deux niveaux  $|J\rangle$  et  $|J'\rangle$  est donnée par la relation:

$$(S_{JJ'}^{DE})^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4f^N \alpha[L, S] J \| U^t \| 4f^N \alpha'[L', S'] J' \rangle \right|^2 \quad \text{V-30}$$

Les  $\langle 4f^N \alpha[L, S] J \| U^t \| 4f^N \alpha'[L', S'] J' \rangle$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U(t)$  de rang  $t$ . Ces éléments ne dépendent pas non plus de la matrice hôte et ont été calculés en tenant compte du couplage intermédiaire pour les différents ions de terres rares par Carnall [6] et Kaminskii [31], et sont regroupées dans le tableau V-2 pour l'ion  $\text{Er}^{+3}$  [32].

Les 3 paramètres  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) sont des coefficients phénoménologique, caractéristiques du couple formé par l'ion de terre rare et la matrice hôte, décrivent l'intensité et la symétrie du champ électrostatique créé par les ligands (plus proches voisins), ainsi que l'intégrale de recouvrement radial interconfigurationnelle. Ils sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt, et ils reflètent les effets de la matrice vitreuse, les fonctions d'ondes électroniques, et des séparations entre niveaux d'énergie.

Les équations V-23 et V-24 sont utilisées pour calculer la force d'oscillateur  $f$  d'une absorption donnée grâce à l'équation:

$$f_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)n^2\tilde{\lambda}} [\chi_{DE} S_{DE}(J, J') + \chi_{DM} S_{DM}(J, J')] \quad \text{V-31}$$

$$\text{où } \chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9} \quad \text{et } \chi_{DM} = n^3$$

$\chi_{de}$ ,  $\chi_{dm}$ : terme de correction du champ effectif local qui rend compte de l'effet de la matrice dans laquelle est piégé l'ion sur l'onde électromagnétique, pour une transition respectivement dipolaire électrique et dipolaire magnétique.

$\tilde{\lambda}$  est la longueur d'onde moyenne de la transition.

Les relations entre les forces d'oscillateur et les forces de transition sont de la forme:

$$f_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)n^2\tilde{\lambda}} \chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\tilde{\lambda}} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JJ'}^{DE} \quad \text{V-32}$$

$$f_{JJ'}^{Dm} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)n^2\tilde{\lambda}} \chi_{Dm} S_{JJ'}^{Dm} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\tilde{\lambda}} n S_{JJ'}^{Dm} \quad \text{V-33}$$

Tableau V-2 : valeurs de matrice réduit en divers niveaux énergétique pour l'ion  $Er^{+3}$

TABLE XI. Energy-level assignments and matrix elements of  $U^{(k)}$  for  $Er^{3+}$  (aq).

$S' L' J'$	$E_{\text{expt}}^a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{calc}}^a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$U(2)^b$	$U(4)^b$	$U(6)^b$
$^4I_{3/2}$	108*	109	-1	...	...	...
$^4I_{11/2}$	6 600	6 610	-10	0.0195	0.1173	1.4316
$^4I_{13/2}$	10 250	10 219	31	0.0282	0.0003	0.3953
$^4I_{9/2}$	12 400	12 378	22	0	0.1733	0.0099
$^4F_{3/2}$	15 250	15 245	5	0	0.5354	0.4618
$^4S_{3/2}$	18 350	18 462	-112	0	0	0.2211
$^2H_{11/2}$	19 150	19 256	-106	0.7125	0.4125	0.0925
$^4F_{7/2}$	20 450	20 422	28	0	0.1469	0.6266
$^4F_{5/2}$	22 100	22 074	26	0	0	0.2232
$^4F_{3/2}$	22 500	22 422	78	0	0	0.1272
$(^6G, ^4F, ^2H)_{9/2}$	24 550	24 505	45	0	0.0189	0.2256
$^4G_{11/2}$	26 400	26 496	-96	0.9183	0.5262	0.1172
$^4G_{9/2}$	27 400	27 478	-78	0	0.2416	0.1235
$^2K_{13/2}$	...	27 801	...	0.0219	0.0041	0.0758
$^2G_{7/2}$	28 000	27 979	21	0	0.0174	0.1163
$(^2P, ^2D, ^4F)_{5/2}$	31 600	31 653	-53	0	0	0.0172
$^2K_{15/2}$	33 200	33 085	115	0.0032	0.0029	0.0152
$^4G_{7/2}$	33 400	33 389	11	0	0	0.0026
$^2P_{3/2}$	...	33 453	...	0	0	0
$^4G_{5/2}$	34 050	34 022	28	0	0.0334	0.0029
$^2D_{11/2}$	34 850	34 800	50	0	0	0.0228
$(^2H, ^2G)_{3/2}$	36 550	36 566	-16	0	0.0501	0.0001
$^2D_{9/2}$	38 600	38 576	24	0	0	0.0267
$^4D_{7/2}$	39 200	39 158	42	0	0.8921	0.0291
$^2I_{13/2}$	41 150	41 009	141	0.0002	0.0284	0.0034
$^2L_{47/2}$	41 650	41 686	-36	0.0047	0.0664	0.0327
$^4D_{5/2}$	42 300	42 257	43	0	0	0.0126
$(^2D_1, ^2P)_{3/2}$	...	42 966	...	0	0	0.0002
$^2I_{11/2}$	43 550	43 717	167	0.0050	0.0170	0.0050
$^4D_{3/2}$	...	47 040	...	0	0	0
$^2H_{13/2}$	...	47 822	...	0	0.0038	0.0001
$^2L_{45/2}$	...	47 916	...	0.0002	0.0026	0.0021
$(^2D, ^4D)_{5/2}$	49 000	49 033	-33	0	0	0.0096
$^2H_{11/2}$	...	51 000	...	0.0001	0.0082	~0
rms Deviation			81			

\* The parameters used to generate this set of energies are given in Table II.

<sup>b</sup>  $U(\lambda) = \langle \psi' J' || U^{(\lambda)} || \psi J \rangle$ ,  
 \* Assumed energy based on data in Ref. 38.

Pour pouvoir calculer les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt, il est possible de déterminer expérimentalement les forces de transitions dipolaires électriques  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$  à partir des sections efficaces d'absorption mesurées à température ambiante:

$$S_{DE}^{mes} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[ \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \lambda N} \int \alpha(\lambda) d\lambda - n(\lambda) S_{JJ'}^{DM} \right] \quad \text{V-34}$$

Les paramètres de Judd-Ofelt sont ensuite obtenus, empiriquement soit à partir des forces de transitions, soit à partir des forces d'oscillateur, en comparant les valeurs calculées avec les valeurs déterminées expérimentalement à partir des spectres d'absorption à température ambiante, c-a-d en égalant les forces de transition dipolaire électrique  $(S_{JJ'}^{DE})^{cal}$  et  $(S_{JJ'}^{DE})^{mes}$ , pour chaque transition  $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_{J'}$  (où  $^{2S+1}L_J$  correspond au niveau fondamental). Les éléments de matrice réduits étant des grandeurs sans dimension, les paramètres  $\Omega_t$  ont la même unité que les forces de transition et sont, généralement, de l'ordre de  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Chacun des trois paramètres est le produit de deux termes prenant l'un par rapport à l'autre une importance relative plus ou moins marquée selon que  $t$  vaut 2, 4 ou 6 :

- Le premier de ces termes traduit uniquement la symétrie du champ s'exerçant sur l'ion de terre rare.
- Le second ne dépend que du degré de covalence de la liaison terre-rare.

Ces deux effets ont une influence simultanée sur chacun des trois paramètres. La particularité de  $\Omega_2$  est d'être particulièrement sensible au degré de covalence de la liaison : plus ce degré se renforce, plus la valeur de  $\Omega_2$  est élevée.

### Qualité de l'ajustement

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

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum ((S_{JJ'}^{DE})^{cal} - (S_{JJ'}^{DE})^{mes})^2}{q - p}} \quad \text{V-35}$$

Où  $q$  est le nombre de transitions d'absorption considérées et  $p$ , le nombre de paramètres ajustables, dans le cas présent  $p=3$

L'obtention des paramètres de Judd-Ofelt permet de calculer la probabilité d'émission radiative  $A_{rad}(J, J')$  (équation V-36) et la durée de vie du niveau  $^{2S+1}L_J$  (équation V-37). La durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  est définie par la relation (V-37) comme l'inverse de  $W_{rad}$ , probabilité d'émission radiative totale du niveau  $^{2S+1}L_J$ , tenant compte de l'ensemble des transitions radiatives possibles depuis le niveau  $^{2S+1}L_J$ , vers le niveau  $^{2S'+1}L_{J'}$ .

$$A_{rad}(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} [\chi_{de} S_{de} + \chi_{dm} S_{dm}] \quad V-36$$

La durée de vie est déterminée par la relation :

$$\tau_{rad}(J, J') = \frac{1}{W_{rad}} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{DE}(J' \rightarrow J) + A_{DM}(J' \rightarrow J)} \quad V-37$$

avec  $A_{DE}$  : probabilité d'émission radiative dipolaire électrique définie par:

$$A_{DE}(J, J') = \frac{64\pi^2 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE}^{cal}(J, J') \quad V-38$$

$A_{DM}$  : probabilité d'émission dipolaire magnétique définie par

$$A_{DM}(J, J') = \frac{64\pi^2 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} n^3 S_{DM}^{cal}(J, J') \quad V-39$$

Le rapport de branchement peuvent être obtenir à partir des probabilités des transitions radiatives  $A_{rad}$  par l'équation :

$$\beta = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad V-40$$

**V-4-2-Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg:**

La méthode de Fuchtbauer-Ladenburg permet de calculer la section efficace d'émission stimulée  $\sigma_e(\lambda)$  d'une transition donnée à partir de spectre de fluorescence grâce à la relation suivante [32]:

$$\sigma_e = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A_R(\psi J; \psi' J') \quad \text{V-41}$$

$\Delta\lambda_{eff}$  : la largeur de raie à mi-hauteur d'émission.

Elle est caractérisée au nom d'une largeur de raie effective comme montre la relation ci-dessous: (fonction normalisée de l'émission stimulée)

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_{max}(\lambda)} \quad \text{V-42}$$

**V-5-Conclusion:**

Nous avons rappelé les notions de base de la spectroscopie des ions terres rares. Nous avons vu que lors de l'interaction avec un rayonnement électromagnétique, entre les niveaux énergétiques de l'ion libre, appelés multiplets et notés  $^{2S+1}L_J$ , peuvent se produire des transitions radiatives. Les phénomènes qui peuvent apparaître sont l'absorption et l'émission spontanée ou stimulée d'un photon, respectivement caractérisés par la section efficace d'absorption  $\sigma_a$ , la durée de vie  $\tau_{\text{rad}}$  et la section efficace d'émission  $\sigma_e$ .

Les sections efficaces d'absorption peuvent être déduites directement à partir des spectres d'absorption, tandis que les sections efficaces d'émission sont déterminées par la méthode de Fuchtbauer-Ladenbourg, les spectres d'émission ne fournissant pas de résultats absolus.

D'autres mécanismes de transition non-radiatifs peuvent également se produire. Il s'agit de la relaxation multiphonon, qui apparaît à la suite des interactions entre les ions terres rares et les quanta d'énergie vibrationnelle du réseau et des transferts d'énergie entre les différents ions dopants, dus aux interactions électrostatiques. Ces phénomènes réduisent les durées de vie des différents niveaux énergétiques.

