**I-1 Généralité sur les verres**

 **I-1-1 Historique**

 Le verre a toujours été un élément du développement des techniques. Les verres naturels (obsidienne) étaient jadis utilisés dans la confection des pointes de flèche. Au troisième millénaire avant J.-C. le verre apparaît sous forme d'émail recouvrant des poteries céramiques. Le verre massif, sous forme de pâte de verre, fait son apparition en Mésopotamie, puis en Égypte.

 Les compositions verrières ne sont d'ailleurs pas très éloignées des compositions actuelles. On y retrouve les composants majeurs du verre à vitre : la silice, SiO2, l'oxyde de sodium Na2O, et l'oxyde de calcium CaO. À cette époque, le verre est un matériau de décoration (collier en perles de verre) et, plus rarement, un objet ayant une fonction de récipient.

 Le verre creux est tout d'abord réalisé à l'aide d'un noyau de sable ou d'argile trempé dans le bain en fusion ou sur lequel était enroulé un cordon de ce liquide visqueux. La réalisation d'objets creux par soufflage est découverte par les Phéniciens 300 ans environ avant J.-C. Pendant plusieurs siècles, les progrès du verre sont associés aux techniques d'élaboration et de mise en forme.

 Les premiers verres plats semblent avoir été fabriqués à l'époque romaine. Ils sont obtenus par soufflage d'une ampoule de verre qui, après ouverture, était étalée sous forme de disque. Les verres colorés, dont la composition comporte souvent une quantité non négligeable de K2O, entrent dans la confection des vitraux.

 En 1675, les verriers anglais commercialisent le verre au plomb. L'indice de réfraction élevé de ce verre le fait associer au cristal de roche. Il conserve de nos jours, le qualificatif abusif de « cristal». Une dizaine d'années après, le procédé de coulée sur table permet une production intensive, bien que discontinue, de larges plaques de verre à vitre. Actuellement, le liquide est directement déversé en continu sur un bain d'étain liquide sur lequel il flotte.

 La technologie verrière et la quantité pratiquement infinie des compositions et, par conséquent de leurs propriétés, a permis à chaque avancée scientifique de formuler des verres répondant à la fonction souhaitée. Les ampoules électriques et les fibres optiques sont, à des dates différentes, la démonstration de la flexibilité de ce matériau qui autorise des cadences de production élevées [1].

**I-1-2 Les verres**

**L**e mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l`antiquité (ainsi que certains objets faits avec ce matériau) dans le langage scientifique sa portée est plut vaste mais aussi plus difficile de la définir avec précision et sujette à évolution. Les verres sont essentiellement des solides non cristallins obtenus par figeage liquides sur fondus, on a reconnu que de nombreuses substances pouvaient se solidifier sous cette forme. Ceci a conduit à postuler l’existence d’un état vitreux, le verre a pris dés lors la signification d’un état physique de matériau.

Un solide non cristallin peut être obtenu essentiellement par trois voies différentes; en conservant (bloquant) le désordre structural d`une phase liquide, en profitant du caractère désordonne d’une phase gazeuse ou en désorganisant une phase cristalline [2].

**I-1-3 Définition du verre**

 Définit le verre comme produit inorganique de la fusion qui s'est refroidie à un état rigide sans se cristalliser. Il n'y a aucune discontinuité dans les propriétés physiques quand le refroidissement ou le chauffage par la température du point de fusion et les modèles de rayon X ne montrent aucune régularité en cristal dans le réseau. La température de la vitrification ne peut pas être définie avec la même précision que le point de fusion.

 Bien qu’il existe plusieurs définitions peuvant être données pour un verre. Par exemple, l’Encyclopedia Universalis (Reyches, 1989) rapporte de nombreuses définitions du verre selon différents points de vues:

* Définition courante: solide obtenu par le figeage d'un liquide;
* Définition structurale: un verre est un solide non cristallin. On peut aussi dire que le verre est formé par un assemblage tridimensionnel désordonné de groupements structuraux fondamentaux, semblables à ceux de l'état cristallin;
* Définition thermodynamique: IL s'agit d'un matériau hors d'équilibre, don t l’énergie est supérieure à celle des produits cristallisés correspondants et dont le Retour à une situation plus stable (cristallisation) ne peut pas se faire qu’après des Durées considérables [3].

