



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**

***Amplification Optique dans les verres dopés par  $Er^{3+}$  et  
Co-dopés ( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) dans les Systèmes  $Sb_2O_3-Na_2O-$   
 $WO_3$***

Présentée par :  
**Mr. Belkhir TIOUA**

Soutenue publiquement le 25/04/2019  
**Devant le jury composé de :**

Mr. Mustafa MOUMNI	Professeur	Président	Université de Biskra
Mr. Mohamed Toufik SOLTANI	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Mr. Boubaker BENHAOUA	Professeur	Examineur	Université d'El-Oued
Mr. Omar BENTOUILA	M.C.A	Examineur	Université de Ouargla

*Dédicace*

*A...*

*... l'âme de ma grand-père : baya chikh.*

*Mes parents...*

*Mes frères et sœurs...*

*Toute ma famille...*

*Mes amis...*

☆☆☆

*Belkhir ....*

## Remerciements

*Le travail présenté dans ce thèse est le résultat d'une collaboration scientifique bilatérale entre le laboratoire de science du verre de l'Institut Otto Schott à l'Université Friedrich Schiller de Jena, sous la direction du Prof. Dr.-Ing. Lothar Wondraczek et le laboratoire de photonique et nanomatériaux multifonctionnels 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 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 Prof. Dr.-Ing. Lothar Wondraczek pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire durant toute la période de mon stage et du fructueux échange de ses expériences professionnelles et culturelles.*

*Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury : Professeur Mustafa Moumni , à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. Messieurs Boubaker Benhaoua, professeur à l'université d'El-Oued et Omar Bentouila, Maître de Conférences à l'université de Ouargla pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon travail en acceptant d'être examinateurs.*

*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: Khalifa, Laid, Abdellah, Djamel, Yacine.....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: Boubaker, Azzedine, Ali, mabrouk, .....etc.*

*Enfin, je ne voudrai pas conclure ces remerciements sans avoir une pensée affectueuse pour mes parents pour m'avoir aidé et encouragé durant tout la durée de mes études, et mille merci pour ma grande famille.*

*Belkhir Tioua*

## SOMMAIRE

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE01</b>	
<i>(Généralité des Verres et Spectroscopie d'ion Terre Rare)</i>	<b>6-29</b>
<b>I-1 Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>I-2 Définition du verre</b> .....	<b>6</b>
<b>I-3 La transition vitreuse et l'état vitreux</b> .....	<b>7</b>
<b>I-4 Classification des Verres</b> .....	<b>9</b>
<b>I-4-1 Verres d'oxyde</b> .....	<b>9</b>
<b>I-4-2 Verres de chalcogénure</b> .....	<b>11</b>
<b>I-4-3 Verres métalliques</b> .....	<b>11</b>
<b>I-4-4 Verres semi-conducteurs</b> .....	<b>12</b>
<b>I-4-5 Verres aux halogénures</b> .....	<b>12</b>
<b>I-5 Sesquioxydes</b> .....	<b>12</b>
<b>I-6 Structure des Verres</b> .....	<b>12</b>
<b>I-6-1 Structure des verres d'antimoine</b> .....	<b>12</b>
<b>I-7 La Spectroscopie des ions Terres Rares</b> .....	<b>13</b>
<b>I-7-1 Caractéristiques des terres rares</b> .....	<b>14</b>
<b>I-7-2 Propriétés optiques des terres rares</b> .....	<b>15</b>
<b>I-7-3 Mécanismes d'élargissement du niveau d'énergie</b> .....	<b>15</b>
<b>I-7-4 Transitions non radiatives</b> .....	<b>17</b>
<b>I-7-5 Interactions ion-ion</b> .....	<b>18</b>
<b>I-7-5-1 Relaxation croisée</b> .....	<b>19</b>
<b>I-7-5-2 Transfert d'énergie up-conversion</b> .....	<b>20</b>
<b>I-7-5-3 Extinction de fluorescence</b> .....	<b>20</b>
<b>I-7-6 Mécanismes influant sur la durée de vie</b> .....	<b>20</b>
<b>I-7-6-1 Émission spontanée</b> .....	<b>21</b>
<b>I-7-6-2 Auto-absorption</b> .....	<b>21</b>
<b>I-7-6-3 l'évanescence du phonon</b> .....	<b>22</b>
<b>I-8 Bref examen des travaux antérieurs</b> .....	<b>22</b>
<b>I-9 Portée de la thèse</b> .....	<b>24</b>
<b>I-10 Motivation et Objectif du Travail Actuel</b> .....	<b>25</b>

Bibliographie du chapitre I -----	26
<hr/>	
<b>CHAPITRE 02</b>	
<i>(Synthèse des Verres et techniques expérimentales de caractérisation)</i>	<b>30-46</b>
II-1.Introduction-----	30
II-2 Préparation du verre -----	30
II-2-1 Techniques de préparation -----	30
II-2-2 Composition du verre -----	30
II-2-3 Produits de départ -----	31
II-2-4 Choix du creuset-----	32
II-2-5. Synthèse (Technique de trempe à l'état fondu) -----	32
II-3 Techniques de caractérisation expérimentales-----	34
II-3-1 Paramètres physiques-----	34
II-3-1-1 Masse volumique -----	34
II-3-1-2 Concentration en ions dopants -----	35
II-3-1-3 volume molaire -----	35
II-3-2 Mesure de l'indice de réfraction-----	35
II-3-3 Techniques de caractérisation structurale -----	36
II-3-3-1 spectroscopie à l'infrarouge de transformation de Fourier-----	36
II-3-3-2 Spectroscopie Raman -----	39
II-3-4 Techniques de caractérisation optique-----	41
II-3-4-1 Montage expérimental pour les mesures d'absorption UV-VIS-NIR	41
II-3-4-2 Montage expérimental pour les mesures de fluorescence -----	44
Bibliographie du chapitre II-----	46
<hr/>	
<b>CHAPITRE 03</b>	
<i>(Études des verres (80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-xWO<sub>3</sub> dopés Er<sup>3+</sup>)</i>	<b>47-83</b>
III-1 Introduction-----	47
III-2 Masses volumiques-----	48
III-3 Propriétés structurales-----	50
III-3-1 Spectroscopie infrarouge-----	50
III-3-2 La spectroscopie Raman-----	52
III-4 Propriétés optiques -----	54
III-4-1 Basicité optique et polarisabilité électronique -----	54
III-4-2 Indice de réfraction -----	57

III-4-3 Spectroscopie UV-Visible d'absorption .....	58
III-4-4 Détermination du gap optique .....	60
III-5 Spectroscopie d'ion $Er^{3+}$ dans le verre $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-(x)WO_3$ .....	63
III-5-1 Analyse de Judd-Ofelt .....	63
III-5-1-1 Force expérimentale d'oscillateur et de transition .....	63
III-5-1-2 Calcul des paramètres de Judd-Ofelt .....	64
III-5-1-3 Force théorique d'oscillateur et de transition .....	66
III-5-1-4 Calcul des paramètres radiatifs .....	68
III-5-2 Section efficace d'absorption et émission .....	70
III-5-3 Spectre d'émission de fluorescence .....	72
III-5-4 Déclin de fluorescence.....	76
III-6 Conclusion .....	80
Bibliographie du Chapitre III.....	81

#### CHAPITRE 04

<i>(Effet de la concentration d'erbium sur les propriétés optiques des verres <math>Sb_2O_3-Na_2O-WO_3</math>)</i>	84-100
--	--------

IV-1 Introduction .....	84
IV-2 Verres étudiés .....	84
IV-3 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption .....	85
IV-4 Analyse de Judd-Ofelt .....	87
IV-4-1 Calcul des paramètres radiatifs.....	89
IV-5 Spectroscopie d'émission et section efficace d'émission .....	91
IV-6 Déclin de fluorescence .....	93
VI-7 L'émission dans le visible : le processus d'Up-Conversion .....	96
VI-8 Conclusion .....	99
Bibliographie du Chapitre IV.....	100

#### CHAPITRE 05

<i>(Etude de la luminescence des verres <math>Sb_2O_3-Na_2O-WO_3</math>co-dopé <math>Er^{3+}/Yb^{3+}</math>)</i>	101-114
--	---------

V-1 Introduction.....	101
V-2 Spectroscopie d'absorption.....	102
V-3 Spectroscopie d'émission .....	105
V-3-1 Spectre d'émission .....	105
V-3-2 Détermination des durées de vie des niveaux $^4I_{13/2}$ .....	107

<b>V-3-3 L'émission dans le visible : le processus d'Up-Conversion -----</b>	<b>110</b>
<b>V-4 Conclusion-----</b>	<b>113</b>
<b>Bibliographie du Chapitre V-----</b>	<b>114</b>
<hr/>	
<b>Conclusion Générale -----</b>	<b>115</b>
<b>Perspectives d'avenir -----</b>	<b>119</b>
<hr/>	

## Liste de figure

Figure	page
<b>Figure I.1</b> V-T Diagramme montrant la formation de verre	8
<b>Figure I.2</b> Les structures de (a) $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sénarmontite [17] , (b) $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , valentinite [18] et (c) $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , cervantite. les atomes les plus sombres sont de l'antimoine, les hachures distinguant les atomes Sb <sup>5+</sup> de Sb <sup>3+</sup> dans la structure Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13
<b>Figure I.3</b> Les ions de terres rares sont visés dans cette thèse	14
<b>Figure I.4</b> Effet d'élargissement lorsque des ions de terres rares sont dopés dans des matériaux hôtes	16
<b>Figure I.5</b> Taux de déclin non radiative en fonction du gap énergétique de divers matériaux à base de verre et d'hôte	18
<b>Figure I.6</b> Relaxation croisée de Tm <sup>3+</sup> entre les variétés 3H <sup>4</sup> et 3H <sup>6</sup>	19
<b>Figure II.1</b> Les différentes étapes de la préparation des verres	33
<b>Figure II.2</b> Photos des verres SN(x)WE.	34
<b>Figure II.3</b> Principe de mesure de l'indice de réfraction	36
<b>Figure II.4</b> spectromètre IR BRUKER TENSOR 37	37
<b>Figure II.5</b> Schéma de principe du spectromètre FTIR.	38
<b>Figure II.6</b> Dispositif expérimental du spectromètre Renishaw	40
<b>Figure II.7</b> Représentation schématique de la configuration de mesure Raman	41
<b>Figure II.8</b> Spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 5000 (Agilent)	42
<b>Figure II.9</b> Photo du spectrofluorimètre JobinYvon Fluorolog-FL3-11	44
<b>Figure II.10</b> Schéma de principe du spectrofluoromètre	44
<b>Figure III.1</b> a) Evolution de la masse volumique, b) volume molaire dans les verres SN(x)WE	49
<b>Figure III.2</b> Spectres infrarouges de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sous deux formes cristallines : sénarmontite et valentinite	51
<b>Figure III.3</b> Spectres infrarouges des verres SN(x)WE	51
<b>Figure III.4</b> Spectre Raman des verres SN(x)WE	53
<b>Figure III.5</b> la relation entre la composition et des propriétés optiques pour les verres SN(x%)WE: (a) basicité optique théorique $\Lambda_{th}$ , (b) polarisabilité électronique de l'oxygène $\alpha_{O^{2-}}$ (en Å <sup>3</sup> ) , (c) polarisabilité électronique moléculaire $\alpha_m$ (in Å <sup>3</sup> )	56
<b>Figure III.6</b> Spectre d'absorption des verres SN(x)WE	59
<b>Figure III.7</b> Détermination de l'énergie du gap optique $E_{opt}$ dans les verres SN(x)%WE	61
<b>Figure III.8</b> Sections efficaces d'absorption autour 1530 nm, des verres SN(x)WE	70
<b>Figure III.9</b> Sections efficaces d'émission par Mc-C autour 1530 nm, des verres SN(x)WE	71
<b>Figure III.10</b> Spectres d'émission de l'ion Er <sup>3+</sup> vers 1500nm, après excitation à 980nm, dans les verres SN(x)WE	72
<b>Figure III.11</b> Spectres Normalisée d'émission de l'ion Er <sup>3+</sup> vers 1500nm, après excitation à 980nm, dans les verres SN(x)WE	73