En matrice cristalline ou amorphe, la structure électronique des ions  $TR^{3+}$ , faiblement affectée par l'environnement, rend de nombreuses transitions optiques accessibles. Grâce à la protection offerte par les couches externes, les ions  $TR^{3+}$  se couplent peu aux vibrations de la matrice hôte et les durées de vie radiatives des niveaux excités sont donc relativement longues. Cela contribue à l'efficacité des ions  $TR^{3+}$  pour l'amplification.

**Bibliographie**

- [1] M. Legouera, Thèse de doctorat de l'Université d'Annaba, 2004.
- [2] L. Bigot, Thèse de doctorat, de l'Université de Lyon, 2002.
- [3] A. D. Stoita. Thèse de doctorat, de l'Université de Lyon, 2006.
- [4] B. Jacquier and G. Liu, Series in materials science, Vol. 83, Springer, 2005.
- [5] B. Cagnac, J. C. Pebay-Peyroula, Physique atomique, Tome 1,2 Dunod (1975).
- [6] A. A. Kaminskii, Laser crystals : Their physics and properties, Springer-Verlag New York, 1990.
- [7] L. A. Riseberg, H. W. Moos, Physical Review, 174 (2), 1968, p. 429.
- [8] M. J. Weber, Physical Review B, 8 (1), 1973, p. 54.
- [9] U. Hommerich, E. Nyein, J. A. Freeman, P. Amedzake, S. B. Trivedi, J. M. Zavada, Journal of Crystal Growth, 287 (2), 2006, p. 230.
- [10] M. C. Nostrand, R. H. Page, S. A. Payne, L. I. Isaenko, A. P. Yelissev, Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 18 (3), 2001, p. 264.
- [11] Y. Guimond, J. L. Adam, A. M. Jurdyc, H. L. Ma, J. Mugnier, B. Jacquier, Journal of Non-Crystalline Solids, 256&257, 1999, p. 378.
- [12] V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, J. A. Freitas, I. D. Aggarwal, I. K. Lloyd Journal of Non-Crystalline Solids, 248 (2-3), 1999, p. 103.
- [13] N. P. Barnes, R. E. Allen, IEEE Journal of Quantum Electronics, 27 (2), 1991, p. 277.
- [14] J. L. Adam, "Lanthanides in non-oxide glasses", Chemical Reviews, 102 (6), 2002, p. 2461.
- [15] V. Nazabal, S. Todoroki, A. Nukui, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, S. Inoue, C. Rivero, T. Cardinal, Journal of Non-Crystalline Solids, 325 (1-3), 2003, p. 85.
- [16] J. M. F. van Dijk, M. F. H. Schuurmans, The Journal of Chemical Physics, 78 (9), 1983, p. 5317.
- [17] B. Henderson, G. F. Imbush, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Oxford University Press, 1989.
- [18] F. Auzel, Proc. IEEE 61 (1973), p. 758
- [19] E. Boulma, M. Diaf, J.P. Jouart, M. Bouffard, J.L. Doualan and R. Moncorgé, J. Phys. Condens. Matter., 18 (2006) 6721
- [20] J.P. Jouart, C. Bissieux and G. Mary, Journal of Luminescence., 29, (1984) 261
- [21] M. Pollnau, IEEE Journal of quantum electronics, 39, n°2 (2003) 350
- [22] G. Liu, B. Jacquier, (Eds), Spectroscopic properties of rare earth in optical materials, (Springer Berlin Heidelberg New York (2005))

- [23] B. R. Judd, *Physical Review*, 127 (3), 1962, p. 750.
- [24] G. S. Ofelt, *the Journal of Chemical Physics*, 37 (3), 1962, p. 511.
- [25] P. Le Boulanger, *Thèse de l'Université de Caen*, 1998.
- [26] W.T.Carnall, P.R.Fields, K.Rajnak, *J.Chem.Phys.*,49 (1968)4412-4423.
- [27] M. J. Weber, *Physical Review*, 157 (2), 1967, p. 262.
- [28] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, *The Journal of Chemical Physics*, 42 (11), 1965, p. 3797.
- [29] G.F.Imbush, R.Kopelman, "Laser Spectroscopy of Solids", *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, 49 (1986) 1-37.
- [30] F. Auzel, *Annales des télécommunications*, 24, n°5-6, (1969)199.
- [31] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite, *Argonne National Laboratory, Argonne*, 1977.
- [32] Y.C. Ratnakaram, R.P.S. Chakradhar, K.P. Ramesh, J.L. Rao, J. Ramakrishna, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 6715.

*Chapitre VI*

*Etude spectroscopie*

*de l'ion  $Er^{+3}$  dans le verre*

*70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-10ZnO*

### **VI-1-Introduction:**

L'incorporation des éléments de terres rares (TR) dans différentes verres d'oxyde a été une clé pour le développement de nombreux dispositifs optiques [1]. Parmi les ions trivalents TR, l'erbium joue un rôle important dans le développement des amplificateurs à fibre haut débit à la troisième fenêtre de télécommunication opérant à 1.5 $\mu$ m [2] et leurs applications potentielles dans les lasers fonctionnant au processus up-conversion [3]. Par conséquent, le choix du matériau hôte de verre est très important dans le développement de dispositifs optiques plus efficaces.

Les verres d'oxydes de métaux lourds (HMO) ont reçu un énorme intérêt en raison de leurs divers avantages par rapport aux verres conventionnels basés sur SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ils possèdent des propriétés totalement différentes mais plus intéressantes : densité élevée, faible énergie de phonon, indice de réfraction linéaire et non linéaire élevé, température de ramollissement faible, grande fenêtre de transmission (UV à l'IR) et un temps de réponse ultra-rapide [4-5]. Cela les rend aptes à plusieurs applications technologiques récentes comme les composants d'optique non linéaire (ONL), commutateurs optiques ultra-rapides, limiteurs de puissance, matériaux solides hôtes pour laser à up-conversion, amplificateurs optiques, etc,...

Mis à part des travaux antérieurs sur les verres de tellure [6], beaucoup de recherches ont été effectuées sur des verres HMO multi-composants à base d'oxydes de Ga, Bi, Pb et Te [5]. Ces verres présentent des grandes sections efficaces d'émission et des petites pertes non-radiatives, résultant en un rendement quantique supérieur entre les différentes niveaux d'énergie de terres rares. En particulier, les verres dopés-Er émettent une importante photoluminescence à la longueur d'onde de télécommunication standard de 1550 nm [7].

Les verres alcalino-antimonite ont fait l'objet de quelques études dans les systèmes binaires, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O ou dans les systèmes ternaires Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O-RO (M - Li, Na, K, ou Cs et RO - PbO, ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [12-15]. L'accentuation a été faite uniquement sur leur formation et sur quelques propriétés de base telles que leur grande stabilité thermique, une fenêtre optique étendue dans le domaine infrarouge, leur dilatation thermique un peu élevé. Par ailleurs, les propriétés optiques de verres dopées à l'erbium n'ont jamais été étudiées au mieux de nos connaissances, mais il existe de nombreux travaux sur les verres dopés erbium contenant Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme second formateur dans les verres antimoine-borate [16-,17], antimoine-silicate [18] ou les verres antimoine-phosphate [19].

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés radiatives et spectroscopiques des ions Er<sup>3+</sup> dans le nouveau système vitreux Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO. La théorie Judd-Ofelt (J-O) a été

appliquée pour déterminer les paramètres de J-O  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , les forces d'oscillateurs S, les durées de vie radiatives, les rapports de branchement. Une étude détaillée de la photoluminescence a été effectuée sur plusieurs verres pour déterminer des paramètres de base : La section efficace d'émission par la théorie de McCumber, la section l'émission stimulée ( $\sigma_e$ ), la largeur à mi-hauteur maximale (FWHM) le rendement quantique et le gain optique.

### VI-2-Verres étudiés:

La composition du verre choisi pour cette étude est :  $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$ . Elle a été choisie du faite que ce verre possède une grande stabilité thermique :  $\Delta T > 180^\circ C$ . Les concentrations de  $Er_2O_3$  utilisés sont 0.25, 0.5 et 1 (% mol.). Les conditions de synthèse utilisée ne permettent de dissoudre que 1 (% mol.) au maximum de  $Er_2O_3$ . Les compositions de ces verres sont indiquées dans le tableau VI-1.

Les indices de réfraction (n) des échantillons ont été mesurés en utilisant un Metricon M2010 avec une précision de  $\pm 1.10^{-4}$ . Les indices n des verres étudiés utilisés dans le calcul de la paramètres JO sont déterminée en ajustant la fonction de Cauchy du type:  $n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$ . Les paramètres de Cauchy A, B et C sont calculés à partir des valeurs de n mesurées expérimentalement aux longueurs d'ondes 632,6, 825, 1060,7 et 1537 nm. L'introduction de l' $Er_2O_3$  conduit à une réduction de ce paramètre dans toute la gamme spectrale (500 à 1550 nm) (tableau 1). Les valeurs de n obtenues varient dans la gamme de 2.006 à 1.941, un peu élevé supérieurs à ceux des autres verres borate antimoine avec les mêmes quantités de  $Sb_2O_3$  et  $Er_2O_3$  [17, 22].

**Tableau VI-1: Valeurs de l'indice de réfraction à la longueur d'onde  $\lambda$ , nombre d'ions d' $Er^{3+}$  et les paramètres de Cauchy A, B et C des verres étudiée.**

Composition chimique du verre	Nombre d'ions $\times 10^{19}$ (ions/cm <sup>3</sup> )	Acronyme	Indice de réfraction ( $\pm 0.0001$ ) à $\lambda$ (nm)			
			632,8	825	1060,7	1551
69,75 $Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-0,25Er_2O_3$	6.383	SNZE0.25	2,0063 A=1.9384	1,9735 B=2.8422	1,9583 C=1.2871	1,9447
69,5 $Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-0,5 Er_2O_3$	12.753	SNZE0.5	2,0039 A= 1.9330	1,9725 B=2.5422	1,9569 C=1.1871	1,9435
69 $Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-1 Er_2O_3$	25.506	SNZE1.0	1,9990 A= 1.9294	1,9707 B=2.8225	1,9542 C=1.3217	1,9412

### VI-3- Spectroscopie d'absorption à température ambiante:

L'absorption d'un verre est le premier des paramètres spectroscopique à étudier. En effet, à partir de cette mesure, il est possible de calculer les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde. Il est également possible de remonter aux durées de vie radiatives des niveaux énergétiques de l'ion  $Er^{3+}$  grâce à l'analyse de Judd-Ofelt. Les spectres d'absorption pour les verres sont enregistrés à température ambiante en échelle de densité

optique et mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Precisely UV-Vis-NIR à double faisceau. Cet appareil permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 200nm (ultraviolet) jusqu'à 2500nm (proche infrarouge) avec une résolution spectrale 2nm. La Figure VI-1 représente la position des niveaux d'énergie de l'ion  $Er^{3+}$  dans la matrice  $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$  ainsi que les longueurs d'onde des transitions optiques entre les différents niveaux.