**I-1-4 La transition vitreuse**

 Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustre par l’évolution du volume en fonction de la température. Lors du refroidissement, un liquide peut se trouver à une température inférieure à la température de fusion Tf dans un état métastable de surfusion. Pour certains d'entre eux, cet état de surfusion peut s'établir sur un grand intervalle de température. On parle alors de liquide verrogène. La figure 1 permet de comprendre la formation d'un verre. Partant de la phase liquide haute température, le volume molaire Vm (ou l'enthalpie H) décroît avec la température. À une température inférieure à la température de fusion, pour un traitement de durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont le volume molaire (ou l’enthalpie) est bien plus faible que celui du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu’à basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition. La température de transition vitreuse Tg est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent. Pour bien comprendre la transition vitreuse, il faut rappeler trois notions essentielles [4] :

– Un liquide est caractérise par sa structure c’est-a-dire un arrangement moléculaire propre a chaque température et d’autant plus compact que la température est basse.

– Le temps de mise en équilibre de la structure d’un liquide a une température donnée, qu’on appelle << temps de relaxation >> ou plus correctement << temps de retard >>, est proportionnel à la viscosité.

– La transition vitreuse se produit lorsque la structure n’a plus le temps de suivre la variation de température.

 

**Figure 1.1. :** Variations thermiques du volume spécifique V et de l’enthalpie H lors du passage de l’état liquide solide (vitreux ou cristallin).Tg = température de transition vitreuse, Tf = température de fusion.

**I.1.5.Primaire structurale des verres :**

Le verre est un matériau solide amorphe aux rayons X. La structure de certains de ces verres monoatomique est connue alors que cela de d'autres n'a pas été encore déterminé. Peut est connu de la structure cristalline d'oxygènent de rien du réseau vitreux. Le soufre forme des anneaux composés de huit atomes qu'ouvert à températures élevées et joignez dans de longues chaînes liées par les forces fortes dans une direction et lié en < force vander Waals >. faible cette structure à chaînes est chargée d'assurer l'aspect du réseau vitreux, la formation en cristal régulière est gênée pendant le refroidissement par les longues chaînes en forme de irrégulières, et un réseau est formé dans lequel aucun ordre de long distance n'existe.

C'est particulièrement important depuis que le même genre de structure a été récemment suggéré pour plusieurs verres plus compliqués [5].

**I-1-6 les règles de Zacharianen pour la Formation des verres**

Zachariasen a considéré le verre relatif formant des capacités des oxydes et a conclu que l'état final pour la formation de verre est qu'une substance peut former les réseaux tridimensionnels prolongés manquant de la périodicité avec une teneur en énergie comparable à celle du réseau en cristal correspondant. De cette condition, il a dérivé quatre règles pour la structure d'oxyde qui permettent à on de choisir ces oxydes qui tendent à former des verres. Ces règles étaient remarquablement réussies en prévoyant de nouveaux verres formant des oxydes aussi bien qu’inclure de tels oxydes connus à l’heure de leur formulation. Les règles sont les suivantes [6] :

**1.** Un atome d'oxygène est lié à pas plus de deux verres formant des atomes.

**2.** Le nombre de coordination du verre formant des atomes est petit.

**3.** Les polyèdres de l'oxygène partagent des coins avec l'un l'autre, pas des bords ou des visages.

**4.** Les polyèdres sont liés dans un réseau tridimensionnel.

Le tableau I.1 montre les oxydes formateur et modificateur du réseau

|  |  |
| --- | --- |
| Les oxydes formateurs de réseau  | Les oxydes modificateurs de réseau  |
| - sont les oxydes simples: SiO2, GeO2, B2O3, As2O3, P2O5-faible distribution dans la longueur de liaison- La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres.- appelé cet oxygène, oxygène **« pontant ».** | -sot essentiellement les oxydes alcalins M2O- L'oxygène, porteur d'une charge électronique excédentaire, n'établit plus la liaison entre tétraèdres voisins - a appelé cet oxygène, oxygène **« non pontant ».****-** Un ion sodium associé à un oxygène non pontant est plus mobile qu'un ion Ca++ associé à deux oxygènes non pontant assurant la neutralité électrique |

**Table I.1 :** les oxydes formateur et modificateur du réseau [1].

Certains oxydes, suivant la composition du verre, se comportent, soit comme des formateurs de réseau, soit comme des modificateurs. Ces oxydes, appelés intermédiaires, sont Al2O3, Fe2O3, PbO, TiO2, ZnO pour les plus connus.