<b>Figure III.12</b> coefficient d'absorption de ion OH <sup>-</sup> à 3060 nm dans les verres SN(x)WE	73
<b>Figure III.13</b> Déclin de fluorescence autour 1530 nm, des verres SN(x)WE	77
<b>Figure IV.1</b> échantillons des verres SNW(x)E	85
<b>Figure IV.2</b> Spectres d'absorption des verres SNW(x)E	86
<b>Figure IV.3</b> Emission normalisée à 1532 nm des verres SNW(x)E	92
<b>Figure IV.4</b> Déclin de fluorescence à 1530 nm des verres SNW(x)E	93
<b>Figure IV.5</b> Spectres de fluorescence dans le visible, après une excitation à 980 nm, des verres SNW(x)E	96
<b>Figure IV.6</b> Diagramme des niveaux d'énergies des verres SNW(x)E montrant le mécanisme d'émission d'up-conversion sous excitation de 980 nm.	97
<b>Figure V.1</b> Schéma des niveaux d'énergie de Er <sup>3+</sup> et Yb <sup>3+</sup> ions codopé dans le verre.	101
<b>Figure V.2</b> Spectre d'absorption des verres SNWE(x)Y.	103
<b>Figure V.3</b> Spectres d'absorption des verres SNWE(x)Y, autour de 980 nm. L'encart montre la déconvolution du spectre d'absorption du verre SNWE1Y.	104
<b>Figure V.4</b> Structure partielle des niveaux d'énergie ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> ) des ions Yb <sup>3+</sup> .	104
<b>Figure V.5</b> Emission normalisée à 1532 nm des verres SNWE(x)Y.	105
<b>Figure V.6</b> Déclin de fluorescence à 1530 nm de l'ion Er <sup>3+</sup> dans les verres SNWE(x)Y.	108
<b>Figure V.7</b> Spectres de fluorescence dans le visible, après une excitation à 980 nm, des verres SNW(x)Er <sup>3+</sup> (x=0.25 , 0.5, 0.75, 1 ,1.25)	111
<b>Figure V.8</b> Diagramme des niveaux d'énergies des verres SNWE(x)Y montrant le mécanisme d'émission d'up-conversion sous excitation de 980 nm.	111

## Liste de Tableaux

Tableau	page
<b>Tableau I.1</b> Classification des solides cristallins et amorphes	7
<b>Tableau II.1</b> Composition chimique du verres et Acronyme	31
<b>Tableau II.2</b> Masse molaire et température de fusion des produits de départ	31
<b>Tableau III.1</b> Valeurs de la masse volumique et du volume molaire en fonction de la composition du verre	48
<b>Tableau III.2</b> Les valeurs de basicité optique, polarisabilité d'ion oxygène, et polarisabilité électronique des verres SN(x)WE.	55
<b>Tableau III.3</b> Valeurs d'indice de des verres SN(x)WE.	56
<b>Tableau III.4</b> Valeurs de l'indice de réfraction à la longueur d'onde $\lambda$ , et les paramètres de Cauchy A, B et C des verres SN(x)WE.	58
<b>Tableau III.5</b> Les paramètres d'absorptions des verres SN(x)WE.	60
<b>Tableau III.6</b> Valeurs des bord d'absorption et énergies du gap optique des verres SN(x)WE	62
<b>Tableau III.7</b> Paramètres de Judd-Ofelt des verres SN(x)WE	64
<b>Tableau III.8</b> Les forces de transitions d'ions $Er^{3+}$ dans les verres SN(x)WE.	67
<b>Tableau III.9</b> Force d'oscillateur mesurée et calculée d'ions $Er^{3+}$ des verres SN(x)WE.	68
<b>Tableau III.10</b> les probabilités de transition d'émission calculées ( $A_r$ ), rapport de branchement de fluorescence ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau$ ) des niveaux d'énergie dans les verres SN(x)WE.	69
<b>Tableau III.11</b> Section efficace d'absorption et d'émission, autour 1530 nm, de verre SN20WE	72
<b>Tableau III.12</b> Largeurs à mi-hauteur des bandes d'émission et le bande passante effective vers 1500 nm des verres SN(x)WE.	74
<b>Tableau III.13</b> section efficace d'émission stimulée ( $\sigma_{em}$ ) et le gain de la bande passante d'émission d'ions $Er^{3+}$ vers 1530 nm, pour différentes matrices hôtes.	75
<b>Tableau III.14</b> le durée de vie expérimentale, théorique $\tau_{rad}$ et le rendement quantique ( $\eta$ ) autour 1530 nm, des verres SN(x)WE.	77
<b>Tableau VI.1</b> les paramètres de Cauchy A, B et C dès l'indice de réfraction des verres SNW(x)E.	85
<b>Tableau IV.2</b> Les paramètres d'absorptions des verres SNW(x)E.	86
<b>Tableau IV.3</b> Les forces de transition d'ions $Er^{3+}$ dans les verres SNW(x)E.	87
<b>Tableau IV.4</b> Force de l'oscillateur mesurée et calculée d'ions $Er^{3+}$ dans les verres SNW(x)E.	88
<b>Tableau IV.5</b> l'intensité $\Omega_t$ , facture de qualité $Q_F$ et écarts RMS des verres SNW(x)E	88
<b>Tableau IV.6</b> les valeurs des probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) dans les verres SNW(x)E .	90
<b>Tableau IV.7</b> FWHM, $\Delta\lambda_{eff}$ , section efficace d'émission $\sigma_{em}^{F-L}$ et le gain de la bande passante autour 1530 nm des verres SNW(x)E.	92
<b>Tableau IV.8</b> Durée de vie expérimentale et théorique $\tau(ms)$ et le rendement quantique ( $\eta$ ) autour 1530 nm des verres SNW(x)E.	94
<b>Tableau V.1</b> Compositions des verres SNWE(x)Y.	102
<b>Tableau IV.2</b> Coefficients et les intégrales des sections efficaces d'absorption vers 980	103

nm, des verres SNWE(x)Y.	
<b>Tableau IV.3</b> (FWHM), $\Delta\lambda_{eff}$ , section efficace d'émission et gain de bande passant autour 1530 nm des verres SNWE(x)Y.	107
<b>Tableau IV.4.</b> Temps du déclin de fluorescence, temps radiatif, rendement quantique ( $\eta$ ), et taux de décroissance non radiative $W_{nr}$ autour 1530 nm des verres SNWE(x)Y.	109

---

# **Introduction générale**

---

## **Introduction Générale**

Le verre est un matériau trouvée dans la nature et utilisée par l'homme depuis des millénaires. On trouve son usage couramment dans notre vie quotidienne, que ce soit sur nos tables, dans les bâtiments, dans l'emballage, dans l'ameublement, etc. Le verre est aussi le matériau le plus utilisé en optique. Il présente une stabilité chimique et mécanique élevée, une atténuation modérée dans le visible et le proche infrarouge ainsi qu'un indice de réfraction qui peut être facilement modifié [1]. Ces caractéristiques en ont fait un matériau de choix pour de nombreuses applications récentes telles que les télécommunications optiques par fibres[2], et les lasers [3].

En vue d'une amélioration des performances techniques et économiques des systèmes de télécommunications actuels, les travaux en optique active et passive ont connu un essor considérable depuis les années 70. Ces travaux concernent essentiellement les verres d'oxydes, matériaux de choix pour des utilisations aux longueurs d'onde des télécommunications (1,3 et 1,55 microns).

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

Les matériaux en verre sont largement utilisés dans de nombreuses applications optiques. Le verre de silice  $SiO_2$  est une matrice attrayante pour la fabrication des fibres optiques, lentilles (téléscopes). Il est utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs et en photolithographie en raison de sa grande transparence avec un indice de réfraction ( $n_D=1.4584$ ) et de sa durabilité chimique. L'incorporation d'ions alcalins facilite la synthèse du verre en raison de la température de fusion plus basse. On s'aperçoit toutefois que ces verres connaissent certaines limites : ils sont caractérisés par des énergies des phonons élevées et absorbent dans l'infrarouge moyen et lointain. Dans le domaine de

l'amplification optique, basée sur la photoluminescence des ions de terres rares, les verres oxydes traditionnels sont utilisés en tant que matrices hôtes. Leur énergie de phonons élevée entraîne une atténuation du rendement de photoluminescence. Leur opacité dans l'infrarouge moyen et lointain les rend par ailleurs inutilisables pour l'élément actif. Que ce soit pour un laser ou pour une liaison fibrée, l'élément actif est un matériau luminescent. Les verres d'antimoine sont des solutions éventuelles pour la recherche de candidats potentiels pour les dispositifs optiques non linéaires. La faible énergie de phonons en fait un hôte efficace pour les ions dopants comme les terres rares, ce qui permet un meilleur environnement pour les transitions radiatives.