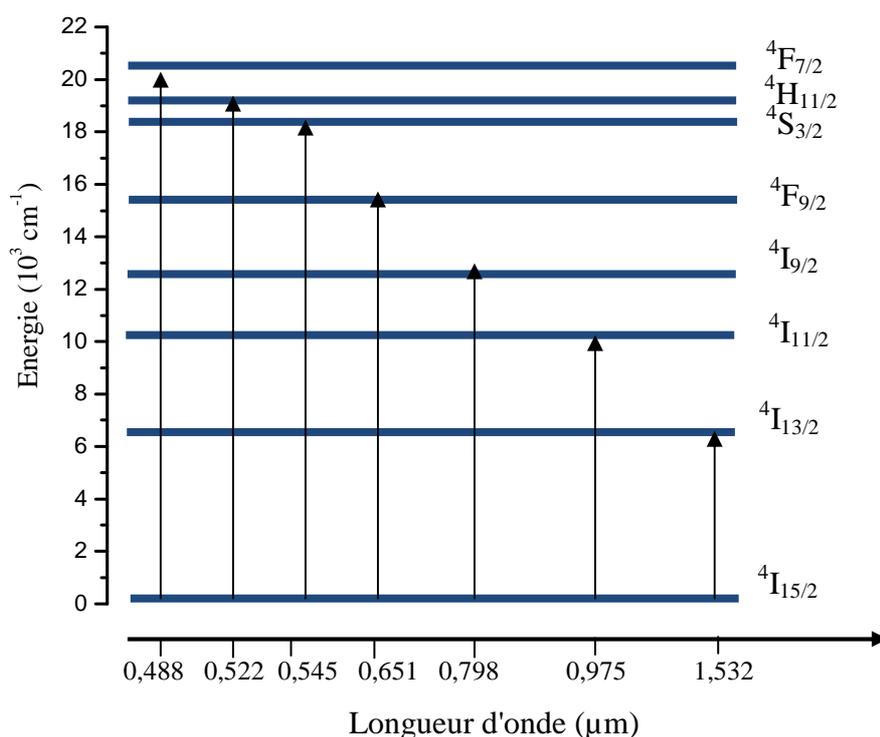


Figure VI-1: Position des niveaux d'énergie de l'ion  $Er^{3+}$  (0,25%) dans la matrice  $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$ .

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

Les spectres d'absorption des verres dopés comptent sept bandes d'absorptions centrées à 1533, 977, 800, 652, 546, 521 et 489 nm qui sont attribués aux transitions optiques de l'ion  $Er^{3+}$  de son état fondamental  $^4I_{15/2}$  aux différents états excités  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  et  $^4F_{7/2}$ , respectivement [1]. Ces raies d'absorption correspondent à l'absorption de photons par l'ion  $Er^{+3}$  dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les différents niveaux de la configuration 4f. Ils sont utilisés en outre pour le calcul d'intensité des paramètres de JO.

Le changement de l'intensité des bandes d'absorption avec la teneur en  $Er_2O_3$  allant de 0,25 à 1,0 (% mol.) est nettement observé sur les courbes. Ceci est accompagné par un léger abaissement de l'indice de réfraction, ce qui indique que l'erbium a été suffisamment dissous dans tous les verres comme un centre actif. D'autre part, la frontière d'absorption se déplace vers les faibles énergies en augmentant la concentration de l'erbium, c'est-à-dire, le gap optique devient plus élevé pour le verre SNZE1. Il convient aussi de noter qu'une faible bande à 2240 nm ( $4460\text{ cm}^{-1}$ ) est présente dans les spectres d'absorption de ces verres, qui est clairement visible dans l'encart de la Fig. VI-2.

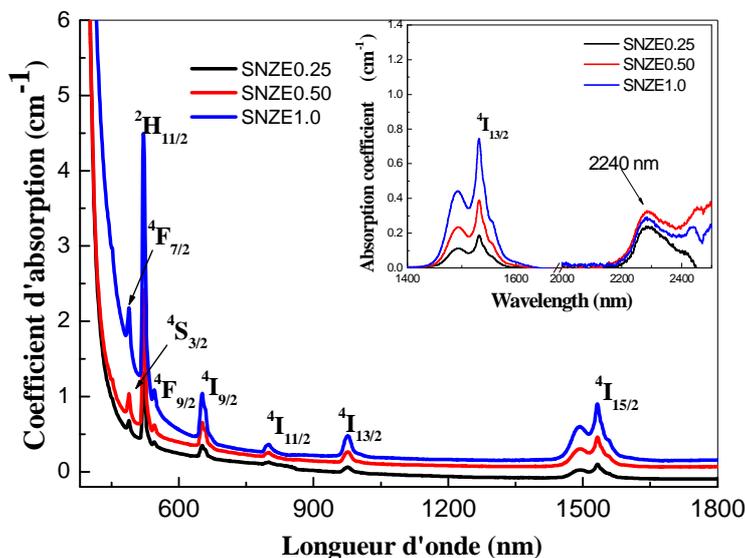


Figure VI-2: Coefficient d'absorption des verres dopée à l'erbium  $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$ .

#### VI-4- Analyse de Judd-Ofelt:

Afin d'accéder aux propriétés radiatives de l'ion  $Er^{+3}$  dans le verre étudiées, on a appliqué la théorie de Judd ofelt. Les bandes d'absorption mesurées sont toutes dominées par transitions dipolaires électriques à l'exception de la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  pour laquelle la

contribution dipolaire magnétique doit être prise en compte. Donc la contribution dipolaire électrique de cette transition est obtenue par simple soustraction entre la force expérimentale et la valeur de la contribution dipolaire magnétique.

Dans un premier temps, en intégrant chacune des bandes d'absorption, on détermine les forces de transitions totales ( $S^{totale}_{JJ'}^{mes}$ ) correspondant aux sept transitions (chapitre V, équations V-29 et V-31). La force de transition dipolaire magnétique ( $S^{DM}_{JJ'}^{calc}$ ) est calculée à partir de l'équation (V-29) et les éléments de matrice réduits de l'opérateur ( $L+2S$ ) (Tableau V-2). Elle est ensuite soustraite à la force de transition totale pour obtenir la force de transition dipolaire électrique mesurée ( $S^{DE}_{JJ'}^{mes}$ ). Les forces de transitions dipolaires électriques mesurées pour chacune des absorptions de l'ion  $Er^{3+}$  dans les verres SNZEx avec ( $x=0,25, 0,5$  et  $1$ ) sont résumées dans les Tableaux VI-3, VI-4 et VI-5. Les petites valeurs (RMS =  $0.13, 0.18$  et  $0.2 \times 10^{-6}$ ) indiquent une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées des forces d'oscillateur.

**Tableau VI- 2: Forces de transitions mesurées et calculées dans le verre  $69,75Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-0,25 Er_2O_3$ .**

Absorption	$\lambda_{max}$ (nm)	$S_{ed}^{mes} (\times 10^{-20} cm^2)$	$S_{md} (\times 10^{-20} cm^2)$	$S_{ed}^{cal} (\times 10^{-20} cm^2)$	$\Delta S_{ed}$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1532	1.2084	0.6967	1.1707	0.0377
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	975	0.4147	0	0.3842	0.0305
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	798	0.2072	0	0.2180	-0.0108
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	651	0.9888	0	0.9573	0.0315
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	545	0.1396	0	0.1455	-0.0059
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2}$	522	3.6878	0	3.6900	-0.0022
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	488	0.4656	0	0.5916	-0.1260

**Tableau VI-3 : Forces de transitions mesurées et calculées dans le verre  $69,5Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-0,5 Er_2O_3$ .**

Absorption	$\lambda_{max}$ (nm)	$S_{ed}^{mes} (\times 10^{-20} cm^2)$	$S_{md} (\times 10^{-20} cm^2)$	$S_{ed}^{cal} (\times 10^{-20} cm^2)$	$\Delta S_{ed}$
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1532	1.2769	0.6994	1.2512	0.0257
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	975	0.4257	0	0.4084	0.0173
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	798	0.2006	0	0.2163	-0.0157
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	651	1.0006	0	0.9763	0.0243
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	545	0.1564	0	0.1579	-0.0015
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2}$	522	3.7389	0	3.7403	-0.0014
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	488	0.5385	0	0.6250	-0.0865

**Tableau VI-4 : Forces de transitions mesurées et calculées dans le verre  $69Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-1Er_2O_3$ .**

Absorption	$\lambda_{max}$ (nm)	$S_{ed}^{mes}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$S_{md}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$S_{ed}^{cal}$ ( $\times 10^{-20} cm^2$ )	$\Delta S_{ed}$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1532	1.2976	0.6990	1.2551	0.0425
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	975	0.4245	0	0.4023	0.0222
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	798	0.1624	0	0.2046	-0.0423
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	651	0.9906	0	0.9463	0.0443
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	545	0.1531	0	0.1610	-0.0080
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	522	3.4177	0	3.4198	-0.0020
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	488	0.4838	0	0.6237	-0.1399

Les forces d'oscillateurs sont calculées à l'aide de la relation V-31 puis comparées aux forces d'oscillateurs expérimentales déterminées par la relation V-28. Les valeurs de ces forces d'oscillateurs ( $f_{exp}$  et  $f_{cal}$ ) pour les verres  $(70-x)Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-xEr_2O_3$  avec ( $x=0,25, 0,5$  et  $1\%$ )  $Er_2O_3$  sont données dans les tableaux VI- 6,VI-7 et VI-8 respectivement.

**Tableau VI-5: Forces d'oscillateur mesurées et calculées dans le verre  $69,75Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-0,25 Er_2O_3$ .**

Absorption	$f^{mes}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$f_{ed}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$f_{md}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$f^{cal}$ ( $\times 10^{-6} cm^2$ )	$\Delta f$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1.6033	1.0036	0.5997	0.9899	0.0137
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	0.5587	0.5587	0	0.5177	0.0410
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0.3468	0.3468	0	0.3650	-0.0181
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	2.0594	2.0594	0	1.9941	0.0653
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	0.3525	0.3525	0	0.3675	-0.0150
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	9.7969	9.7969	0	9.8046	-0.0076
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	1.3342	1.3342	0	1.6955	-0.3613

**Tableau VI-6: Forces d'oscillateur mesurées et calculées dans le verre  $69,5Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-0,5Er_2O_3$ .**

Absorption	$f^{mes} (\times 10^{-6} cm^2)$	$f_{ed} (\times 10^{-6} cm^2)$	$f_{md} (\times 10^{-6} cm^2)$	$f^{cal} (\times 10^{-6} cm^2)$	$\Delta f$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1.6578	1.0585	0.5993	1.0530	0.0055
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	0.5725	0.5725	0	0.5494	0.0231
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0.3334	0.3334	0	0.3596	-0.0262
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	2.0840	2.0840	0	2.0338	0.0502
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	0.3955	0.3955	0	0.3995	-0.0040
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	9.8981	9.8981	0	9.9034	-0.0054
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	1.5288	1.5288	0	1.7746	-0.2459

**Tableau VI-7: Forces d'oscillateur mesurées et calculées dans le verre  $69Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-1Er_2O_3$ .**

Absorption	$f^{mes} (\times 10^{-6} cm^2)$	$f_{ed} (\times 10^{-6} cm^2)$	$f_{md} (\times 10^{-6} cm^2)$	$f^{cal} (\times 10^{-6} cm^2)$	$\Delta f$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	1.6720	1.0736	0.5984	1.0544	0.0192
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	0.5704	0.5704	0	0.5407	0.0297
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	0.2708	0.2708	0	0.3413	-0.0705
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	2.0512	2.0512	0	1.9598	0.0915
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	0.3836	0.3836	0	0.4037	-0.0201
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4H_{11/2}$	9.0042	9.0042	0	9.0111	-0.0069
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	1.3696	1.3696	0	1.7661	-0.3965

**Tableau VI-8: Paramètres de Judd-Ofelt et le facteur de qualité spectroscopique pour les verres SNZE comparée avec d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.**

Verre d'accueil	$\Omega_2$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Omega_6$ ( $10^{-20}cm^2$ )	RMS ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Omega_4/\Omega_6$	references
SNZE0.25	4.387	1.22	0.658	0.06	1.85	Ce travail
SNZE0.50	4.457	1.207	0.714	0.05	1.69	Ce travail
SNZE1.0	4.045	1.139	0.728	0.08	1.56	Ce travail
Fluoride	2.91	1.27	1.11		1.14	[23]
SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	4.23	1.04	0.61		1.70	[24]
Phosphate	3.89	1.01	0.55		1.83	[25]
Bismuth	3.86	1.52	1.17		1.29	[26]
TeO <sub>2</sub> -ZnO-Na <sub>2</sub> O	4.98	1.25	1.43		0.87	[27]

Pour faire concorder les forces de transitions calculées ( $S^{DE}_{JJ'}^{calc}$ ) aux forces de transitions mesurées ( $S^{DE}_{JJ'}^{mes}$ ), on ajuste le système constitué des équations (3.29) et (3.30) par la méthode des moindres carrés. Le meilleur accord est obtenu avec les paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ). Les paramètres de J-O calculés pour les verres étudiés sont comparés à d'autres verres rapportés dans la littérature [23-27] qui tous rassemblé dans le tableau VI-8.