**I-2 Type de verres**

**I-2.1. Verre de Phosphate**

Les verres de phosphate sont importants par ce qu'ils sont semi-conducteurs. On note qu’une de ces applications est dans la fabrication des multiplicateurs d’électron (par conséquent amplificateurs) employant dopes par Er. les verres de phosphate d'indium qui a un indice de réfraction élevé, une basse température de fonte, ils sont transparents sur un gamme de longueurs d'onde. Puisqu'il peut également dissoudre des concentrations significatives des éléments de terres rares (il a été conçu pour les déchets radioactifs), ils sont explore pour de nouveaux optiquement dispositifs actifs (par exemple, les amplificateurs et les lasers fibre optiques) [7].

**I-2.2.Verres d'oxydes lourds**

 Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes ‘légers’ tels que SiO2, B2O3, P2O5, par des oxydes ‘lourds’ tels que GeO2,As2O3 ,Sb2O3 [8], TeO2 [9]. De tels verres posséderont un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu’à 6-7μm. Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments d’optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d’ondes pour la transmission des signaux. Lorsqu’ils sont dopés avec des terres rares, les verres d’oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme

Amplificateur optique

**I-2.3.Les verres de chalcogénures**

 Les verres de chalcogénures sont des matériaux originaux. On appelle chalcogènes les éléments (S,Se,Te) de la 16 éme colonne du tableau périodique. Ce sont des éléments qui donnent aux verres une faible énergie de phonon et augmentent la transparence en infrarouge. Ils sont des éléments faiblement coordonnes et leurs propriétés thermomécaniques rendent possibles leur mise en forme et leur utilisation quotidienne, ce qui couplé à des propriétés physiques intrinsèques remarquables permet d’envisager un large éventail d’applications.

Leurs applications majeures concernent surtout le transparent dans la fenêtre atmosphérique (6 à15 µm) et dans les composants optiques tels que les objectifs et les fibres optiques [10].

 **I-2.4 Verres fluorés**

Les verres fluorés présentent un grand intérêt pour la réalisation des systèmes optiques, à cause de leur structure qui donne des verres non tétraédriques, et une faible énergie de phonon qui leur confère des propriétés optiques remarquables [11]. Les verres fluorés, principalement de base fluor/alumine ou fluor/zircone (verre ZBLAN de formule ZrF4-BaF2-LaF3-AlF3-NaF), présentent une transparence sur unspectre très étendu et peuvent également être fortement dopés par des ions terre rare (jusque 50.000 ppm) pour la conception d’amplificateurs ou de lasers dits à up conversion. Les fibres fluorées sont utilisées dans des domaines variés : capteurs, spectroscopie IR, imagerie… Toutefois, ces verres sont extrêmement fragiles et chers [12].

**I-2.5. Autres verres**

Le réseau anionique de certains verres est constitué d’anions mixtes: verres oxyhalogénés (O + X; X = F, Cl, Br., I) ou chalcohalogénés (S ou Se ou Te + X). C'est le cas des verres fluophosphates. Les verres oxyiodés formés entre le métaphosphate d'argent AgPO3 et l'iodure AgI.

 La substitution partielle de l'oxygène par l'azote conduit, en particulier, à un renforcement de la durabilité chimique. Ces verres oxynitrurés sont du type silico-aluminate - M - Si - Al - O - N (M = Li, Mg, Ca Sr, Ba, Mn, ...), ou phosphate M - M' P - O - N (M = Na, M' = Mn, Fe, par exemple) [13].

 **I-3 Les verres d’oxyde d’antimoine :**

**I-3 -1-Historique**

L’objectif de ce travail est d’élaborer de nouveaux verres à base d’oxyde d’antimoine et de les caractériser. Cet oxyde a toujours été ajouté dans des matrices vitreuses auparavant comme agent de finition, pour éliminer les bulles de gaz. Mais comme il a été signaler par Zackariasen[1], cet oxyde est un oxyde formateur, qui peut exister seul sous forme vitreuse[14-15-16] comme il peut donner des verres binaires ou multi composants en leur additionnant des oxydes alcalins[17,1 8]. Après les travaux pionniers de Portier et Dubois [19, 20], différents verres oxyhalogénés à base de Sb2O3 ont été étudié [21, 22], ces verres sont souvent appelés des verres d’antimoniates, alors que cette appellation doit concerner beaucoup plus les composants basés sur l’antimoine (V) l’oxyde Sb2O5. Récemment, les expériences d’optique non linéaire perfectionnée avec un laser pulsé à 80ps à 532nm montrent un large coefficient d’absorption non linéaire supérieur à 20cm/GW, ce qui indique la possibilité d’utiliser les verres d’antimoine et les verres oxyhalogénés de plomb pour les limitateurs d’optiques [23]