Afin d'identifier les nouveaux hôtes en verre pour les dispositifs optiques, la présente thèse explore les résultats des recherches menées par l'auteur sur les caractéristiques d'absorption et d'émission des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  dopés et codopé dans les verres, traitant des investigations spectroscopiques (études spectrales d'absorption, d'émission et de déclin) des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans des verres alcali-antimoine-tungstate.

Ce travail de recherche a pour destination principal le développement un matériau vitreux à base d'oxyde antimoine pour utilisation comme amplificateur optique opérant dans la bande C des télécommunications (1530-1560 nm) et d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation. Nous avons sélectionné un système de verre contenant un formeur de verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  additionné d'oxyde de métaux de transition comme oxyde intermédiaire ( $\text{WO}_3$ ) et de modificateurs de réseau tels  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Le verre alcali-antimoine-tungstate (SNW) présentent l'avantage d'être facile à élaborer et à mettre en forme[4]. Il est également possible de moduler les propriétés optiques et paramètre spectroscopie d'ion ( $\text{Er}^{3+}$ ) dans le verre par trois critère en modérant leur composition chimique, ajustement des concentration de dopant et l'insertion l'ion ytterbium avec Erbium (codopage). Dans cette perspective, il était possible d'approfondir les aspects évoqués ci-dessus.

Les objectifs principaux de la thèse sont :

1. Optimiser les conditions de fabrication d'un bon verre optique dopé ou co-dopé avec certains ions de terres rares tels que  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  pour une large gamme d'applications optoélectroniques.
2. Caractérisation physique et structurelle approfondie des verres en mesurant les propriétés telles que l'indice de réfraction, la densité, etc.
3. Etudier les caractéristiques spectrales d'absorption et d'émission des verres dopés préparés et pour comprendre la dépendance de verre hôte.

4. Evaluation des sections efficaces d'émission et des rendements quantiques des verres dopés préparés en comprenant les données spectrales d'émission et d'absorption ainsi que les mesures des déclin d'émission.
5. Optimisation de la concentration en ions de terres rares dans les nouveaux systèmes vitreux préparés pour les potentialités lasers, les amplificateurs à fibre et les diodes électroluminescentes.

La thèse organisée en 5 chapitres, suivis d'une conclusion générale et structurés comme suit:

Le premier chapitre présente les notions générales sur le verre et l'amplification optique. Il a pour but, de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux, leur propriété, leurs classements et leurs structures. Les propriétés spectroscopiques de base des éléments terres rares, en rappelant leur caractéristiques, leurs propriétés optique, leurs niveaux d'énergie et des processus fondamentaux nécessaires à la compréhension des phénomènes étudiés sont expliqués.

Le deuxième chapitre porte principalement sur les méthodes de fabrication utilisées dans la préparation des verres, notamment à partir de la technique de trempe à l'état fondu classique. La détermination des diverses propriétés physiques des verres préparés est présenté. Les équipements utilisés pour caractériser les verres synthétisés sont présentés dans ce chapitre. Il s'agit de la spectroscopie de FTIR, RAMAN, d'absorption optique, de mesures d'émissions et déclin de fluorescence sont clairement élucidés.

Le troisième chapitre se concentre en premier temps sur les études structurales réalisées sur les verres SNWE dopés aux ions  $\text{Er}^{3+}$  de composition  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-(x)\text{WO}_3-0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,10, 20, 30$  et  $40\%$  mol). Dans un deuxième temps, nous présentons les résultats de caractérisations spectroscopique des ions terres rares dans le proche infrarouge en utilisant des techniques spectrales d'absorption optique, d'émission et déclin de fluorescence. Les paramètres JO évalués à partir des forces d'oscillateur mesurées dans le spectre d'absorption de ces verres sont utilisés pour calculer les propriétés radiatives de divers niveaux de fluorescence des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Le quatrième chapitre élucide les études spectrales d'absorption optique, d'émission et l'up-conversion des verres SNW(x)E. Les paramètres J-O mesurés à partir des énergies des bandes d'absorption sont utilisés pour évaluer les propriétés radiatives des verres

préparés. Les spectres d'émission dans proche infrarouge ont été enregistrés en excitant ces verres à 980 nm à l'aide d'un laser à diode. Les caractéristiques spectrales d'up-conversion dans le domaine du visible ont également été enregistrées pour comprendre le mécanisme de ce processus.

Le cinquième chapitre décrit tous les résultats des mesures radiatives des verres étudiés co-dopés Er/Yb. Il s'agit de l'étude des propriétés spectrales d'absorption optique, de photoluminescence et les déclin de fluorescence obtenus.

Enfin, une conclusion générale clôture ce travail.

**Bibliographie de l'introduction générale**

- [1] J.Zarycki, Book, Masson, 1982.
- [2] F. Auzel, P. Goldner, Opt. Mater. 16 (2001) 93–103.
- [3] M. Joindot, I. Joindot, J. Tech. l'Ingénieur E 7 110 (1999) 5.
- [4] B. Tioua, Mémoire de Magister de Physique, El-Oued, 2010.

---

Chapitre I  
*Généralité des Verres et  
Spectroscopique d'ion  
Terre Rare*

---

## I-1 Introduction

Avant de présenter les divers résultats expérimentaux que nous avons obtenus, concernant la réalisation d'un amplificateur optique utilisant les propriétés de luminescence des ions erbium et ytterbium dans les verres antimoine, il est nécessaire d'introduire les différentes notions théoriques qui constituent les bases de nos analyses.

Ainsi, dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la description du verre et les différentes compositions chimique aptes pour des applications comme amplificateurs optiques. Nous allons définir ce qu'est un verre, une transition vitreuse ainsi que les principales familles de verres. Parmi celles-ci nous avons choisis de travailler avec les verres à bases de l'oxyde d'antimoine dopés aux ions trivalents d'Erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ). Le choix des oxydes d'antimoine ainsi que le dopage à la terre rare d' $\text{Er}^{3+}$  sera discuté et leur utilité en tant qu'amplificateur optique sera particulièrement soulignée.

Dans une deuxième partie, les propriétés actives des verres liées à la présence d'ions terres-rares dans le matériau sont abordées. Tout d'abord, les caractéristiques des terres rares et leurs propriétés optiques sont rappelée, ensuite, les différents mécanismes d'interactions ion-ion susceptibles d'influencer les performances des émissions radiatives (relaxation croisée, transfert d'énergie par up-conversion, extinction de fluorescence) sont présentés.

## I-2 Définition du verre

Bien qu'il existe plusieurs définitions du verre, nous adopterons une première définition structurale qui s'adapte mieux à nos objectifs: le verre est un solide non cristallin sans ordre à longue distance et sans périodicité dans l'arrangement des atomes.

Il existe deux classes principales de solides: cristallin et amorphe. Les principales caractéristiques des deux classes sont répertoriées dans le tableau I-1 ci-dessous.

Tableau I-1 : Classification des solides cristallins et amorphes

<b>Cristalline</b>	<b>Amorphe</b>
<i>La cellule Treillis/unité peut être définie</i>	<i>Aucune cellule Treillis/ unité ne peut être définie</i>
<i>Les positions atomiques dans un cristal présentent une propriété appelée ordre à grande distance ou périodicité translationnelle; les positions se répètent dans l'espace d'un tableau régulier</i>	<i>Pas d'ordre à long terme dans leur arrangement atomique, mais on a ordre à court terme/ordre à moyen terme</i>
<i>La formation de cristaux se fait par refroidissement lent afin de maintenir l'ordre de disposition atomique</i>	<i>Formation amorphe par refroidissement rapide à partir d'une masse fondue afin d'éviter la cristallisation</i>
<i>La cristallisation est un processus thermodynamiquement avantageux en dessous de la température de fusion</i>	<i>On pense que la transition vitreuse est un processus cinétique plutôt qu'un procédé thermodynamique</i>
<i>Cristallisation par germination et croissance</i>	<i>Aucune germination et croissance dans la formation d'un verre</i>

Il est clair qu'il existe d'autres solides qui correspondent à cette définition, mais qui ne sont pas des verres (par exemple les gels). Pour donner une définition univoque du verre, il faut introduire la notion de transition vitreuse que nous la verrons ultérieurement.

### **I-3 La transition vitreuse et l'état vitreux :**

La formation de verre consiste à contourner le processus de cristallisation et presque tous les matériaux peuvent être préparés sous forme de solides amorphes par refroidissement rapide. Le taux de refroidissement varie énormément d'un matériau à l'autre. Lorsque le verre est fabriqué, le matériau est rapidement refroidi à partir d'un liquide surfondu (état intermédiaire entre le liquide et le verre). Pour devenir un solide amorphe, le matériau est refroidi à une température inférieure à une température critique appelée température de transition vitreuse. Passé ce point, le mouvement moléculaire des atomes du matériau a ralenti et le matériau forme un verre [1,2]. La structure amorphe nouvellement formée n'est pas aussi organisée qu'un cristal, mais elle est plus organisée qu'un liquide.

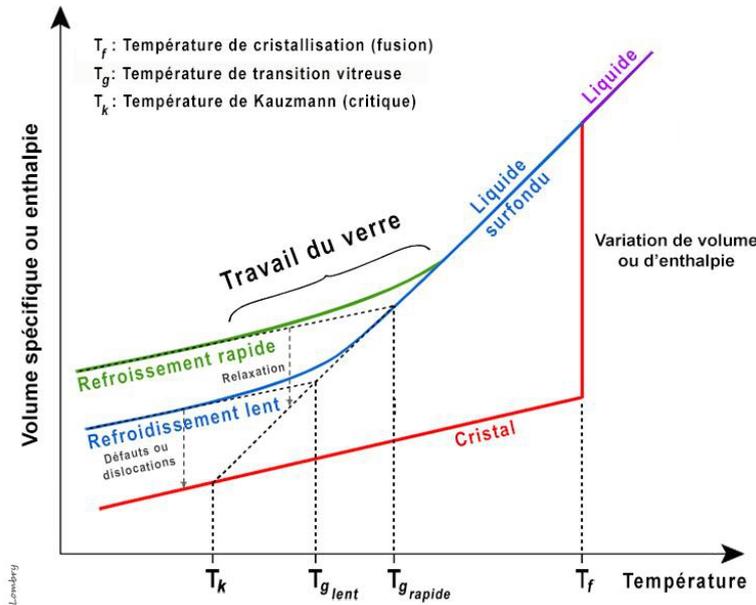


Figure I-1: Diagramme montrant la formation de verre.