Selon des études antérieures [28],  $\Omega_2$  est sensible à l'environnement local des ions TR et est souvent liée à l'asymétrie de la structure de coordination, la polarisabilité des ions du ligand et la nature des liaisons.  $\Omega_6$  est inversement proportionnelle à la covalence de la liaison Er-O qui peut être ajustée par la composition ou la structure de verre, tandis que  $\Omega_4$  dépend des propriétés telles que la viscosité et les propriétés diélectriques, dans lesquels les ions TR sont situés.

Les paramètres  $\Omega_t$  suivent l'ordre  $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ . Les ajustements RMS des paramètres  $\Omega_t$  pour les verres SNZE0.25, SNZE0.5 et SNEZ1.0 sont 0,06, 0,05 et 0,08 x  $10^{-20}cm^2$ , respectivement, ce qui indique qu'ils sont fiables. Les valeurs  $\Omega_2$  et  $\Omega_4$  se trouvent dans la gamme de 4 à 4,5 x  $10^{-20} cm^2$  et 1.1 à 1.2 x  $10^{-20} cm^2$ , respectivement. Ils sont évidemment plus importants que celles pour les verres fluorures, de silice et de phosphate, mais presque du même ordre que les verres de tellure. Ils présentent une tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en erbium, qui peut être attribuée à la grande covalence et le degré élevé d'homogénéité [29]. La diminution de  $\Omega_4$  pour les concentrations les plus élevées de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suggère la formation des oxygènes non-pontants, qui peuvent permettre la coordination des ions de terres rares [30], et est par conséquent, compatible avec le déplacement de la coupure du coefficient d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes du verre SNZE1.0.

Les valeurs de  $\Omega_6$  sont trouvées plus petites et presque similaires à celles des verres silicatés et plus petites que les autres verres cités précédemment. Cette différence suggère que la liaison Er-O est moins covalente dans les verres SNZE que dans les verres silicatés, par contre, elle est plus covalente que dans les verres de bismuth, de phosphate ou de tellure.

Selon la théorie de RR Jacobs et MJ Weber [31], l'intensité des émissions d'erbium peut être caractérisée uniquement par les paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ . Ainsi, le facteur de la qualité spectroscopique, défini comme  $X = \Omega_4/\Omega_6$ , est fréquemment utilisé pour estimer l'efficacité d'émission laser de ces verres. Un intense effet laser est obtenu pour les grandes valeurs de X. Pour les verres SNZE0.25, SNZE0.5 et SNZE1.0 on a trouvé que X= 1,81, 1,65 et 1,56, respectivement. Ces valeurs se situent dans l'intervalle des valeurs rapportées (0.126 à 3.372) d'Er<sup>3+</sup> pour les autres hôtes de verre. Cela promet de bonnes perspectives pour les applications laser de ces verres car ils présentent également des valeurs élevées de durée de vie radiative ( $\tau_R$ ), comparativement à d'autres verres HMO dopés Er, comme nous allons le voir dans la section suivante.

#### **VI-5- Paramètres radiatives:**

L'obtention des paramètres de Judd ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  permet, en utilisant les équations V-36, V-37 et V-40 détaillées dans le chapitre précédent dans la partie V-4-1-4, de calculer certains caractéristiques radiatives théoriques tels que la probabilité d'émission radiative  $A_{JJ'}$  entre deux niveaux excités J et J', le temps de vie radiatif  $\tau_{rad}$  d'un niveau excité et le taux de branchement  $\beta_{JJ'}$ . Les données concernant les verres SNZE0.25 SNZE0.5 et SNZE1.0 sont résumées dans les tableaux VI-10, VI-11 et VI-12. Les différentes grandeurs radiatives obtenues sont plus proches ou légèrement supérieur à celles trouvés dans les verres HMO comme TeO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> [32], borosilicate d'antimoine [33] ou les verres TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O [34]. Les graphes (a) et (b) de la Fig. VI-3 illustrent cette comparaison. Nous estimons que ces résultats peuvent être liés principalement à l'indice de réfraction élevé et surtout à la faible énergie de phonon  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  [16] des verres SNZE.

**Tableau V-10 : Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) le verre  $69,75Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-0,25Er_2O_3$ .**

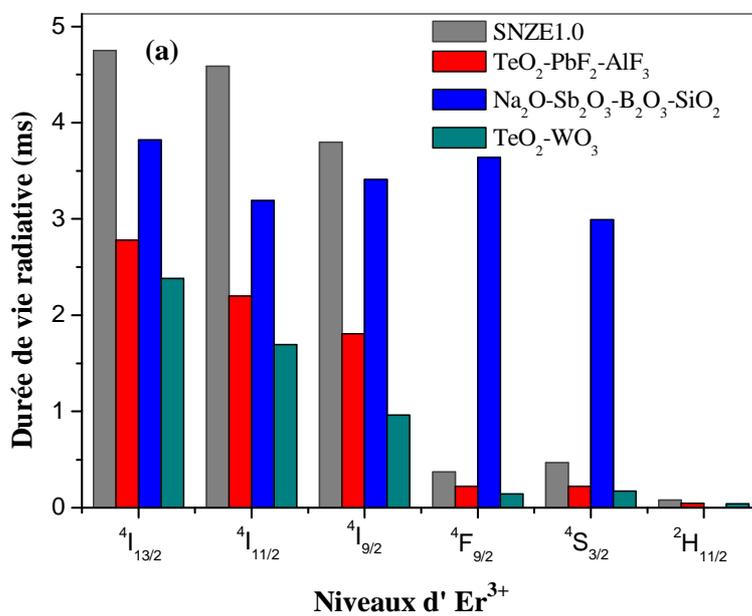
Transition	$\lambda_{max}$	$A_r(s^{-1})$	$\beta$	$\tau_{rad}$ (ms)	$\Sigma \sigma$ ( $10^{-18} cm$ )
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1533	203.6	100	4.91	1.6844
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2686.1	22.7	10.9	4.79	0.5932
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	976	185.8	89.1		0.6104
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4629.6	48	17.2	3.58	0.0661
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1739.1	225	80.65		0.5101
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	811.49	6	2.15		0.5049
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3553.7	6.2	0.02	0.36	0.2894
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1973.2	77.7	2.8		1.0746
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1137.6	709.9	25.5		3.1905
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	653	1989.7	71.4		2.8151
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1719.7	67.0	4.6	0.694	0.6990
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1239.3	37.4	2.6		0.2001
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	848	14.4	1		1.2611
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	548	1322.1	91.75		1.2940
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	2545.2	41	0.3	0.74	0.9512
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1467.1	163	1.2		1.2307
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1114.1	112	8.3		0.4842
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	795.7	193	1.4		0.4150
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	522	13073	97.3		11.5412

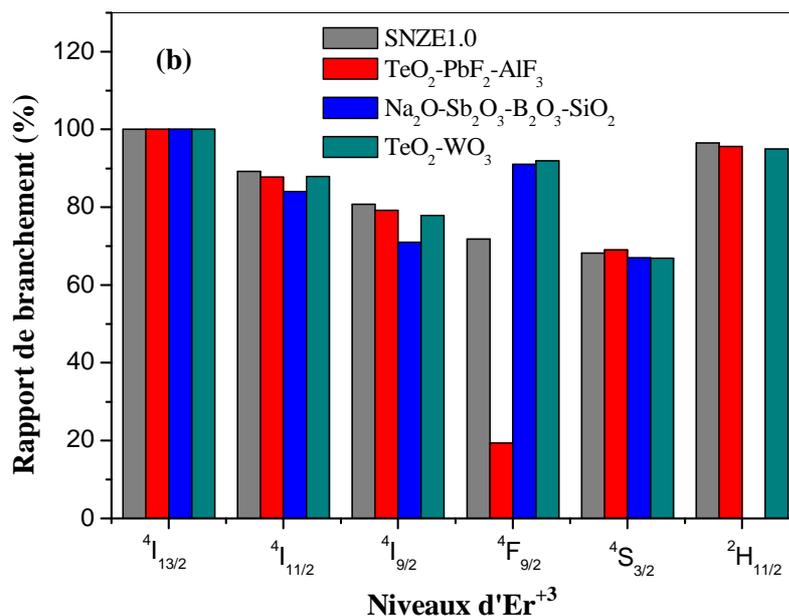
**Tableau V-11: Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) le verre  $69,5Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-0,5Er_2O_3$ .**

Transition	$\lambda_{max}$	$A_r(s^{-1})$	$\beta$	$\tau_{rad}$ (ms)	$\Sigma \sigma$ ( $10^{-18} cm$ )
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1533	211.3	100	4.73	1.7496
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2686.1	23.9	10.77	4.51	0.6260
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	976	197.9	89.23		0.6492
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4629.6	1	3.62	3.62	0.0684
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1739.1	52	18.84		0.5516
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	811.49	223	80.8		0.5005
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3553.7	6.3	0.22	0.35	0.2946
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1973.2	82.6	2.94		1.1442
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1137.6	703.1	24.99		3.1631
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	653	2021.5	71.85		2.8659
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1719.7	70.2	3.3	0.48	0.7335
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1239.3	40.2	1.9		0.2151
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	848	553.0	26.4		1.3628
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	548	1426.8	68.2		1.4006
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	2545.2	41	0.3	0.73	0.9652
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1467.1	167	1.2		1.2606
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1114.1	113	8.2		0.4877
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	795.7	196	1.4		0.4221
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	522	13177	96.5		11.6675

Tableau V-12 : Valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) le verre  $69Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO-1Er_2O_3$ .