Depuis les fameuses règles éditées par Zachariasen en 1932, la vitrification de l’oxyde d’antimoine pure fut impossible sans ajouts de formateurs classiques de verre tels que SiO2, P2O5, B2O3. En 1939, Kordes fut le premier qui a pu obtenir des fragment de verre de Sb2O3 par usage d’une hypertrempe d’un bain rapidement amené à la fusion. Par addition de petites proportions d’oxydes alcalins, Hedden et Asklini ont obtenu des systèmes ternaires Sb2O3-Al2O3-R2O (R=Na, K). D’autres systèmes ternaires virent le jours avec l’utilisation de 5% (mol) de bore tels que Sb2O3-B2O3-R2O (R=Li, Na, K). Des binaires tels que Sb2O3-Tl2O3 ou Sb2O3-Cs2O3 ont démontrés les qualités de ces verres dans l’optique infrarouge.

Depuis 1984, les verres d’oxyde d’antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en œuvre des systèmes binaires Sb2O3-RmXn (avec R=cation monovalent ou divalent ; X=F, Cl, Br, ou I). Par leurs qualités physiques supérieures, les verres Sb2O3-PbCl2 représentent cette famille de verre d’oxyde d’antimoine halogéné. Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres Sb2O3-PbCl2 -ZnCl2. Quant à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel poulain, plusieurs compositions de verres d’oxyde d’antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part à mis en évidence Sb2O3-CuI-Pb(Cl, Br ou I)2 des combinaisons d’oxyde d’antimoine et les halogènes incluant PbCl2 et d’autres chlorures, les phosphates de sodium et d’antimoine. Des recherches ont été menés sur la combinaison TeO2-Sb2O4 ont été aussi mise en évidence [13].

**I-3 -2-Structure d'oxyde d'antimoine :**

 L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine Sb2O3, le tetroxyde d'antimoine Sb2O4, et le pentoxyde Sb2O5.

Le Sb2O3 apparaît soit sous forme cubique, ou bien orthorhombique, ce qu'on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que le Sb2O4 peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent, orthorhombique (cervantite). le tetroxyde d'antimoine est un mélange de composants d'inter-valences contenant les ions : Sb3+, et Sb5+ dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000°C [24].

La variété cubique cristallise sous forme d’octaèdre, comme dans le cas de l’arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans le quel les groupes Sb4O6 occupent les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d’un atome d’antimoine et d’un atome d’oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d’oxygènes, situés entre deux atomes d’antimoine. Ces deux structures sont schématisées sur la figure **1.2.**

Transition sénarmontite–valentinite:Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considérée comme la plus stable polymorphe de trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique (sénarmontite la forme la plus stable à basse température) a été le sujet de plusieurs auteurs . Jones et al ont calculé une valeur de 650°C à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarqué à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de 600°C peut donner plus stable thermodynamiquement sénarmontite.

*Oxydation :* par chauffage à l’air, l’oxyde d’antimoine Sb2O3, est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte Sb2O4 qui peut être considéré comme un composé classique d’inter-valence Sb(III ,V). Sb2O4 se décompose au-delà de 900ºC en redonnant Sb2O3 plus de l’oxyde. Cet oxygène sert d’agitateur gazeux permettant d’éliminer les bulles présentes dans le bain fondu.

 O2, 300°C 900ºC

 Sb2O3  Sb2O4 Sb2O3 + O2

*Point de fusion :* il n'y a pas assez d'études sur le point de fusion de Sb2O3, mais dans la littérature, il est référé que la température de fusion est de 655°C Ce.pendant Golemski et al ont rapporté une température de 643 °C dans leurs travail, tandis qu'autres ont mentionné que la fusion peut s'effectuer entre 640 et 655 °C en dépendant de la vitesse de chauffage [25].