Dans le processus de transition vitreuse, il est important de tracer le comportement des matériaux amorphes, de l'état super-refroidi au verre, dans un diagramme volume-température (V-T) [Figure I.1]. Ici, la température est tracée dans l'axe (x) et le volume/enthalpie occupé par le matériau est tracé selon l'axe (y), où la température  $T_m$  est le point de fusion et  $T_g$  est la température de transition vitreuse. La transition vitreuse se produit lorsque un liquide surfondu gèle en un solide amorphe sans discontinuité brusque dans le volume, proche de la température de transition vitreuse [1,2]

La température de transition vitreuse  $T_g$  n'est pas définie aussi nettement que  $T_m$ ; La  $T_g$  se déplace vers la température inférieure lorsque le taux de refroidissement est réduit. La raison de ce phénomène est la dépendance de la température de fusion à la réponse moléculaire avec le temps. La  $T_g$  varie également avec la composition des matières premières sélectionnées pour la préparation du verre. Lorsque la température est abaissée en dessous de  $T_g$ , le temps de réponse pour le réarrangement moléculaire devient beaucoup plus grand que les temps accessibles expérimentalement, de sorte que le liquide comme la mobilité disparaît et que la configuration atomique se fige dans un ensemble de positions fixes auxquelles les atomes sont liés. La gamme possible de formation de verre est représentée par les températures  $T_{g_{lent}}$  et  $T_{g_{rapide}}$ .  $T_{g_{lent}}$  est la température de transition vitreuse d'un verre formé lorsque la vitesse de refroidissement est réduite et  $T_{g_{rapide}}$  est celle d'une vitesse de refroidissement accrue.

Les pentes des lignes de cristal et de verre dans un diagramme de V-T sont petites, comparées à la pente élevée de la section liquide qui reflètent le fait que le coefficient de dilatation thermique d'un solide est petit par rapport à celui du liquide. Un changement important, le saut de capacité calorifique, se produit également pendant la transition liquide-verre, raison pour laquelle les physiciens ont pensé à une sorte de transition de phase, entre la phase liquide et la phase vitreuse.

Les principales idées concernant la transition vitreuse sont les suivantes:

- Le taux de refroidissement est plus élevé pour la formation de verre afin d'éviter la germination et la croissance des cristaux.
- Lorsque la température diminue, la viscosité augmente.
- L'énergie libre est plus élevée pour des verres, qui est clair du diagramme de V-T.
- Le verre est un état métastable.

Les verres des solides vitrifiés présentent un désordre structurel ressemblant aux liquides, mais leurs propriétés mécaniques sont typiques des solides fragiles. Diverses combinaisons de verres sont en cours de préparation, avec d'énormes propriétés, utilisant diverses familles de la classification périodique telles que les oxydes, les chalcogénures, les halogénures, etc.

#### **I-4 Classification des Verres :**

Les verres trouvent une variété d'applications allant des articles ménagers aux industries, technologies, architecture, électronique d'ingénierie et industrie aérospatiale, etc. Les verres ont été classés en fonction de la composition, de la structure et de leurs propriétés physiques et chimiques. Parmi eux, certains des verres les plus importants sont les verres à oxyde, les verres à chalcogénure, les verres métalliques, les verres à semi-conducteur et les verres à halogénures, etc.

##### **I-4-1 Verres d'oxyde :**

Les verres à oxyde constituent le plus grand groupe de verres inorganiques. Le constituant commun à tous ces verres est l'oxygène. Les verres d'oxydes peuvent donc être considérés comme des polymères d'oxygène. Les verres en oxyde peuvent être constitués d'un seul composant de systèmes binaires, ternaires ou quaternaires. La composition de nombreux verres d'oxydes contient deux types d'oxydes, l'un appelé formateur de réseau,

avec une tendance à former un réseau constitué d'atomes d'oxygène formant un pont, et l'autre connue sous le nom de modificateur de réseau ayant tendance à rompre le réseau [3]. Les verres ont une composition chimique complexe et contiennent généralement un formateur de réseau de verre, un modificateur et un sel dopant.

Les formateurs de réseaux de verre sont des composés tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  et  $\text{GeO}_2$ , etc. Le formateur de réseau fournit la colonne vertébrale dans les verres mixtes [4]. Dans les oxydes simples de type  $\text{A}_m\text{O}_m$ , il existe une corrélation entre l'aptitude à former du verre et la taille relative de l'oxygène et de l'atome de A. Les oxydes vitreux sont ceux pour lesquels le rapport des rayons ioniques  $R_A/R_O$  est compris entre 0.2 et 0.4. Selon Goldschmidt[5], une configuration tétraédrique de l'oxyde est une condition préalable à la formation de verre. Turnbull [6] a suggéré que la vitesse de refroidissement, la densité des noyaux, le type de liaison et les propriétés telles que la tension superficielle, la viscosité et l'entropie de la fusion, etc., sont des facteurs importants qui affectent la tendance de différents liquides à former du verre. Un ensemble de règles empiriques ont été proposées qu'un oxyde doit satisfaire s'il veut être un formateur de verre [7,8].

Les modificateurs de réseau sont des composés à caractère ionique marqué. Les composés tels que  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{AgS}$  et  $\text{Li}_2\text{S}$ , etc., agissent en tant que modificateurs de réseau. Le modificateur de verre interagit fortement avec la structure des formateurs de verre. L'augmentation du contenu du modificateur de réseau entraîne la rupture progressive des ponts à oxygène du formateur de réseau. Le modificateur de verre dépolymérise le réseau aléatoire continu (CRN) parfaitement connecté du formateur de verre. L'ajout de modificateur de réseau aux matériaux formant le verre en général entraîne différents types de modifications structurelles. Ces changements pourraient être (i) une augmentation du nombre de coordination du cation formateur de verre (ii) une dépolymérisation du réseau en convertissant la coordination des atomes d'oxygène et en augmentant ou en modifiant la configuration de l'oxygène non-pontant[9].

Les caractéristiques générales concernant les modifications structurelles qui se produisent dans les verres d'antimoine lors de l'ajout d'un modificateur d'alcali semblent être acceptées sans difficulté[10]. L'ajout d'oxydes d'alcalins à des verres antimoine permet de transformer des unités  $[\text{SbO}_3]$  qui prédominent à de faibles niveaux d'alcalins en unités

tétraédriques de  $[\text{SbO}_4]^{-m}$ , augmentant ainsi la liaison des verres entre eux. Ceci est soutenu par les augmentations de la densité et de la température de transition vitreuse [11,12].

Les verres d'antimoine, en raison de leurs propriétés exceptionnelles et excellentes, ont suscité une grande attention et ont de nombreuses applications dans les industries de l'ingénierie, et de l'électronique. Les verres d'antimoine sont d'excellents hôtes pour que les dopants de terres rares forment des dispositifs à l'état solide et des absorbeurs d'IR [10].

Les propriétés importantes dans les deux cas sont les propriétés vibratoires faibles fréquence associée aux masses lourdes des atomes et à la force de liaison relativement plus élevée entre les atomes. Leurs autres propriétés importantes telles que l'élasticité, la résistance à la traction et la dureté rendent ces verres utiles pour les besoins domestiques, industriels et scientifiques. En outre, l'ajout de modificateurs de réseau tels que des ions alcalins ou alcalino-terreux ainsi que des ions de métaux lourds à des verres d'oxydes améliore la stabilité de ces verres et peut être utilisé pour personnaliser les propriétés en fonction des besoins.

#### **I-4-2 Verres de chalcogénure :**

Les verres chalcogénures sont des verres contenant des éléments du groupe VI (S, Se et Te) combinés avec des éléments du groupe IV (Si et Ge) et du groupe V (P, As, Sb et Bi) qui ne contiennent pas d'oxygène. Ces verres sont largement utilisés dans les applications opto-acoustiques et également utilisés comme modulateurs et défecteurs pour les rayons infrarouges, par exemple les verres Ge-As-Si. Le Se vitreux possède des propriétés photoconductrices et est utilisé dans les photocopieurs.

#### **I-4-3 Verres métalliques :**

Les verres métalliques sont les matériaux du siècle présent, ils peuvent être subdivisés en deux classes, à savoir les alliages métal-métalloïde et métal-métal. Les verres métalliques contenant deux atomes ou plus, tels que PdSi, FeB, NiPb, etc., présentent plusieurs caractéristiques uniques telles que de faibles pertes magnétiques, une magnétostriction nulle, une résistance et une dureté mécaniques élevées, une résistance aux radiations et une résistance élevée à la corrosion chimique. Ces matériaux sont utilisés comme noyaux dans les aimants mobiles, les cartouches d'enregistrement, les têtes amorphes pour le recodage des bandes sonores et informatiques, les transformateurs de puissance haute fréquence, le blindage magnétique, etc.

#### **I-4-4 Verres semi-conducteurs :**

Les verres contenant des ions de métaux de transition sont Les verres contenant des ions de métaux de transition sont semiconductrices [13,14]. Les verres semi-conducteurs sont largement utilisés dans l'industrie pour divers types d'applications et ceux-ci sont largement pris en compte dans la recherche sur les matériaux amorphes au cours des dernières décennies.

#### **I-4-5 Verres aux halogénures :**

$\text{BeF}_2$  est un ancien réseau de verre, qui peut être considéré comme un modèle affaibli de  $\text{SiO}_2$  et sa structure sont basés sur les tétraèdres  $\text{BeF}_4$ . Les verres Fluorozirconates, Fluoroborates et Fluorophosphates sont les meilleurs candidats pour les lasers à haute puissance et les applications de fusion thermo-nucléaire.

#### **I-6 Structure des Verres :**

Plusieurs techniques, tant microscopiques que macroscopiques, ont été mises au point pour étudier la structure et les propriétés des verres. En mesurant la viscosité, la densité et la conductivité électrique du système de verre, on peut avoir un aperçu de la structure du verre. Des études structurales ont été menées par plusieurs chercheurs [6,15–20], utilisant la résonance de spin électronique (ESR), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Raman, IR et la diffraction des rayons X.

##### **I-6-1 Structure des verres d'antimoine :**

Contrairement au verre de silicate dans lequel du silicium est présent sous forme de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ , le verre de antimoine contient un mélange de triangles de  $\text{SbO}_3$  et de tétraèdres de  $\text{SbO}_4$ [10], en fonction de la composition. La forme d'unité tétraédrique 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 [21].