Transition	$\lambda_{max}$	$A_r (s^{-1})$	$\beta$	$\tau_{rad} (ms)$	$\Sigma \sigma (10^{-18} cm)$
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1533	210.3	100	4.75	1.7458
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2686.1	23.6	10.85	4.6	0.6196
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	976	193.9	89.15		0.6381
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4629.6	1	3.8	3.80	0.0670
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1739.1	52	19.7		0.5605
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	811.49	210	79.8		0.4729
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3553.7	5.7	0.21	0.37	0.2677
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1973.2	81.6	3.03		1.1319
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1137.6	663.3	24.63		2.9868
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	653	1942.2	72.13		2.7673
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1719.7	69.4	3.2	0.47	0.7271
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1239.3	40.6	1.9		0.2176
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	848	569.3	26.8		1.3959
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	548	1439.5	67.9		1.4215
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	2545.2	37	0.3	0.8	0.8754
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1467.1	155	1.2		1.1692
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1114.1	105	8.4		0.4540
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	795.7	184	1.5		0.3957
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	522	11898	96.1		10.6078





**Figure VI-3: Représentation du Durée de vie radiative  $\tau_R$  (a) et rapport de branchement  $\beta$  (b) dans différent hôte de verre.**

On peut noter également que l'augmentation de la concentration de  $Er_2O_3$  jusqu'à 1 (% mol.) n'a pas d'influence sur le calcul des paramètres  $A_R$ ,  $\beta$ ,  $\tau_R$  et  $\Sigma\sigma$  pratiquement pour tous les niveaux de transition d'  $Er^{+3}$ . Ce résultat peut être lié à la section efficace d'absorption des différentes transitions d'erbium dans ces verres. Les figures VI-4. (a, b) illustrent les sections efficace l'absorption calculées des niveaux excités  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  et  $^4I_{11/2}$  en utilisant la relation de Beer-Lambert.

Il est connu que certains des transitions  $4f-4f$  des ions lanthanides trivalents sont très sensibles au champ de ligand et la coordination des atomes autour de la terre rare. Ces transitions sont appelés : Transitions hypersensibles et leurs règles de sélection obéit à :  $|\Delta S| = 0$ ,  $|\Delta L| \leq 2$  et  $|\Delta J| \leq 2$  [29]. Pour l'erbium ils correspondent aux transitions  $^4I_{15/2}-^2H_{11/2}$  et  $^4I_{15/2}-^2G_{11/2}$ . Ces transitions sont très sensibles et plus indicative aux petits changements de l'environnement autour des ions de terres rares. Comme on le voit dans la figure. 3b, la forme de la section efficace d'absorption de la transition hypersensible  $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$  des verres SNZE ne change pas. Cela indique que les ions d'erbium ne sont pas affectés par l'augmentation des concentrations de  $Er_2O_3$  utilisées dans cette étude. Donc, l'effet de concentration quenching n'est pas observé.

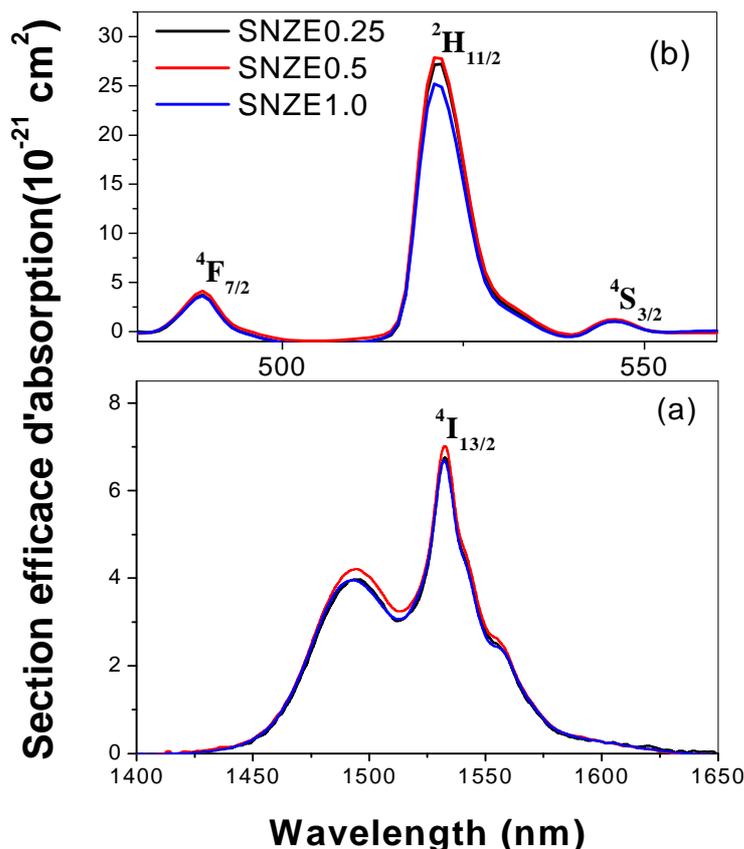
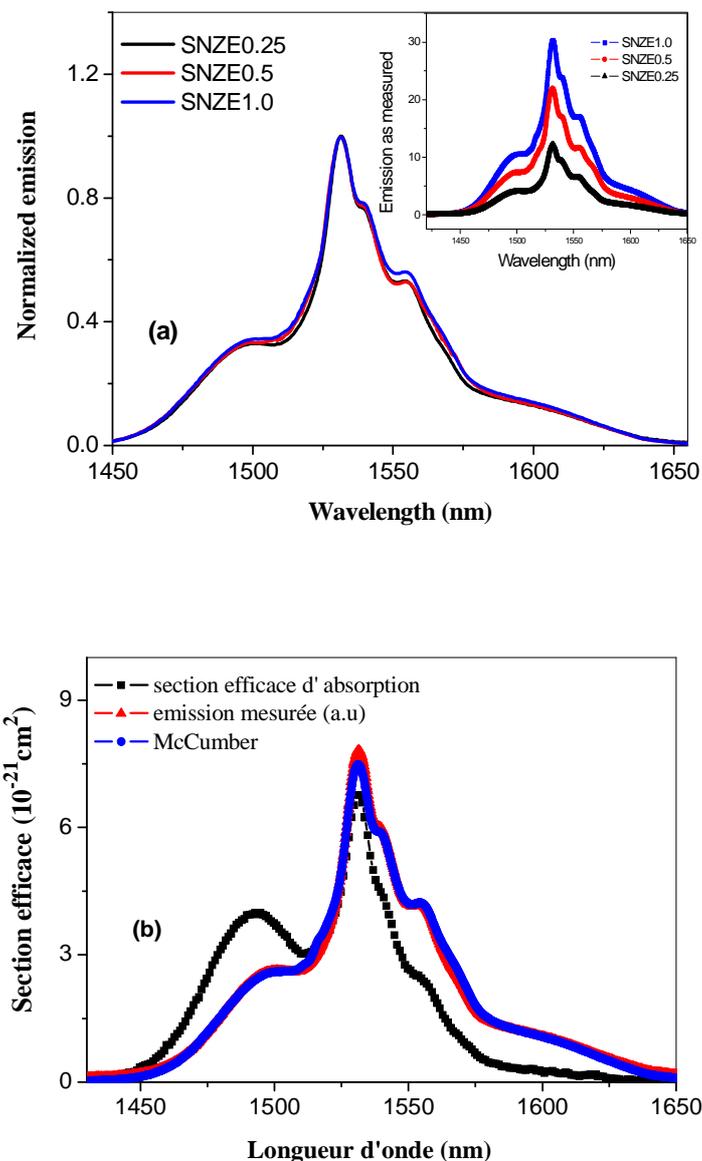


Figure VI-4: La section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde correspondant aux états excités d'  $Er^{+3}$ : (a)  ${}^4I_{13/2}$  à 1533 nm, (b)  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$  et  ${}^4F_{7/2}$  à 546, 521 et 489 nm, respectivement.

#### VI-6- Photoluminescence à 1,5 $\mu\text{m}$ :

Les spectres de photoluminescence à  $\sim 1530$  nm des verres étudiés sont mesurés à température ambiante sous excitation directe des ions  $Er^{3+}$  ( $\lambda_{exc} = 1064$  nm) et ils sont présentés dans la figure VI-5 (a). Le rayonnement utilisé 1064 nm ne peut pas exciter les niveaux supérieurs d'ions  $Er^{+3}$ , mais seul le niveau  ${}^4I_{13/2}$ , donc la PL obtenue est due à la transition  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  [35].

L'intensité de la PL d'émission mesurée, correspondant à la zone intégrée des bandes, devient considérablement élevée en augmentant la concentration d'erbium, tandis que la largeur à mi-hauteur FWHM reste pratiquement invariante. Ce résultat indique que pour les concentrations d'erbium utilisées, il n'y a pas d'interaction entre les ions  $Er^{3+}$ , ce qui pourrait causer des effets parasites tels que l'élargissement inhomogène ou une up-conversion.



**Figure VI-5:** (a) Représentation des spectres d'émission normalisée des verres étudiés. En encart: émission mesurée des verres SNZE; (b) section efficace d'émission et d'absorption de verre SNZE1.0.

L'élargissement de l'émission mesurée est généralement causé par les variations du champ de ligands d'un site  $Er^{+3}$  vers un autre. Toutefois, il a été déjà souligné que l'élargissement inhomogène de l'émission  $1.5\mu\text{m}$  pour les verres HMO contenant des quantités supérieure à 1 (% mol.) en  $Er_2O_3$  et ayant des indices de réfraction élevés comme les verres de bismuth ou de tellure a été attribué aux effets des radiations de piégeage ou réabsorption [36].

Cet effet est d'autant plus marqué pour les échantillons d'épaisseur ( $>1$  mm). Cette réabsorption principalement causée par le haut degré de chevauchement entre la section efficace l'absorption et la section efficace d'émission, dans lequel une partie des photons émis par rayonnement depuis le niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{+3}$  est réabsorbée par un autre ions  $Er^{+3}$  de proximité, ce qui induit une transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  avec une suite de réémission.

Afin d'obtenir l'émission intrinsèque indépendante de l'effet de réabsorption de rayonnement, nous avons calculé la section efficace l'émission stimulée,  $\sigma_{emis}(\lambda)$  de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  en utilisant la théorie de Mc-Cumber [37]:

$$\sigma_{emis}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \exp\left[\frac{(\varepsilon - h\nu)}{K_B T}\right]$$

où  $\nu$  est la fréquence des photons,  $\varepsilon$  est l'énergie libre nécessaire pour exciter un ions  $Er^{3+}$  de son état fondamental à un état excité  $^4I_{13/2}$  à température  $T$ ,  $h$  est la constante de Planck et  $K_B$  est la constante de Boltzmann.  $\varepsilon$  est déterminée en utilisant la procédure évoquer dans la référence [38]. Comme on le voit dans la figure VI-5 (b), la section efficace d'émission calculée par la théorie McCumber pour le verre SNZE1.0 (contenant la plus forte concentration d'erbium utilisée dans cette étude), coïncide parfaitement avec l'émission mesurée à température ambiante.