 

  **Figure 1.2** **:** Structures de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.

**I.3.3.Propriétés Physiques et chimiques:**

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic. Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau. Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Dans les solutions acides donnant des acides poly antimoniques complexes ; et dans les solutions basiques forme d’antimoniates.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

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

**I.4 Spectroscopie des ions de terres rares**

**I-4-1 Définition**

 L'erbium, l’élément avec lequel nos échantillons sont dopés, fait partie de la famille des lanthanides qui ont des numéros atomiques compris entre Z=57 (lanthanide) et Z=71 (Lutétium). Ces éléments sont souvent assimilés au groupe des terres rares, qui contiennent en plus les éléments scandium et yttrium. Leur structure électronique est celle du Xénon : [1*s2*2*s2*2*p6*3*s23p6*3*d1*04*s2*4*p6*4*d10*5*s2*5*p6*], à laquelle s'ajoutent deux électrons 6 s, des électrons 4*f* et éventuellement un électron 5d. Dans les matériaux solides on les retrouve généralement sous la forme d'ions trivalents de configuration [Xe] 4*f*n,correspondant au remplissage progressif de la couche 4f du système périodique des éléments.

La principale caractéristique des terres rares est le phénomène de contraction des sous-couches 4f. Sous l'influence d'un important puits de potentiel à proximité du noyau, des sous-couches 4*f* , l'extension spatiale des fonctions d'onde électromagnétique diminue au début de la famille des lanthanides. Ceci a pour effet d'attirer vers les couches internes les électrons 4*f* qui seront ainsi protégés de l'extérieur par les couches externes 5*s* et 5*p*.

 La contraction de l'orbitale 4*f*, connue sous le nom de "**contraction des lanthanides**», fait la particularité de ces ions et se reflète dans bon nombre de leurs propriétés. Les transitions issues des niveaux d'énergie de cette configuration incomplète 4*f*, engendrent des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Notre choix s’est porté sur l’ion Er3+ qui émet dans le domaine 1530-1570nm une forte émission. Les niveaux d’énergie 4f correspondant à chaque état possible 2S+1LJ de l’ion Er3+ sont schématisés [26], sur la figure I.3



 **Figure 1.3:** Diagramme des niveaux d’énergie de l’ion Er3+.

 Ce schéma indique les positions relatives des niveaux excités par rapport au niveau fondamental 4I15/2. Les transitions de type 4f-4f entre ces niveaux sont interdites par les règles de Laporte. Lorsque l’ion Er3+ se trouve dans un réseau vitreux, les transitions au sein d’une même couche deviennent possibles car il y a mélange des parités dû:

 - soit à la distorsion du site d’Er3+,

 - soit au mélange avec des états de la bande de transfert de charge.

L’émission à 1500nm est obtenue à partir d’une configuration à 3 niveaux *[Polman]*. Cette émission correspond à la transition de l’état métastable 4I13/2 vers l’état fondamental 4I15/2. Pour obtenir cette émission, il est préférable d’exciter soit à 1480nm (transition 4I15/2 → 4I13/2) soit à 980nm (transition 4I15/2 → 4I11/2). Une excitation à 1480nm présente l’inconvénient d’être proche de la longueur d’onde d’émission. Pour limiter les pertes par réabsorption, les matériaux doivent être faiblement dopés conduisant à une diminution du gain. C’est pourquoi, il est préférable d’utiliser l’excitation à 980nm. Le coefficient d’absorption à 980nm étant faible, il faut donc augmenter la concentration en ions Er3+ pour absorber l’énergie d’excitation sur plusieurs centimètres, ce qui provoque un phénomène d’extinction de  luminescence par effet de concentration.

**I.4.2.Interaction du rayonnement avec les ions terres rares**

 **I.4.2.1 Absorption**

 Lorsqu’une onde électromagnétique composée de photons d’énergie E= hν pénètredans un matériau contenant des ions TR, l'absorption des photons se traduit par le passage del’ion TR de son niveau fondamental à un niveau excité. La différence d’énergie ΔE entre lesdeux niveaux correspond à l’énergie des photons de l’onde électromagnétique (figure1.4).

 A partir du niveau excité, il peut y avoir absorption d'un second photon vers un niveau d'énergie supérieur. Ce processus provoque une diminution du rendement quantique pour ce niveau excité.