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 ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )[21].il y a deux la forme de polymorphes cristallins de trioxyde d'antimoine : la sénarmontite, la forme cubique à basse température et la valentinite, une structure orthorhombique de chaînes de pyramides trigonales [ $\text{SbO}_3$ ] [20] sont constituées de molécules de  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ .lors du chauffage, la sénarmontite (structure représentée à la Figure I-2

(a) [17] ) subit une transition de phase solide-solide vers la forme valentinite stable à haute température (Figure I-2 (b) [18] ), mais Il a été rapporté que la température de transition pour cet événement avait des valeurs comprises entre 556 et 655°C dans différentes études [22,23]. Pendant que les formes polymorphes de  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (Figure I-2(c)) ou souvent la  $\alpha$ -phase a orthorhombique (cervantite) et la  $\beta$ -phase monoclinique (clinocervantite) à haute température[24]. Le tétroxyde d'antimoine est un mélange de composants d'inter-valences contenant les ions :  $\text{Sb}^{3+}$ , et  $\text{Sb}^{5+}$  dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à 1000°C. [11].

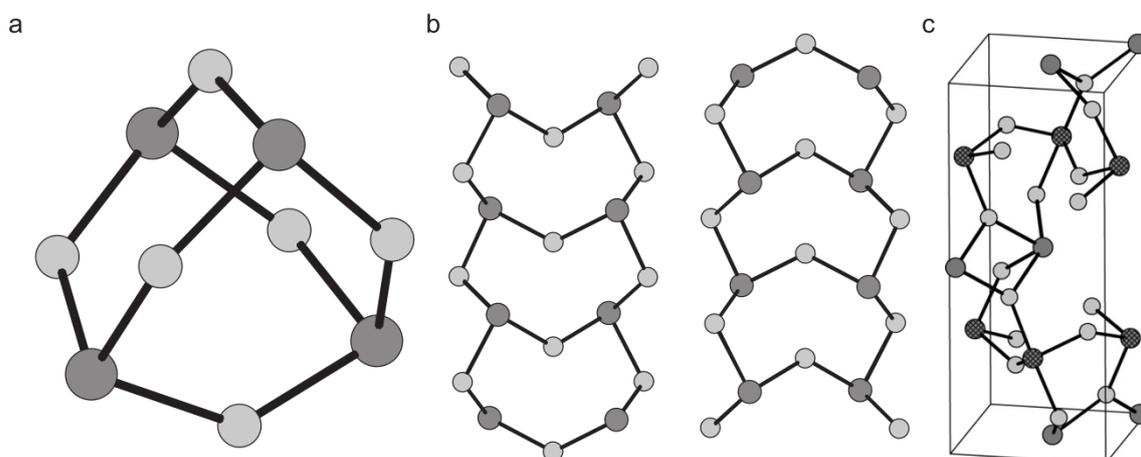


Figure I-2 :Les structures de (a)  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , sénarmonite [17], (b)  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , valentinite [18] et (c)  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , cervantite.les atomes les plus sombres sont de l'antimoine, les hachures distinguant les atomes  $\text{Sb}^{5+}$  de  $\text{Sb}^{3+}$  dans la structure  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

## I-7 La Spectroscopie des ions Terres Rares

Il est indispensable de modéliser et de prévoir le comportement des dispositifs à verres dopés avec des éléments de terres rares pour bien comprendre les propriétés spectroscopiques des ions de terres rares. Ce part examine la physique de la structure atomique fondamentale des ions de terres rares et leur interaction avec des matériaux de base dopés tels que le verre.

La famille des terres rares comprend un groupe de 15 éléments appelés Lanthanides, qui sont les plus stables sous une forme triplement ionisée. Les ions de terres rares ont une structure électrique identique à celle du xénon plus un certain nombre

d'électrons 4f allant de 1 à 14 lorsqu'ils sont à l'état d'ionisation trivalent, c'est-à-dire  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^6$ ,  $3s^2$ ,  $3p^6$ ,  $3d^{10}$ ,  $4s^2$ ,  $4p^6$ ,  $4d^{10}$ ,  $4f^N$ ,  $5s^2$ ,  $5p^6$ ,  $6s^0$ ,  $5d^0$  (Les électrons 6s et 5d sont éliminés pour un état trivalent). Les 4f couche d'électrons restantes ont un rayon plus grand et ont donc un effet de bouclier vis-à-vis de l'environnement extérieur, ce qui entraîne des transitions optiques  $4f \rightarrow 4f$  relativement nettes et insensibles au changement de matériaux hôtes. Les éléments de terres rares présentant un intérêt particulier pour cette thèse sont mis en évidence à la figure I-3.

Le diagramme illustre le tableau périodique des éléments, classés en trois zones principales : METALLS (à gauche), METALLOIDS (au centre) et NONMETALS (à droite). Les terres rares sont indiquées par une flèche et regroupées en deux séries : les lanthanides (La à Lu) et les actinides (Ac). Les éléments Er (68), Tm (69) et Yb (70) sont mis en évidence par une couleur bleue.

Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
Fr	Ra	Ac																					

Figure I-3 : Les ions de terres rares sont visés dans cette thèse.

### I-7-1 Caractéristiques des terres rares :

Les terres rares présentent un certain nombre de caractéristiques dans leur chimie qui les différencient des métaux à blocs D [25–27]. Les terres rares possèdent les particularités suivantes:

- En général, les terres rares sont des métaux blanc-argenté qui se ternissent lorsqu'ils sont exposés à l'air lors de la formation de leurs oxydes.
- Les terres rares sont des métaux relativement mous. Leur dureté augmente légèrement avec le plus grand nombre atomique.
- Le rayon de chaque ion de terre rare trivalent décroît progressivement lorsqu'on se déplace de gauche à droite au cours de la période où son numéro atomique augmente. Ceci est connu sous le nom de «contraction de lanthanide».
- Les terres rares possèdent des points de fusion et d'ébullition élevés et sont également très actifs.
- Réagissent avec de l'eau pour libérer de l'hydrogène ( $H_2$ ), lentement à froid et rapidement en chauffant. Les terres rares se lient généralement à l'eau.
- Leurs composés possèdent généralement une nature ionique.

- g. Les composés de terres rares sont fortement paramagnétiques (sauf  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Lu}^{3+}$ ).
- h. Les moments magnétiques des terres rares et des ions de fer s'opposent.
- i. Les nombres de coordination des terres rares sont élevés (supérieurs à 6; généralement 8 ou 9 ou aussi élevés que 12).
- j. Les orbitales 4f dans l'ion  $\text{RE}^{3+}$  ne participent pas directement à la liaison, en raison de la protection des orbitales 5s et 5p. Leurs propriétés spectroscopiques et magnétiques ne sont donc en grande partie pas affectées par le ligand.

### I-7-2 Propriétés optiques des terres rares :

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

- a. Ils émettent des lignes étroites, presque monochromatiques et ont une longue durée de vie.
- b. La luminescence des ions  $\text{RE}^{3+}$  s'étend dans les gammes spectrales UV, vis et NIR.
- c. Les états électroniques de la configuration au fondamentale  $4f^n$  fournissent une structure de niveau d'énergie optique complexe. il existe donc de nombreux schémas laser possibles à trois et quatre niveaux.
- d. Il existe plusieurs états excitables adaptés au pompage optique. ces états excités se déclinent de manière non radiative en états métastables ayant une efficacité quantique radiative élevée.
- e. La disponibilité de modèles théoriques bien développés pour une analyse précise du niveau d'énergie et des intensités de transition permettant de prédire/comprendre la dynamique de l'état excité.

### I-7-3 Mécanismes d'élargissement du niveau d'énergie :

Pour un seul ion de terre rare isolé, une émission très forte indique que le niveau d'énergie est très mince et étroit. Mais l'ensemble bien défini de niveaux d'énergie ne peut pas être complètement décrit lorsqu'il est dopé dans différents matériaux hôtes. Les niveaux d'énergie sont ensuite élargis grâce à plusieurs mécanismes d'élargissement de l'énergie.

Le premier mécanisme est appelé mécanisme d'élargissement homogène, qui s'applique de la même manière à tous les ions, quel que soit le site situé dans le système. La forme d'élargissement la plus courante et la plus simple est l'élargissement du durée de vie résultant du principe d'incertitude de Heisenberg. Le principe de Heisenberg stipule

que la durée de vie caractéristique d'un manifold d'énergie  $\tau$  et l'énergie de cette variété particulière auront une relation bien connue de  $\Delta E\tau \geq \hbar/2$ . Comme les manifolds d'énergie des ions de terres rares ont une durée de vie typique de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  s, la quantité d'élargissement aura alors un nombre compris entre  $10^{-8}$  et  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ . Tandis qu'une contribution plus importante au mécanisme d'élargissement homogène d'un manifold d'énergie provient en réalité des transitions entre les niveaux de Stark au sein de même manifold d'énergie. La taille des niveaux de Stark déterminera si le transfert d'énergie entre les ions et les matériaux hôtes peut avoir lieu. par exemple, si la séparation d'énergie a une valeur aussi faible que quelques  $100 \text{ cm}^{-1}$ , l'énergie peut alors être transférée dans le mode de vibration du matériau hôte lorsqu'un processus tel que l'absorption ou l'émission se produit.

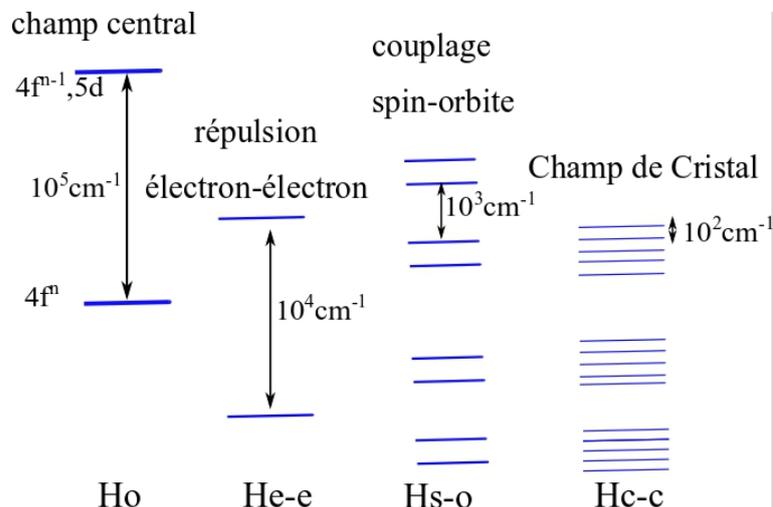


Figure I-4 : Effet d'élargissement lorsque des ions de terres rares sont dopés dans des matériaux hôtes.