La section d'émission stimulée ( $\sigma_e$ ), est un autre paramètre très important qui influe sur la performance du laser, a été calculé en utilisant la relation Fuchtbauer-Ladenburg [39]:

$$\sigma_e = \frac{\lambda_{max}^4}{8\pi n^2 \Delta\lambda_{eff}} A_R(j, j')$$

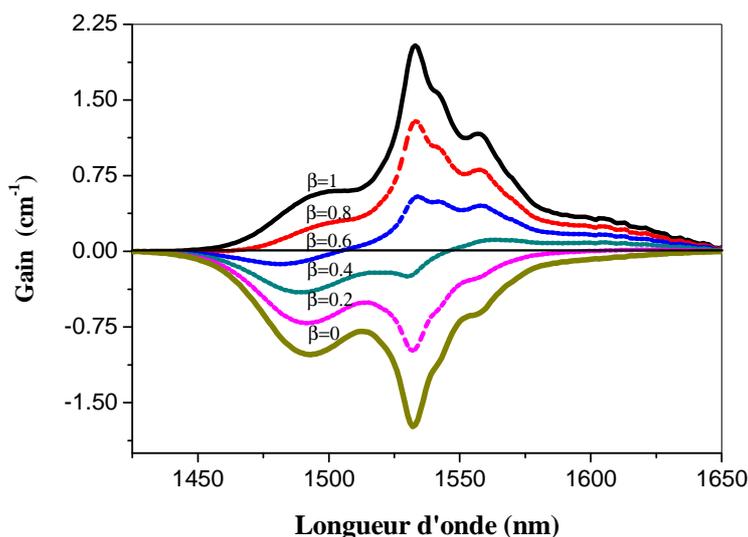
où,  $\Delta\lambda_{eff}$  est la largeur effective de la bande d'émission évaluée en utilisant l'équation  $\Delta\lambda_{eff} = \int I(\lambda) d\lambda / I_{max}$  ( $I_{max}$  est l'amplitude de la section efficace d'émission à  $\lambda_{max}$ ). Les valeurs obtenues de  $\Delta\lambda_{eff}$  et toutes les caractéristiques spectroscopiques des verres étudiés sont résumées dans le tableau 5. Ces verres présentent des  $\sigma_e$  élevés ( $7,0 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ ) avec une largeur de bande effective ( $\Delta\lambda_{eff} \sim 58 \text{ nm}$ ).

Le gain interne  $g$  à la longueur d'onde  $\lambda$  peut être estimée au moyen de la formule  $g(\lambda) = \beta N \sigma_e(\lambda) - (1-\beta) \sigma_a(\lambda)$ , où  $\sigma_a(\lambda)$  et  $\sigma_e(\lambda)$  sont les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée à longueur d'onde  $\lambda$ , et  $\beta$  est l'inversion de population définie comme  $\beta = N_1 / (N_1 + N_2)$  dans lequel  $N_1$  et  $N_2$  sont la densité d'ions dans l'état fondamental et l'état excité, respectivement avec  $N = (N_1 + N_2)$ ,  $N$  étant la densité d'ions erbium) [34].

**Tableau VI-13: Grandeurs radiatives d'émission et les paramètres spectroscopiques de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de  $Er^{+3}$  des verres étudiés.**

verre	$Er^{3+}$ $\times 10^{19}$ ions/cm <sup>3</sup>	PL position (nm)	Intensité	$\sigma_a$ $\times 10^{-21} \text{cm}^2$	$\sigma_e$ $\times 10^{-21} \text{cm}^2$	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (nm)	$\tau_{\text{mes}}$ (ms)	$\eta$ (%)
SNZE0.25	6.40	1531.4	682	6.76	7.26	55	3.35	68.3
SNZE0.50	12.75	1531.2	1270	7.01	7.28	57	3.36	71.0
SNZE1.0	25.5	1531.4	1775	6.72	7.14	58	3.19	67.0

La reconstruction de la courbe du gain interne en fonction de longueur d'onde du verre SNZE1.0 est illustrée sur la Figure VI-6. Ainsi, pour un taux d'inversion de 60%, le gain sera positif à 1504 nm et l'on obtient une courbe de gain plate de la bande C, entre 1528 et 1568 nm, ce qui est très intéressant pour les applications de multiplexage par répartition en longueur d'onde (WDM).



**Figure VI-6: Le gain optique dans le verre SNZE1.0.**

En effet, afin de transmettre simultanément plusieurs signaux de longueurs d'onde différentes, il faut que tout le rayonnement soit amplifié par la même manière et par conséquent, l'exigence d'un gain constant est nécessaire sur la bande d'amplification du verre. Pour une inversion totale, un gain interne de  $2,05 \text{ cm}^{-1}$  à 1531 nm est obtenue. Mieux que le gain obtenu  $1.64 \text{ cm}^{-1}$  pour le verre  $40Sb_2O_3-59B_2O_3-1Er_2O_3$  [17]. Par ailleurs R. Roli et al [34] ont obtenu un de gain de  $4,06$  et  $3,78 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, pour deux échantillons de tellure activés par des concentrations élevées de  $Er^{+3}$ :  $N = 4.405 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $N = 4.426 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

### VI-2-5- Déclin de luminescence:

Les courbes du déclin de fluorescence sont enregistrées en utilisant un Fluorimètre d'Edinburgh Instruments (excitation dans le visible et détection dans le visible et le proche infrarouge).

Une configuration typique (figure VI-7) comprend une flash lampe nanoseconde (connecté au second port du monochromateur d'excitation) et la carte d'acquisition de données TCSPC, TCC900, qui est installée dans un emplacement PCI de l'ordinateur.

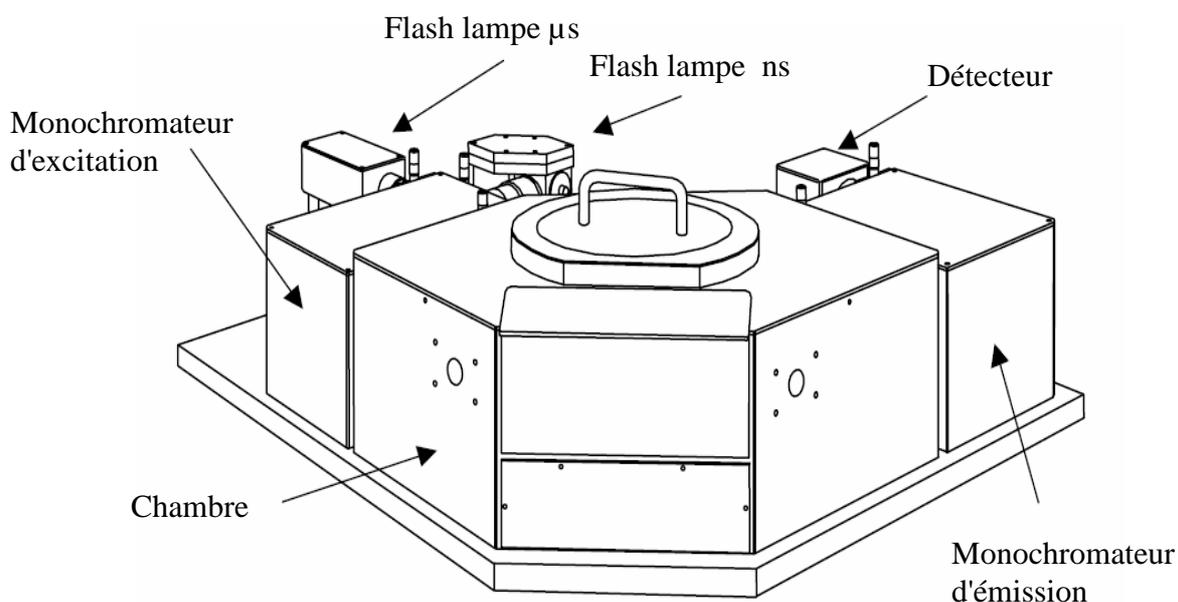


Figure VI-7: configuration typique de Fluorimètre.

Les courbes de déclin de fluorescence de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  d' $Er^{3+}$  des verres SNZE sont montrées dans la figure VI-8. En général, la fonction de déclin de fluorescence  $I(t)$  n'est pas totalement de forme exponentielle [40]. Les durées de vie peuvent être judicieusement calculées en utilisant l'expression  $\tau_{mes} = \int tI(t)dt / \int I(t)dt$  (où  $I(t)$  est la courbe de déclin de fluorescence).

Les valeurs de  $\tau_{mes}$  obtenues sont collectées dans le tableau VI-13. Ils sont plus élevés que ceux des verres de tellure, de germanate, de bismuth, mais inférieur au verres du silice ou de fluorure. Le rendement quantique représentant le rapport  $\eta = \tau_R / \tau_{mes}$  est égale à 68,3, 71 et 67% respectivement pour 0,25, 0,5 et 1,0 (% mol.) de  $Er_2O_3$ .

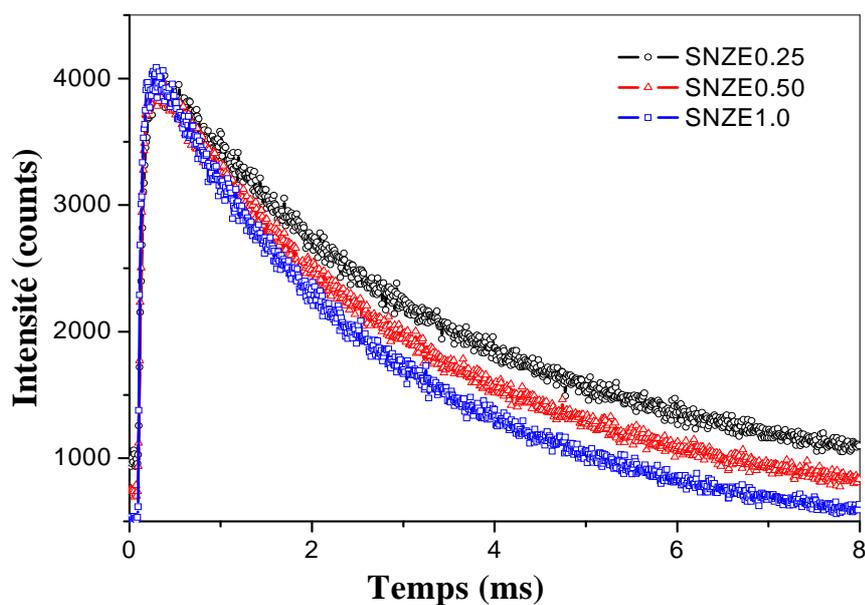


Figure VI-8: Déclin de luminescence de la transition à  $1.5 \mu m$  des verres SNZE.

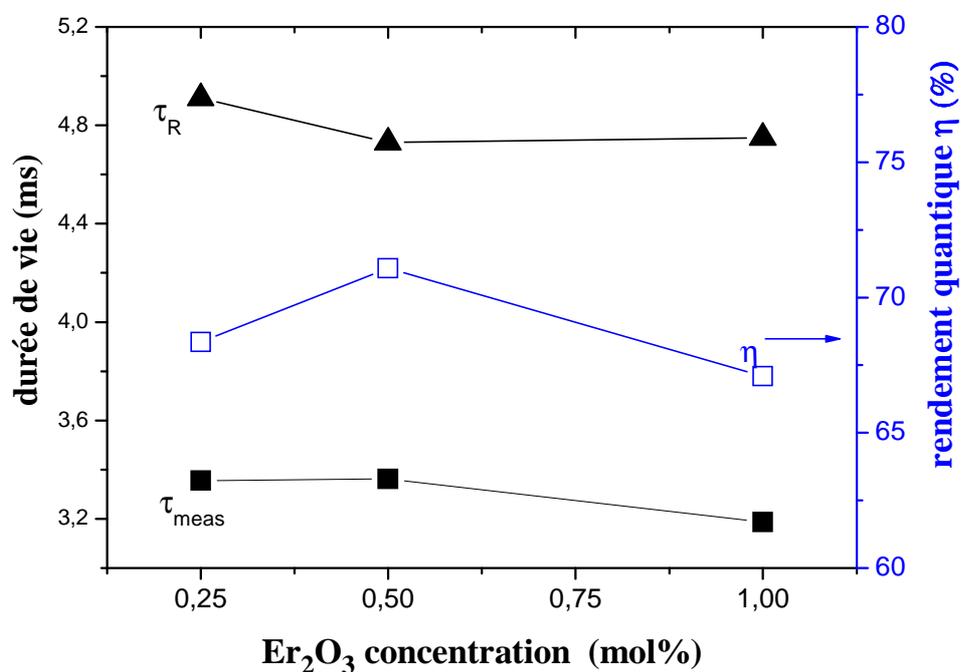


Figure VI-9: Durée de vie radiative ( $\tau_R$ ), durée de vie expérimentale ( $\tau_{exp}$ ) et rendement quantique ( $\eta$ ) des verres étudiés en fonction de la composition.