 

**Figure I.4 :** Absorption d'un photon.

**I.4.2.2 Emission**

 **a) Emission spontanée :**

Dans ce cas, les ions restituent l’énergie absorbée par émission de lumière. C'est le phénomène d'émission spontanée présenté à la figure 1.6. L'ion situé dans un état d'énergie supérieur se désexcite spontanément dans l'état fondamental en émettant un photon d’énergie**.**

 ****

**Figure 1.5 :** Emissionspontanée d’un photon.

 **b)** **Emission stimulée**

Le principe de l'émission stimulée, proposé par Albert Einstein en1917, est représenté à la figure 1.5. L’atome excité émet un photon grâce à la stimulation que provoque l’arrivée d’un photon d’énergie :

hν = E1 - E0



**Figure I.6 :** Principede l'émission stimulée d'un photon**.**

La particularité de ce type d’émission est que le photon stimulé prend strictement les mêmes caractéristiques (longueur d’onde, phase, direction et trajectoire…) que le photon incident. L’émission stimulée agit donc comme une duplication de la lumière. Ce processus est le principe de base de l’amplification optique et de l'effet laser.

Pour provoquer cette émission stimulée, il est nécessaire d'atteindre un régime d'inversion de population entre E1 et E0, par excitation lumineuse — on parle dans ce cas de « pompage optique » — ou électrique.

 **I-4-2-2. La relaxation multi phonon**

Les ions peuvent se désexciter en dissipant l'énergie vers le réseau, par la création de phonons. Si l'énergie excédentaire est plus importante que l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément, d’où le terme de relaxation multiphonon. Il est supposé que ce sont les phonons de plus haute énergie qui entrent en jeu, de manière à en limiter le nombre participant à la transition. La probabilité de relaxation multiphonon en fonction de la température est donnée par la relation I.1

 

WMP (0) est le taux d'émission multiphonon à basse température

p le nombre de phonons d'énergie hω mis en jeu dans la transition.

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

 **I-4-2-3 Absorption dans l’état excité**

L’absorption dans l’état excité AEE ( ESA Excited State Absorption) est un processus d’up-conversion. Il est présenté à la figure I.7. Ce processus est d’autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue. Le photon peut être un photon de pompe (excitation) ou de signal (émission). Dans ce dernier cas, l’AEE est une source de dégradation du signal.

 Les effets positifs de l’AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d’une transition radiative « self-terminating » et l’excitation de niveaux d’énergie supérieure à celle de la pompe. Ce processus permet de réaliser des lasers à up-conversion.

 

**Figure I.7 :** Principede l’absorption dans l’état excité (AEE)**.**

 **I-4-2-4 Les transferts d’énergie**

Les transferts d’énergie sont fonction du taux de dopage en ions TR dans la matrice. Ils peuvent s’effectuer entre deux ions, identiques ou de nature différente, lorsque laconcentration en TR est élevée. Lorsque la distance séparant les deux ions est faible, un iondonneur (D) va alors transférer son énergie vers un ion accepteur (A). La probabilité detransfert d’énergie est reliée au recouvrement entre la section efficace d’émission de l’iondonneur et la section efficace d’absorption de l’ion accepteur.On distingue deux cas, suivant que l’ion A se trouve initialement dans son étatfondamental ou dans un état excité [27].

**I-4-2-4.1 L’ion accepteur se trouve initialement dans son état fondamental**

L'énergie libérée par un ion donneur situé dans son premier état excité (ED1), va promouvoir un deuxième ion (accepteur) situé dans son état fondamental (EA0) vers l'état EA1 (Figure 1.8). Ce transfert d'énergie, mis en jeu dans le cas des guides d'onde dopés Er3+, peut prendre fin lorsque l'énergie transférée se retrouve piégée par une impureté. Dans le cas d'un codopage Er3+/Yb3+, l'énergie libérée par l'ion donneur Yb3+ va renforcer l'énergie d'excitation de l'ion accepteur Er3+.

 

**Figure 1.8 :** Principe général d’un transfert d’énergie (TE).

**I-4-2-4.2 L’ion accepteur se trouve initialement dans un état excité**

 L'addition de photon par transfert d'énergie (APTE) se produit entre deux ions se trouvant dans un état excité (Figure 1.9).