L'élargissement inhomogène est dû au fait que différents ions de terres rares contribuent de manière non identique en raison des sites occupés par les ions de terres rares non identiques. Cela pourrait être facilement observé dans les cristaux, en particulier lorsqu'il existe une grande quantité de défauts ou d'imperfections dans la structure cristalline. Mais l'impact est en réalité très faible comparé à celui des matériaux en verre. Dans le verre, l'élargissement non homogène devient le mécanisme d'élargissement le plus dominant. La nature désordonnée de la distribution des verres fournit tous les environnements possibles aux ions de terres rares, chacun avec un ensemble caractéristique de paramètres de champ. Il pourrait être favorisé ou jeté en même temps. En ce qui concerne EDFA (Amplificateur à fibre dopée à l'erbium), une large bande de gain est

privilegiée alors que c'est tout le contraire pour l'effet laser. Les spectres d'absorption et d'émission des ions de terres rares mesurés dans le verre présentent un spectre continu à large bande où la position des différents niveaux de Stark du manifold est masquée par la largeur de raie inhomogène, ce qui montre également des différences considérables par rapport à celle des cristaux.

L'hamiltonien pourrait être écrit pour un ion individuel sous la condition d'une interaction faible des électrons  $4f$  provenant d'autres ions.

$$H(t) = H_0 + H_{\text{électron-électron}} + H_{\text{spin-orbite}} + H_{\text{champcristal}} \quad \text{I-1}$$

Où  $H_0$  est l'hamiltonien d'un ion libre en isolement complet,  $H_{\text{électron-électron}}$  est l'hamiltonien qui décrit l'interaction entre les électrons  $4f$  les uns avec les autres, avec la forme d'interaction de Coulomb une fois que la contribution à symétrie centrale a été supprimée,  $H_{\text{spin-orbite}}$  décrit les interactions entre la rotation du spin et l'élan de la orbite. L'hamiltonien peut également être écrit pour un ion de terre rare[28] :

$$H(t) = H_0 + V_{\text{matériel de base}} + V(t)_{EM} + V(t)_{\text{ion-ion}} \quad \text{I-2}$$

Où  $H_0$  décrit encore l'hamiltonien d'un ion d'isolement complet,  $V_{\text{matériel de base}}$  est l'hamiltonien décrivant l'interaction entre l'environnement du matériau de base et un ion de terre rare,  $V(t)_{EM}$  décrit le comportement correspondant lorsque l'ion interagit avec le champ électromagnétique,  $V(t)_{\text{ion-ion}}$  décrit l'interaction des ions de terres rares eux-mêmes. Les deux premiers termes de l'équation ont des perturbations statiques indépendantes du temps, tandis que les deux derniers dépendent du temps.

#### **I-7-4 Transitions non radiatives :**

Comme prédit par la théorie de Judd-Ofelt, les durées de vie radiatives ainsi que les forces de transition sont indépendantes de la séparation d'énergie entre les états d'absorption et d'émission. Ceci est en contradiction avec les résultats expérimentaux observés au cours des années 1960 selon lesquels la fluorescence de différents matériaux hôtes ne pouvait être détectée qu'avec des séparations d'énergie non inférieures à  $1000\text{cm}^{-1}$ . Ceci a permis de vérifier l'existence d'un autre canal de transfert d'énergie possible appelé déclin non radiative. Les transitions non radiatives se produisent à l'aide de phonons (quanta d'énergie de vibration dans le matériau hôte) pour les processus d'absorption et d'émission alors que les transitions radiatives impliquent l'émission et l'absorption de

photons. Le déclin non radiatif (figure I-5) pourrait se produire efficacement et rapidement lorsque les séparations d'énergie électronique sont suffisamment proches pour être pontées par émission ou absorption de phonons. Les lignes verticales indiquent l'écart d'énergie entre le niveau de Stark le plus bas du  $i^{\text{ème}}$  manifold excité, au plus haut niveau de Stark à partir du prochain plus bas, manifold  $j^{\text{ème}}$ [29].

Les processus non radiatifs pourraient alors être favorisés ou supprimés en choisissant soigneusement le matériel hôte.

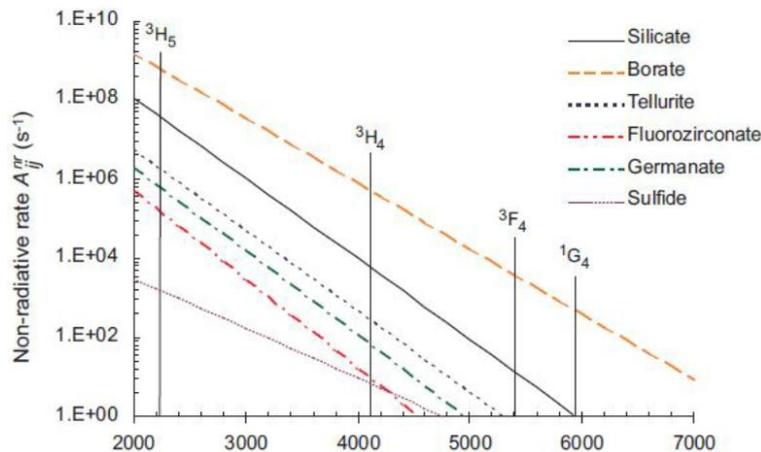


Figure I-5 : Taux de déclin non radiatif en fonction du gap énergétique de divers verres.

### I-7-5 Interactions ion-ion :

Les processus radiatifs et non radiatifs décrits dans la section précédente jusqu'à présent ont uniquement pris en compte la circonstance d'un seul ion de terre rare. Cela fonctionne bien pour une concentration très faible, car les ions sont répartis uniformément dans la matrice de verre. La distance relativement grande empêche l'interaction entre les ions voisins. Cependant, lorsque la concentration en dopant est augmentée, un effet d'appariement ou un effet de regroupement peut se produire pour une concentration très élevée. Le terme  $V(t)_{ion-ion}$  sera alors pris en considération de l'équation dynamique de Schrödinger. Diverses formes d'interactions ion-ion sont discutées dans les sections suivantes.

### I-7-5-1 Relaxation croisée :

L'échange d'énergie peut se produire sous différentes formes au cours du processus d'interaction. dans la plupart des cas, le processus de transfert d'énergie se produit entre une paire d'ions, l'ion situé à l'état excité étant l'ion excité, l'ion «donneur», et celui recevant l'énergie photonique, l'ion «accepteur». La relaxation croisée est un cas très particulier de transfert d'énergie ion-ion puisque l'énergie du donneur excité est transférée à un ion voisin, ce qui favorise l'ion accepteur à un niveau d'énergie supérieur, l'ion donneur étant rétrogradé à un état d'énergie inférieur. Cela se produit avec une probabilité plus élevée si le donateur et l'accepteur ont à peu près le même gap énergétique. Un cas très particulier est que le donneur et l'accepteur ont le même gap énergétique, il est alors qualifié de résonant puisque les écarts d'énergie sont compensés. le processus peut également se produire à l'aide de phonons s'il existe un déséquilibre énergétique entre les gaps d'énergie, ce type de transfert d'énergie est alors appelé assistance à phonon. Il est à noter que le processus de transfert d'énergie est plus rapide si les phonons sont émis qu'absorbés [30].

En fonction de l'application, les effets de la relaxation croisée pourraient être à la fois bénéfiques et néfastes. si les ions doivent être amenés à atteindre un niveau d'énergie supérieur à l'aide d'une relaxation croisée, le processus pourrait être extrêmement favorable. Cependant, si l'on souhaite une inversion de population pour la situation l'effet laser, puis les ions donneurs initialement excités sont désactivés, ce qui entraîne un seuil à effet laser plus élevé et une réduction de l'efficacité de cette opération.

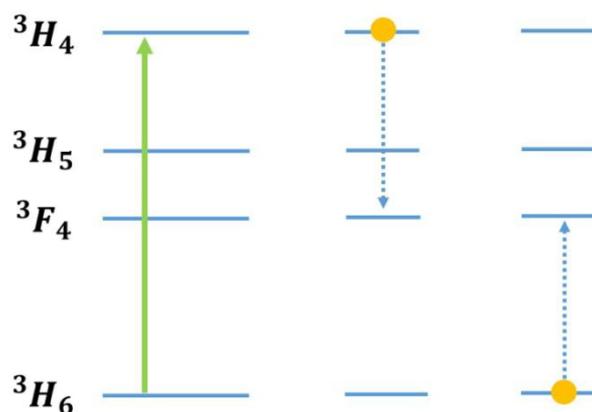


Figure I-6 : Relaxation croisée de  $Tm^{3+}$  entre les variétés  $3H^4$  et  $3H^6$ .

L'un des processus de relaxation croisée les plus connus est celui de  $Tm^{3+}$  entre les variétés  $3H^4$  et  $3H^6$  comme illustré à la figure I-6. L'ion est d'abord excité jusqu'au niveau

d'énergie supérieur  $3H^4$ , puis il interagit avec un ion voisin se localisant à l'état fondamental  $3H^6$ . Le déséquilibre énergétique entre les transitions de  $3H^4 \rightarrow 3F^4$  et  $3H^6 \rightarrow 3F^4$  dans la silice est d'environ  $600 \text{ à } 700 \text{ cm}^{-1}$  et un phonon est nécessaire pour assister le processus de transfert d'énergie. Le processus pourrait être extrêmement utile pour augmenter l'efficacité quantique de la transition laser de  $2 \mu\text{m}$  entre  $3H^6 \rightarrow 3F^4$ [31].

#### **I-7-5-2 Transfert d'énergie up-conversion :**

Un cas particulier de relaxation croisée est appelé transfert d'énergie up-conversion (ETU). Initialement, les ions donneur et accepteur sont pompés vers l'état excité, une partie ou la totalité de son énergie est ensuite transférée vers un ion accepteur situé à proximité à partir de l'ion donneur, incitant l'ion accepteur à atteindre un niveau d'énergie plus élevé. Par exemple, lorsque la fibre dopée à l'erbium pompée à  $980 \text{ nm}$  ou la fibre dopée à l'ytterbium pompée à  $915 \text{ nm}$ , une lumière verte peut être observée. C'est la fluorescence du plus haut niveau d'énergie obtenu par le processus d'upconversion. Le déséquilibre énergétique pourrait également être compensé par des phonons, il devient d'autant plus évident que les effets d'appariement dominant à l'intérieur de la fibre optique.

#### **I-7-5-3 Extinction de fluorescence :**

Extinction de fluorescence est un processus qui pourrait se produire avec l'un des canaux de transfert d'énergie mentionnés ci-dessus. La plupart du temps, il est considéré comme un effet secondaire car il entraîne une réduction de l'excitation. Une fois que l'énergie est transférée de l'ion donneur à l'ion accepteur, ce dernier ne produit pas de fluorescence, l'énergie peut soit être utilisée pour produire une fluorescence à une longueur d'onde différente, soit se relaxe de manière non-radiativement. L'accepteur agit comme un dissipateur d'énergie et est appelé ensuite désactivateur, ce qui entraîne une déduction de l'efficacité quantique et un incrément du seuil d'émission laser. L'effet d'extinction devient plus fort lorsque l'interaction entre les ions est d'autant plus forte que la distance entre les ions voisins devient plus petite. Un fort effet d'extinction se produira dans des conditions de concentration élevée en dopant; on l'appellera alors extinction de concentration.