Comme il a été indiqué au-dessus, la présence de la bande à 2240 nm ( $4460\text{ cm}^{-1}$ ) dans les spectres UV-V- PIR, illustrés dans la figure. VI-1, indique la présence de molécules  $H_2O$  résiduelle. Cette faible bande est attribuée à la combinaison de la bande vibration fondamentale de Si-OH près de 1110 nm ( $900\text{ cm}^{-1}$ ) et la bande de vibration fondamentale OH à 2780nm ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ) [41]. Le  $SiO_2$  provient de la contamination des creusets de synthèse utilisés, par ailleurs, les espèces OH trouvées proviennent des produits de départ et de l'humidité atmosphérique durant la fusion.

Nos mesures ont été faites dans la gamme spectrale (200-2500 nm), de sorte que les deux bandes fondamentales ne peuvent pas être observées. On peut en déduire que la relaxation non radiative à 1,5  $\mu\text{m}$ , est probablement due à la présence de groupes OH. L'énergie de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  dans l'ion  $Er^{3+}$  ( $6500\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à l'énergie de la seconde harmonique de la vibration OH. Donc, si un ion  $Er^{3+}$  est couplée à OH, une relaxation non-radiative du niveau  ${}^4I_{13/2}(Er^{3+})$  peut se produire par excitation de deux phonons OH.

Par conséquent, la réduction de la teneur OH par un traitement approprié et l'amélioration des conditions de synthèse permettra d'améliorer considérablement les performances de ces nouveaux verres à faible énergie de phonons pour les applications laser et l'amplification optique de télécommunication.

**VI-3-Conclusion:**

L'analyse de Judd-Ofelt des verres SNZE a permis d'estimer des durées de vie radiatives relativement élevées par rapport aux autres verres HMO avec un rapport de branchement des niveaux de transitions assez élevés par comparaison à plusieurs matrices vitreuses d'accueil d'Erbium. Les paramètres phénoménologiques de JO ont été trouvés dans le même ordre que ceux des verres de silice et de tellure. L'influence de l'introduction de l'erbium dans la matrice est démontrée par une intense émission sans effet d'élargissement, mais avec une élévation de la section efficace stimulée. La durée de vie mesurée pour le niveau d'émission à 1530nm est supérieure 3,1 ms et le rendement quantique est proche de 67%, montrant une valeur maximale de 71% pour l'échantillon SNZE0.5 verre. La relaxation non radiative de l'émission à ~ 1,5  $\mu\text{m}$  de ces verres est probablement due à la présence de groupes OH.

## **Bibliographie**

- [1] K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 25 (Elsevier, Amsterdam, 1998).
- [2] Y.J. Chen, Y.D. Huang, M.L. Huang, R.P. Chen, Z.D. Luo, Opt. Mater. 25 (2004), p. 271-278.
- [3] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Opt. Mater. 3 (1994), p. 187-203.
- [4] W.H. Dumbaugh and J.C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992), p. 2315-2326.
- [5] D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain and J. Zavadil, J. Non-Cryst. Solids 284 (2001), p. 288-295.
- [6] W. J. Miniscalco, J. Lightwave Technol. 9, (1991), p. 234-250.
- [7] A. Polman, J. Appl. Phys. 82 (1) (1997), p. 1-39.
- [8] B. Dubois, J. J. Videau, and J. Portier, J. Non-Cryst. Solids 88, 355 (1986).
- [9] G. Poirier, M. Poulain, and M. Poulain, J. Non-Cryst. Solids 284, 117 (2001).
- [10] R. E. de Araujo, C. B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, and Y. Messaddeq, Appl. Phys. Lett. 81(25), 4694 (2002).
- [11] J. Minelly and A. Ellison, Opt. Fiber Tech. 8, 123–138 (2002).
- [12] W. A. Hedden and B. W. King, J. Am. Ceram. Soc. 39(6), 218 (1956).
- [13] A. Winter, Verres Re fract. 36, 353 (1982). Also: French patent FR1511060 (December 18, 1967).
- [14] H. Masuda, Y. Ohta, and K. Morinaga, J. Jpn. I. Met. 59(1), 31 (1995).
- [15] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhoulfi, and M. Poulain, J. Phys. Chem. Solids 64, 2307 (2003).
- [16] T. Som and B. Karmakar, Opt. Mater. 31(4), 609 (2009).
- [17] Q. Qian, Q. Y. Zhang, H. F. Jiang, Z. M. Yang, and Z. H. Jiang, Physica B 405, 2220 (2010).
- [18] S. Tanabe, J. Alloys Compd. 408, 675 (2006).
- [19] J. Zmojda, D. Dorosz, M. Kochanowicz, and J. Dorosz, Photon. Lett. Poland 2(2), 76 (2010).
- [20] J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, Opt. Mater. 3(3), 187 (1994).
- [21] S. Tanabe, Journal of Alloys and Compounds 408 (2006), p. 675-675.
- [22] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchnio, S. Kim, and T. Yoko, J. Ceram. Soc. Jpn. 104, 1008 (1996).

- [23] A. Florez, Y. Messaddeq, O. L. Malta, and M. A. Aegerter, *J. Alloys Compd.* 227(2), 135 (1995).
- [24] H. Takebe, Y. Nageno, and K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 78(5), 1161 (1992).
- [25] G. C. Righini, S. Pelli, M. Fossi, M. Brenci, A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, A. Speghini, and M. Bettinelli, *Proc. SPIE* 4282, 210 (2001).
- [26] S. Tanabe, N. Sugimoto, and T. Hanada, *J. Lumin.* 87/89, 670 (2000).
- [27] I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Ferid, and C. Barthou, *J. Lumin.* 130, 2394 (2010).
- [28] S. Tanabe, *J. Non-Cryst. Solids* 259, 1 (1999).
- [29] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier, Amsterdam, 1987), chap. 58.
- [30] K. Kumar, S. B. Rai, and D. K. Rai, *Solid State Commun.* 139, 363 (2006).
- [31] R. R. Jacobs and M. J. Weber, *IEEE J. Quantum Electron.* 12, 102 (1976).
- [32] U. R. Rodriguez-Mendoza, E. A. Lalla, J. M. Caceres, F. Rivera-Lopez, S. F. Leon-Luis, and V. Lavin, *J. Lumin.* 131, 1239 (2011).
- [33] Q. Qian, Y. Wang, Q. Y. Zhang, G. F. Yang, Z. M. Yang, and Z. H. Jiang, *J. Non-Cryst. Solids* 354, 1981 (2008).
- [34] R. Rolli, M. Montagna, S. Chaussedent, A. Monteil, V. K. Tikhomirov, and M. Ferrari, *Opt. Mater.* 21, 743 (2003).
- [35] Z. G. Ivanova, E. Cernosekova, Z. Cernosek, and M. Vlcek, *J. Non-Cryst. Solids* 355, 1873 (2009).
- [36] M. Mattarelli, M. Montagna, L. Zampedri, A. Chiasera, M. Ferrari, G. C. Righini, L. M. Fortes, M. C. Goncalves, L. F. Santos, and R. M. Almeida, *Europhys. Lett.* 71(3), 394 (2005).
- [37] D. E. McCumber, *Phys. Rev.* 134, A299 (1964).
- [38] W. J. Miniscalco and R. S. Quimby, *Opt. Lett.* 16, 258 (1991).
- [39] P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B* 3, 125 (1986).
- [40] G. C. Righini and M. Ferrari, *Rivista Nuovo Cimento* 28, 1 (2005).
- [41] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, and W. Heitmann, *J. Non-Cryst. Solids* 203, 19 (1996).

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'exploration et la caractérisation physico-chimiques de nouveaux verres alcalino-antimonates ainsi de maitre à l'évidence de nouvelles matrices pour des applications en optique active notamment les amplificateurs optiques à l'erbium.

De nouvelles matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine ont été systématiquement explorés dans les systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-CdO}$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-MoO}_3$  (M: Li, Na et K). On a pu déterminer dans une phase préliminaire leurs propriétés thermiques notamment leurs températures caractéristique telles : La température de transition vitreuse  $T_g$  et la température du début de cristallisation  $T_x$ . Leur stabilité thermique manifestée par le calcul du taux  $(T_x-T_g)$  a montré pour certaines compositions une grande résistance vis-à-vis de la dévitrification.

Deux séries de verres élaborés ont été intensivement caractérisées. Les verres  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20Na}_2\text{O-xZnO}$   $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20Li}_2\text{O-xMoO}_3$ . Les propriétés thermiques et optiques des verres de la série  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20Na}_2\text{O-xZnO}$  dépendent fortement de la composition chimique et plus particulièrement de la concentration en ZnO. Une augmentation des paramètres comme la  $T_g$ , la densité, la dureté, coefficient de dilatation thermique et le module de Young en fonction de l'augmentation de la concentration en ZnO, suggère une variation monotone de la structure en fonction de la composition. Par contre, les verres de la série  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20Li}_2\text{O-xMoO}_3$ , ont donné une évolution non monotone des propriétés physico-chimiques, et une première explication était mise à l'évidence sur le double rôle (formateur ou modificateur) que peut jouer l'oxyde de molybdène dans ces verres.

L'étude des propriétés optiques a révélé que ces verres ont une transmission maximale d'environ 75%, due essentiellement à leur indice de réfraction élevé (aux alentours de 2), ce qui provoque des pertes non négligeables par réflexion. La coloration jaune des verres d'antimoine traduit bien leur limite de transmission vers la frontière de l'ultraviolet (vers 400nm). Cela est dû au faible band gap électronique de la paire libre de Sb(III). Ainsi la coupure de transmission aux environs de 400nm est pratiquement invariante pour les verres du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$  quelque soit le taux de ZnO. Par contre, la coupure de transmission

des verres du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MoO}_3$  se déplacent vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de  $\text{MoO}_3$  pour donner des verres plus colorés en rouge

L'étude des propriétés élastiques de ces verres a pu être corrélée aux compositions nominales des verres et surtout une dépendance avec le taux de  $\text{ZnO}$  ou  $\text{MoO}_3$ . Le module d'Young est de l'ordre de 37 GPa, le coefficient de poisson se range dans l'intervalle 0.24-0.27 et les verres présentent une microdureté dans l'ordre  $[250\text{-}302 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-3}]$  Les résultats élastiques confirment le classement des verres d'antimoine comme étant des verres tendres comme ceux des verres de tellures. De plus, des interprétations structurales et le rôle de  $\text{ZnO}$  ou  $\text{MoO}_3$  dans ces verres a pu être mis à l'évidence.

Les mesures de susceptibilité magnétiques concernent seulement les verres de la série  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$ , ou on a montré que la contribution paramagnétique de  $\text{MoO}_3$  en substitution ne domine pas la contribution de tout le corps diamagnétique en Sb, O, et Li et conduit à un résultat négative de la susceptibilité. Les caractéristiques du signal résonance paramagnétique électronique (RPE) ont indiqué qu'il pourrait être attribué aux taux ascendants des cations  $\text{Mo}^{+5}(4d^1)$  pour tous les verres  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{O-xMoO}_3$  ( $x=10, 20, 30$  et  $40$ ).