**Figure 1.9 :** Principe de l’addition de photon par transfert d’énergie.

Ce type de transfert d'énergie conduit à des émissions à partir d'un niveau d'énergie supérieur au niveau excité initialement. Ce processus est observé dans les verres de fluorures dopés Er3+. Les transferts d’énergie sont des phénomènes importants dans le cas de systèmes amplificateurs. En effet, ils peuvent accroître ou bien éteindre la fluorescence responsable de l’amplification.

 **I-4-2-5 Durée de vie**

La durée de vie de l'état excité est la durée moyenne pendant laquelle les atomes restent dans l'état excité. La durée de vie est inversement proportionnelle à la probabilité par unité de temps pour un ion de quitter l’état excité par une transition radiative et/ou non- radiative. Elle est définie à l’aide des probabilités de transitions radiatives , non-radiatives et de transferts d’énergies  depuis un niveau d’énergie, par la relation (I.2):

 (I.2)

Dans le cas d’un faible dopage terre-rare les transferts d’énergie entre terres rares voisines sont faibles, ce qui réduit la probabilité de désexcitation non radiative à la probabilité de relaxation multiphonon .

La durée de vie radiative  découle de la fluorescence d’un niveau excité vers un niveau inférieur et peut être calculée par la théorie de Judd-Ofelt .

**8. Références:**

|  |  |
| --- | --- |
| [1] | W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).  |
| [2] | J.Zarzycki, Les verres et l’état vitreux, Masson, Paris, (1982).  |
| [3] | T. Lonbardo, Thèse de l’Université de paris XII (2002)  |
| [4] | J. Barton, C. Guillemet, Le verre, 17 avenue du Hoggar Parc d’activités de Courtaboeuf, |
| [5] | A. Winter, Journal of the American ceramic society. Vol. 40, No. 2 (1957). |
| [6] | R. H. Doremus, Glass Science, Library of Congress Caialoging in Publicaiion Daia, (1994). |
| [7] | C. Barry Carter, M. Grant Norton, Ceramic Materials Science and Engineering, Library of Congress Control Number: 2006938045, (2007). |
| [8] | M. J. Buerger and S. B. Hendricks *Z*. Kristallogr. Kristallgeom*.* 98 (1938) 1 |
| [9] | C. Svensson Acta. Crystallogr*.* B 30 (1974) 458.  |
| [10] | T. Rouxel, J. Am .Ceram. Soc.90 (10)3019-3039 (2007) |
| [11] | P .W. France, “Fluoride glass optical Fibres”, CRC Press Inc (1990).  |
| [12] | P .W. France, “Fluoride glass optical Fibres”, CRC Press Inc (1990).  |
| [13] | S. Parmentier, Thèse de l’Université de Limoges (2010).  |
| [14] | M. T. Soltani, Thèse de l’Université de Biskra, 2005  |
| [15] | J. F. Bednarik. J. A. Neely, Glastech. Ber. 55(6), 126 (1982)  |
| [16] | E. Kordes, Z. Phys. Chem., B43, 173 (1939). |
| [17] | A. Winter, Verres et Réfract., 9, 147 (1955). |
| [18] | M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R- Makhloufi, M- Poulain, J. Phys. Chem. Solids, 64(12), 2307 (2003). |
| [19] | B. Dubois, H. Aomi, J. J. Videau, J. Portier, P. Haggenmuller, Mat. Res. Bull., 19, 1317 (1984).  |
| [20] | B. Dubois, J. J. Videau, M. Couzi, J. Portier, J. Non Cryst. Solids, 88, 355 (1986 |
| [21] | M. Nalin, M. J. Poulain, M. A. Poulain, S. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non Cryst. Solids, 284, 110 (2001).  |
| [22] | M. Legouera, P. Kostka, M. Poulain, J. Chem. Phys. Solids, 65, 901 (2004).  |
| [23] | R.E. de Araujo, C.B. de Araujo, G. Poirier, M. Poulain, Y.Messaddeq, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4694. |
| [24] | R. G. Orman, mémoire de Master de l’Université de Warwick (2005) |
| [25] | K. Lakhdari. Mémoire de magistère de l’Université de Biskra. |
| [26] | L. Petit, Thèse de l’Université de Bordeaux (2002). |
| [27] | H. Haquin, Thèse de l’Universite de Rennes1(2003) |