#### **I-7-6 Mécanismes influant sur la durée de vie :**

La durée de vie mesurée du niveau d'énergie supérieur peut être affectée par de nombreux processus, qu'elle augmente ou diminue. la durée de vie mesurée est le résultat net de tous ces processus de canaux de transfert d'énergie après avoir été invité à l'état

excité. En général, la durée de vie mesurée pourrait être calculée à partir du déclin de la durée de vie et pourrait être calculée à l'aide de l'équation ci-dessous qui comprend les taux radiatifs et non radiatifs :

$$\tau = \frac{1}{A^{rad} + A^{non-rad}} \quad \text{I-2}$$

Où  $\tau$  est le taux de déclin de la durée de vie en fluorescence mesuré. Typiquement, les taux de décroissance radiative se composent de deux parties: l'émission spontanée naturelle et l'auto-absorption. Le déclin non radiatif pourrait se produire en raison des mécanismes susmentionnés dans les sections précédentes. Cependant, le transfert d'énergie résonante et le transfert d'énergie par coopération peuvent se produire dans des circonstances très particulières. Alors que l'effet d'extinction de la concentration assisté par les phonons et d'impuretés est un effet d'extinction universel qui se produit pour tous les ions de terres rares à forte concentration en dopant. Les sections suivantes décrivent plus en détail ces mécanismes.

#### **I-7-6-1 Émission spontanée :**

La probabilité d'émission spontanée  $A^{rad}$  est la propriété du niveau d'énergie excité supérieure elle-même et donne lieu à la durée de vie radiative naturelle. expérimentalement,  $A^{rad}$  pourrait être déterminé en mesurant la durée de vie de la fluorescence lorsque la concentration de dopant va à zéro. alternativement, il peut être calculé à partir du spectre d'absorption et peut être donné par[32]:

$$A^{rad} = \frac{1}{\tau^{rad}} = \frac{8\pi c n^2}{\lambda_p^4 N} \frac{g}{g'} \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad \text{I-3}$$

Où  $c$  : est la vitesse de la lumière,  $n$  : est l'indice de réfraction à la longueur d'onde d'absorption moyenne,  $\lambda_p$  la longueur d'onde d'absorption maximale,  $N$  : est la concentration en dopant,  $g$  et  $g'$  sont les dégénérescences des niveaux d'énergie supérieur et inférieur respectivement et  $\sigma_{abs}$  est le coefficient d'absorption.

#### **I-7-6-2 Auto-absorption :**

L'auto-absorption est aussi appelée auto-piégeage ou piégeage des radiations. Il s'agit d'un processus dans lequel un photon émis par le processus d'émission spontanée est réabsorbé par un ion situé à l'état fondamental au lieu de contribuer à la luminescence. La repopulation de l'état excité entraîne une augmentation de la durée de vie effective. Ce processus peut se produire plusieurs fois avant que le photon ne s'échappe enfin du

matériau. Cet effet ne peut se produire que pour le transfert d'énergie de résonance où il n'y a pas de gap énergétique entre eux. Cela nécessite potentiellement des ions d'absorption du même type que l'ion émetteur, d'où le terme «auto-absorption». Plus le coefficient d'absorption est grand et plus les  $\sigma_{abs}$  sont larges, plus l'auto-absorption a un impact sur la durée de vie mesurée. L'étendue de la région de chevauchement entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission nous donnera une idée de la probabilité d'auto-absorption. L'auto-extinction peut être décrite avec un simple calcul :

$$\omega = \frac{1}{\tau_e} - \frac{1}{\tau_0} \quad \text{I-4}$$

Où  $\tau_e$  est la durée de vie mesurée,  $\tau_0$  est la durée de vie radiative intrinsèque et  $\omega$  est la contribution supplémentaire à la durée de vie par le transfert d'énergie par auto-absorption.  $\omega$  peut ensuite être utilisé pour décrire la contribution à la durée de vie par auto-absorption, et présente une relation linéaire avec la concentration.

### I-7-6-3 l'évanescence du phonon :

Le phonon est le pont entre l'interaction entre le dopant et le matériau hôte. Si le matériau possède énergie de phonon  $\sim 1000\text{cm}^{-1}$  avec les manifolds d'état fondamental et les manifolds d'état excité ont un intervalle d'énergie de  $10200\text{cm}^{-1}$ , cela nécessiterait au moins 10 phonons pour combler le gap énergétique. Il est donc certain de dire que le processus assisté par phonon est négligeable pour permettre une efficacité radiative élevée. Mais pour une émission de  $2\ \mu\text{m}$ , le niveau d'énergie des phonons du matériau hôte doit être suffisamment bas pour permettre le transfert d'énergie radiative.

### I-8 Bref examen des travaux antérieurs :

M.T. Soltani et al. [33] ont rapporté les nouveaux verres antimonates-alcalins, T. Som et K. Basudeb[24] ont rapporté la structure des oxydes d'antimoine, F.S. De Vicente et al.[34] ont rapporté les modifications structurelles photo-induites de verres à base de poly-phosphate d'antimoine, M. Nalin et al.[35] ont rapporté les verres à base d'oxyde d'antimoine, C. Kim et al. [36] ont rapporté la chimie à l'état solide des oxydes d'antimoine vitreux, J. Wood et al. [37] ont rapporté les effets de l'oxyde d'antimoine sur la structure des verres d'alcalino-borosilicate d'alcalino-terreux, T. Som et al.[24] ont rapporté la structure et les propriétés des verres d'antimoine à faible phonon et des nanovitrocéramiques dans le système  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , R. Orman [38] ont rapporté sur la caractérisation de nouveaux verres contenant de l'oxyde d'antimoine (III), T. Som et B.

Karmakar [39] ont rapporté sur les verres en oxyde d'antimoine et leurs nano-composites pour applications optiques, photoniques et nano-photoniques.

B. Tioua et al.[40]ont rapporté nouveau verres d'antimoine dopées à l'erbium pour l'amplification au laser, M Hamzaoui et al.[41]ont rapporté les propriétés optiques des verres à base d'antimoine dopés à l'erbium: matériaux prometteurs pour les amplificateurs visibles et infrarouges, K. Ouannes et al.[42] ont rapporté les propriétés spectroscopiques d'un verre d'oxyde d'antimoine dopé au  $\text{Er}^{3+}$ , Q. Qian et al.[43] ont rapporté les propriétés spectroscopiques des verres d'antimoine-borate dopés au  $\text{Er}^{3+}$ , Q. Qian et al.[44]ont rapporté la stabilité thermique et propriétés spectroscopiques de verres à l'antimoine-borosilicate dopés au  $\text{Er}^{3+}$ , J. Zmojda et al.[45]ont rapporté la propriétés spectroscopiques de verres d'antimoine-phosphate dopés au  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  pour amplificateurs à fibres, [46]ont rapporté nano-argent amélioré l'up-conversion de fluorescence des ions erbium dans  $\text{Er}^{3+}$ : Nano-composites de verre Ag-antimoine, D. Manzani et al.[47]ont rapporté luminescence visible et luminescence proche infrarouge des verres  $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$  codopé  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , Z. Pan et al.[48]ont rapporté l'up-conversion infrarouge à visible dans le verre au germanate de plomb dopé  $\text{Er}^{3+}$ : Effets de la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ , D. Shi et al. [49] ont rapporté amélioration de la luminescence d'up-conversion de  $1,53 \mu\text{m}$  et abaissée dans du verre  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  dopé au  $\text{Er}^{3+}$ , G. Righini et al. [50] ont rapporté le caractérisation de verres de phosphate de sodium-niobium dopés à  $\text{Er}^{3+}$ , K. Linganna et al. [51] ont rapporté les propriétés optiques des verres de fluorophosphate de K-Ca-Al dopés au  $\text{Er}^{3+}$ , A. Reddy et al. [52] ont rapporté la propriétés optiques des verres de phosphate de sodium-aluminium-hautement dopés par  $\text{Er}^{3+}$  pour une émission à large bande de  $1,5 \mu\text{m}$ , C. Santos et al. [53] ont rapporté les propriétés spectroscopiques de verres de phosphate de plomb dopés au  $\text{Er}^{3+}$  pour application photonique, H. Desirena et al.[54] ont rapporté l'effet de la concentration de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  sur les propriétés spectroscopiques des verres de phosphate codopé  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , K.Liu et E. Pun [55] ont rapporté études comparatives des propriétés spectroscopiques dans des verres de phosphate codopé  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , A. Langar et al.[56] ont rapporté les verres de phosphate codopé Er-Yb avec caractéristiques de gain améliorées pour des amplificateurs optiques à large bande efficaces de  $1,55 \mu\text{m}$ .

K. Kumar et al. [57] ont rapporté l'études d'up-conversion sur des verres binaires  $\text{TeO}_2\text{-M}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  et  $\text{K}$ ) dopés  $\text{Er}^{3+}$ , R.Narro-García et al. [58] ont rapporté sur la caractérisation optique et spectroscopique de verres et de fibres de tellurite codopé  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , K. Maheshvaran et al.[59]ont rapporté étude du comportement en luminescence de verres boro-tellurites codopé  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , K. Swapna et al.[60]ont rapporté sur les études

de luminescence dans le visible, l'up-conversion et dans le domaine NIR (1,5  $\mu\text{m}$ ) de verres au Zn /Al/ Bi/ Bo dopé au  $\text{Er}^{3+}$ . D. Wang et al.[61] ont rapporté l'efficacité de la luminescence down et up-conversion dans  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codopé  $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$  pour le photovoltaïque.

### **I-9 Portée de la thèse :**

Les verres alcali-antimoine-tungstate trouvent de nombreuses applications dans le domaine de la photonique, en raison de certaines de ses caractéristiques telles qu'un indice de réfraction élevé, une énergie de phonon faible, une température de transition basse et une excellente transmission infrarouge [10,11].