L'étude spectroscopique de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le verre de composition  $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}10\text{ZnO}$  montre une bonne corrélation entre les propriétés radiatives théoriques déterminées par la méthode de Judd-Ofelt et les propriétés radiatives expérimentales. Dans une première étape nous avons enregistré les spectres d'absorption du niveau amplificateur  $^4\text{I}_{13/2}$ , ce qui nous a permis de déterminer les sections efficaces d'absorption et de calculer les sections efficaces d'émission de ce niveau, par la méthode de McCumber. Ces premiers résultats nous ont permis de faire une estimation du gain optique. La matrice présente des courbes de gain très plates dans la bande C, ce qui est très intéressant pour les applications de multiplexage en longueur d'onde (WDM).

L'étude de la durée de vie du niveau amplificateur de l'erbium, en fonction de la concentration en  $\text{Er}^{3+}$  a été réalisée à l'aide des mesures de déclin de fluorescence des échantillons massifs. Ces résultats expérimentaux ont montré que les durées de vie du niveau amplificateur  $^4\text{I}_{13/2}$  sont plus longues par rapport au verre de tellure avec des rendements

quantiques  $>$  à 70%. Les pertes non-radiatives ont été attribuées à la présence des ions OH<sup>-</sup> dans ces verres.

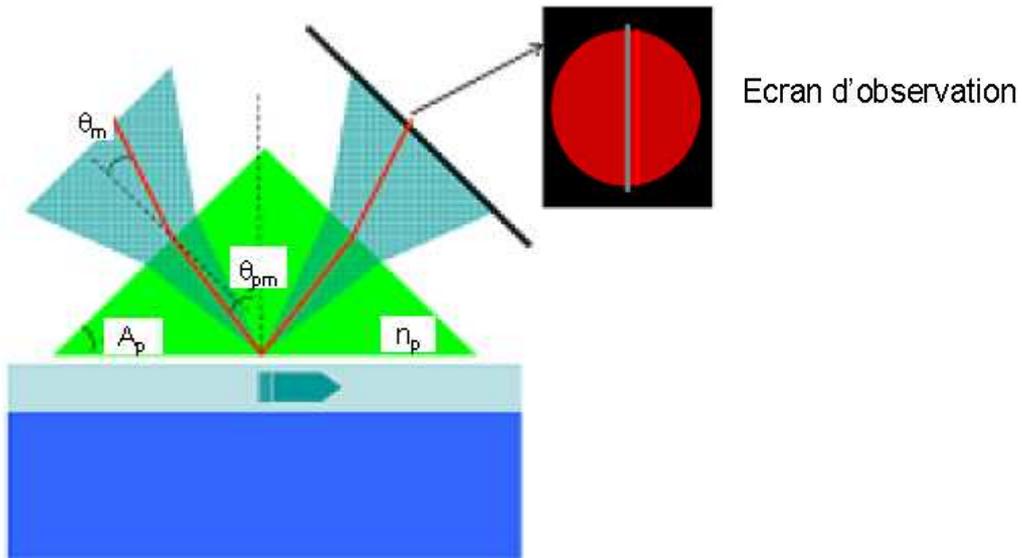
L'ensemble de tous ces résultats rapportés dans cette thèse souligne un intérêt technologique et très encourageant des verres à base de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Leur possibilités d'applications dans le domaine de la photonique active ou passive pourra bien être réalisé par l'amélioration des moyens de synthèse avec l'utilisation de produits très purs pour réduire les impuretés tels que les ions hydroxyles.

# *Annexes*

## Annexes

## Indice de réfraction

L'indice de réfraction a été déterminé en utilisant la technique du couplage par prisme avec la propagation des modes dans les couches minces (M-Lines, Metricon) présentée sur la Figure 1.



**Figure 1:** Principe du couplage par prisme. Pour certains angles d'incidence ( $\theta_m$ ), l'injection de lumière dans le guide d'onde se fait par couplage d'ondes évanescentes.

## Metricon 2010/M Prism coupler



**Le modèle Metricon 2010 M / Prism Coupler** utilise des techniques optiques de pointe. Ils mesure rapidement et précisément l'épaisseur et l'indice de réfraction du guide d'onde ainsi que le biréfringence de diélectrique et des films de polymères. Pour les films minces et de nombreuses applications de guide d'ondes optiques.

Le modèle 2010 / M offre des avantages uniques par rapport aux instruments conventionnels basés sur l'ellipsométrie ou spectrophotométrie:

- \* aucune connaissance préalable de l'épaisseur ou l'indice requise.
- \*indice de résolution de routine de  $\pm 0,0005$ . Un ordre de grandeur de plus que les autres techniques (plus haute résolution disponible).
- \*méthode tout à fait générale, pas de menu fixe de film/ combinaisons substrat.
- \*mesures de l'épaisseur et de l'indice de chaque film pour des structures doubles.
- \*mesure de grande précision de l'indice de matériaux massifs et de substrat.
- \*mesure rapide (20 secondes) pour la caractérisation de couches minces ou de guides d'ondes optiques.

## THÉORIE DE LA MESURE

L'échantillon à analyser est mis en contact avec la base d'un prisme isocèle à l'aide d'une tête de couplage opérant par pression, créant ainsi une lame d'air entre la structure guidante et le prisme. Un faisceau laser monochromatique pénètre dans le prisme et est focalisé sur le point de contact avec le guide. Après réflexion à l'interface prisme-verre, le faisceau sort du prisme et est recueilli par un photodétecteur qui remplace l'écran d'observation de la Figure 1. Un logiciel analyse les courbes d'intensités suivant l'angle d'incidence du faisceau laser sur le prisme aux différentes longueurs d'onde utilisées. Les valeurs d'indice de réfraction et d'épaisseur du film sont alors calculées à partir de la position angulaire des lignes noires ou M-lines. Autant de paramètres peuvent être déterminés que de modes mesurés. C'est-à-dire, au minimum deux modes doivent se propager dans la couche pour qu'elle puisse être analysée par cette méthode.

La variation de l'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (exprimée en  $\mu\text{m}$ ) peut être modélisée par la loi de Cauchy définie par la relation suivante :

$$n = A + B/\lambda^2 + C / \lambda^4$$

où A, B et C sont des constantes liées au matériau.

## Résumé

Cette étude s'inscrit dans la recherche de nouveaux verres stables dopés à l'erbium pour l'optique, visant essentiellement des applications dans les amplificateurs optiques. De nouveaux systèmes vitreux  $Sb_2O_3-M_2O-ZnO$ ,  $Sb_2O_3-M_2O-MoO_3$  et  $Sb_2O_3-M_2O-CdO$  (M: Li, Na et K) ont été mis à l'évidence. Plusieurs mesures physiques et optiques des verres  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$  et  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$  ont été déterminées. Il s'agit de la température de transition vitreuse, la densité, coefficient de dilatation thermique, les module élastiques, la microdureté, la viscosité ainsi que les spectres dans le domaine UV-Vis-PIR. Pour l'étude de l'amplification des ions erbium, des verres  $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$  dopés par des concentrations variables d' $Er_2O_3$  ont été étudiés en utilisant les méthodes spectroscopiques d'absorption dans l'UV-Vis-PIR, les spectres d'émission et le déclin de la fluorescence. La détermination de certaines propriétés spectroscopiques de base a été faite par l'application de la théorie Judd-Ofelt. Ces verres très stables, possèdent un indice de réfraction proche de 2. L'étude spectroscopique de l'ion  $Er^{3+}$  dans ce verre montre une bonne corrélation entre les propriétés radiatives théoriques déterminées par la méthode de judd-ofelt et les propriétés radiatives expérimentales.

**Mots clés:** verres d'oxydes d'antimoine, propriétés thermiques, densité, coefficient de dilatation thermique, module élastiques, viscosité, transmission, propriétés magnétiques, RPE,  $Er^{3+}$  dopage, théorie de Judd-Ofelt, photoluminescence.

## Abstract

This study focuses on the synthesis of glasses doped with erbium designed primarily for applications as optical amplifier. New glassy systems  $Sb_2O_3-M_2O-ZnO$ ,  $Sb_2O_3-M_2O-MoO_3$  and  $Sb_2O_3-M_2O-CdO$  (M: Li, Na and K) were put in evidence. Several physical and optical measurements of the glasses  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$  and  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$  were determined such as the glass transition temperature, density, coefficient of thermal expansion, elastic modulus, microhardness, viscosity and spectra in the UV-Vis-NIR. Luminescence study of erbium ions has been carried out on  $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$  glasses doped with varying concentrations of  $Er_2O_3$  by using absorption spectra in the UV-Vis-NIR, emission fluorescence and the time resolved fluorescence spectroscopy. Some basic spectroscopic properties was made by applying Judd-Ofelt theory. These glasses are very stable and have a refractive index close to 2. The spectroscopic study of the  $Er^{3+}$  ion in this glass shows a good correlation between the theoretical judd-ofelt analysis and experimental measurements.

**Keywords:** antimony oxide glasses, glass domains, thermal properties, density, coefficient of thermal expansion, elastic modulus, viscosity, transmission, magnetic properties, EPR,  $Er^{3+}$  doping, Judd-Ofelt theory, photoluminescence.

## المخلص

هذه الدراسة هي جزء من البحث عن زجاجيات مستقرة جديدة مضاف إليها الإربيوم للبصريات، تهدف في المقام الأول لتطبيقاتها في المضخمات البصرية. تم الحصول على أنظمة زجاجية جديدة  $Sb_2O_3-M_2O-ZnO$  ,  $Sb_2O_3-M_2O-MoO_3$  و  $Sb_2O_3-M_2O-CdO$  ( M: Li, Na et K ) وضعت بشكل واضح. وقد تم تعيين الكثير من الخواص الفيزيائية والبصرية للزجاجيات  $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-xZnO$  و  $(80-x)Sb_2O_3-20Li_2O-xMoO_3$  و المتمثلة في درجة انتقال الزجاج. الكثافة، معامل التمدد الحراري، الصلابة معاملات المرونة، اللزوجة و كذلك الأطياف في المجال فوق البنفسجي المرئي والقريبة من تحت الحمراء. من أجل دراسة المضخمات البصرية لأيونات الإربيوم، استعملنا الزجاج  $70Sb_2O_3-20Na_2O-10ZnO$  مضاف إليه تركيز مختلف من  $Er_2O_3$  وقد قمنا بدراسة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية والقريبة من تحت الحمراء، وانبعاث الأشعة تحت الحمراء ومدة الانبعاث. وهذا من أجل تحديد بعض الخصائص الطيفية من خلال تطبيق نظرية judd-ofelt. هذا الزجاج مستقر ومعامل الانكسار يقرب من 2. الدراسة الطيفية لأيون  $Er^{3+}$  في هذا الزجاج يظهر علاقة جيدة بين الخصائص الإشعاعية النظرية التي وجدت بطريقة judd-ofelt والخصائص الإشعاعية التجريبية.

**الكلمات المفتاحية:** زجاج أكسيد الأنتيمون، المجالات الزجاجية، الخصائص الحرارية، الكثافة، معامل التمدد الحراري، معاملات المرونة، اللزوجة، نقل، الخواص المغناطيسية، EPR،  $Er^{3+}$  المضاف، نظرية judd-Ofelt، إشعاع ضوئي.