Il a été rapporté que ces verres sont de bons candidats pour héberger des ions de terres rares en raison de leur environnement à basse énergie de phonons, et de leurs propriétés optiques [10,11], ce qui les aide à trouver des applications d'amplification optique ou comme nouveau hôte laser. Les verres alcali-antimoine-tungstate dopés à l'erbium ont également montré des propriétés physique et optiques appropriées pour les applications photoniques telles que les modulateurs de lumière laser, les limiteurs optiques et sont thermiquement stables pour le fibrage [10,11,21]. La description ci-dessus montre clairement que les verres alcali-antimoine-tungstate sont connus pour être un système amorphe important ayant de nombreuses applications commerciales potentielles. La recherche sur les propriétés physiques et la structure des matériaux amorphes, y compris le verre est encore à comprendre. Aujourd'hui, les recherches sont accélérées pour surmonter les difficultés théoriques considérables liées à la compréhension des propriétés et des structures des solides amorphes. Les avantages seront notamment de fournir les bases fondamentales des nouveaux verres optiques avec de nombreuses nouvelles applications, notamment les verres à base d'antimoine. Nouveaux matériaux pour les commutateurs optiques; génération de seconde harmonique, matériau optique non-linéaire du troisième ordre; les verres à l'up-conversion et les amplificateurs optiques nécessitent une plus grande attention de la part de la recherche, bien qu'il existe de nombreux cas dans lesquels les chercheurs ont étudié et tenté d'identifier d'autres utilisations. Les nouveaux verres en antimoine avec l'oxyde d'alcalin et oxyde intermédiaire en  $\text{WO}_3$  [10,32] sont ceux qui possèdent de nouvelles fonctions et propriétés, telles qu'une meilleure régulation de la lumière, une résistance extraordinaire, ou une excellente durabilité thermique et chimique, bien au-delà des caractéristiques des verres classiques. Ces fonctions et propriétés sont réalisées grâce à de hautes technologies, telles que la purification super haute et le

traitement ultra précis; procédés de production contrôlée, utilisation de nouveaux matériaux comme composites dans le verre, et exploitation complète de diverses caractéristiques spécifiques des verres conventionnels. Les propriétés structurales, thermiques et optiques exposées des verres alcali-antimoine-tungstate peuvent être en compétition avec les verres de fluorures et de chalcogénures, deux nouveaux systèmes de verre prometteurs conçus par Yasui et Utsuno[62]. Les caractérisations structurales dans les verres alcali-antimoine-tungstate sont très essentielles pour interpréter leurs propriétés physiques et chimiques. L'antimoine est moins toxique que les chalcogénures, plus stable thermiquement, ce qui en fait un matériau fibreux parfaitement adapté aux applications non linéaires dans l'infrarouge moyen. Elles présentent un intérêt accru pour la recherche dans des applications comme le laser, l'amplificateur, le capteur, etc. Bas point de fusion et température de transition vitreuse, la préparation du verre alcali-antimoine-tungstate plus facile que d'autres familles de verres. La stabilité des verres d'antimoine se prête à la nécessité de mesures structurales fiables. Afin de sonder la polyvalence des verres d'antimoine dans l'industrie optoélectronique; nous avons synthétisé et entrepris diverses études optiques sur les verres alcali-antimoine-tungstate (SbNaW).

### **I-10 Motivation et Objectif du Travail Actuel :**

Les verres d'oxyde alcalin-antimoine-tungstène sont bien connus en raison de leur transparence dans le proche infrarouge et pour leur densité et leur indice de réfraction relativement supérieurs. compte tenu de ces caractéristiques, ces matériaux devraient être des candidats potentiels comme supports de gain pour les amplificateurs à fibre optique à très large bande, les lasers accordables et les lasers à impulsions ultra-courtes dans les régions de longueur d'onde de télécommunication.

En outre, ces verres ayant une stabilité thermique élevée et une bonne transparence optique sur une large gamme de longueurs d'ondes en particulièrement amplification optique autour  $1.5\mu\text{m}$  . Les verres alcali-antimoine-tungstate offrent un environnement approprié pour accueillir des ions de terres rares intéressants (tels que  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ ) et devraient donner une sortie de luminescence élevée compte tenu des caractéristiques particulières de ces verres. De plus, on peut s'attendre à ce que l'environnement structural et la force du champ local autour des ions de terres rares lorsqu'un sesquioxyde est remplacé par un trioxyde dans la matrice de verre. De telles différences peuvent avoir une forte incidence sur diverses transitions de luminescence d'ions de terres rares.

Dans cette optique, les caractéristiques de fluorescence de deux ions de terres rares intéressants ( $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ ) présentant des rendements de luminescence élevés, en particulier dans les régions proche-infrarouge de ces verres, ont été étudiées. Ainsi, les objectifs clairs de la présente étude sont de préparer, caractériser et étudier les propriétés de fluorescence des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ , la fluorescence d'up-conversion et le transfert d'énergie de  $\text{Yb}^{3+}$  à  $\text{Er}^{3+}$  dans le système de verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ .

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

- a)  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}(x)\text{WO}_3$  pour  $x=0$  à 40% mol .
- b)  $(60-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{WO}_3\text{-}(x)\text{Er}_2\text{O}_3$  pour  $x=0.25$  à 1.25% mol.
- c)  $(60-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{WO}_3\text{-}0.25\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}(x)\text{Yb}_2\text{O}_3$  pour  $x=0$  à 1% mol.

études réalisées dans ces travail effectués par :

1. Études structurales par spectroscopie infrarouge.
2. Études structurales par spectroscopie RAMAN.
3. Absorption optique.
4. Photoluminescence.

**Bibliographie du chapitre I**

- [1] Y.R. Rao, Thèse de Doctorat, Osmania University, 2014.
- [2] R.L. Thomas, Thèse de Doctorat, Cochin University of Science & Technology, India, 2013.
- [3] M.J.. Shlomchik, *J. Non-Cryst. Solids* 84 (1987) 9150–9154.
- [4] A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Springer Science & Business Media, 1989.
- [5] V.M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Book, Journals LWW, 1954.
- [6] D. Turnbull, *J. Contemporary Phys.* 10 (1969) 473–488.
- [7] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc* 54 (1932) 3841.
- [8] J. Biscoe, B.E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.* 21 (1938) 287–293.
- [9] I.O. Isabella, *Fachbereich Phys. Doktor der* (2005) 114.
- [10] M.T.Soltani, Thèse de Doctorat, l'université de Biskra, 2005.
- [11] M. Baazzouzi, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2014.
- [12] K. Ouannes, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2015.
- [13] W.H. Dumbaugh, *J. Physics Chem. Glas.* 27 (1986) 119–123.
- [14] P. Boolchand, *Book, Punit, World scientific*, 2000.
- [15] H.W. Kim, H.G. Na, J. Bae, J.C. Yang, S.S. Kim, H. Cheong, D.Y. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* 15 (2012) K49.
- [16] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11276–11282.
- [17] C. Svensson, *J. Acta. Crystallogr* 31 (1975) 2016–2018.
- [18] S. Christer, *J. Acta Crystallogr.* 30 (1973) 458.
- [19] F. Andresen, J. Leciejewicz, *Le J. Phys.* 25 (1964) 574–578.
- [20] R.G. Orman, D. Holland, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2587–2596.
- [21] M. Hamzaoui, Thèse de Doctorat, Université de Biskara, 2013.
- [22] E.J. Roberts, F. Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 2125–2147.
- [23] N. Cheng, N.I.U. Sitong, G. XU, Barin. *Thermo Chemical data Of pure Substances*, Beijing: Science Press, 2003.
- [24] T. Som, B. Karmakar, *J. Non. Cryst. Solids* 356 (2010) 987–999.
- [25] Z.M. Wang, Y.C. Liu, Y.S. Yin, D.R. Yuan, *J. Cryst. Res. Technol.* 41 (2006) 1142–1147.

- [26] S. Cotton, Book, John Wiley & Sons, 2013.
- [27] G. Blasse, *J. Mater. Chem. Phys.* 31 (1992) 3–6.
- [28] S. Koneru, PhD Thesis, K L University, India, 2014.
- [29] D.A. Simpson, PhD Thesis, Victoria University Australia, 2008.
- [30] V. Pukhkaya, PhD Thesis, 'Ecole Polytechnique ParisTech, 2013.
- [31] X. Zou, H. Toratani, *J. Non. Cryst. Solids* 195 (1996) 113–124.
- [32] J. Wang, Y. Zhou, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, *J. Phys. Condens. Matter* 400 (2007) 224–228.
- [33] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 2307–2312.
- [34] F.S. De Vicente, *J. Non. Cryst. Solids* 330 (2003) 168–173.
- [35] M. Nalin, M. Poulain, M. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, *J. Non. Cryst. Solids* 284 (2001) 110–116.
- [36] C.E. Kim, J.M. Skelton, A. Walsh, A. Soon, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 11349–11356.
- [37] J.G. Wood, S. Prabakar, K.T. Mueller, C.G. Pantano, *J. Non. Cryst. Solids* 349 (2004) 276–284.
- [38] R.G. Orman, PhD Thesis, University of Warwick, 2010.
- [39] T. Som, B. Karmakar, *J. Glas. Sci. Technol. Sect. Glas. Div.* (2013) 40.
- [40] B. Tioua, M. T. Soltani, M. Hamzaoui and M. Baazouzi, *J. Fundam. Appl. Sci.* (2012) 1–10.
- [41] M. Hamzaoui, M.T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z.G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain, J. Zavadil, *J. Phys. Status Solidi Basic Res.* 249 (2012) 2213–2221.
- [42] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, A. Pillonnet, K. Lebbou, K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, *J. Alloys Compd.* (2014).
- [43] Q. Qian, Q.Y. Zhang, H.F. Jiang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, *J. Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 2220–2225.
- [44] Q. Qian, C. Zhao, G.F. Yang, Z.M. Yang, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71 (2008) 280–285.
- [45] J. Zmojda, D. Dorosz, M. Kochanowicz, J. Dorosz, *Photonics Lett. Pol.* 2 (2010) 76–78.
- [46] T. Som, B. Karmakar, *J. Appl. Phys.* 105 (2009).
- [47] D. Manzani, M. Montesso, C.F. Mathias, K.V. Krishanaiah, S.J.L. Ribeiro, M. Nalin, *J. Opt. Mater. Elsevier* 57 (2016) 71–78.

- [48] Z. Pan, S.H. Morgan, A. Loper, V. King, B.H. Long, W.E. Collins, Z. Pan, S.H. Morgan, A. Loper, V. King, B.H. Long, W.E. Collins, *J. Appl. Phys.* 4688 (1995).
- [49] D.M. Shi, Y.G. Zhao, X.F. Wang, *J. Phys. B Condens. Matter* 406 (2011) 2588–2593.
- [50] G.C. Righini, S. Pelli, M. Fossi, M. Brenci, A.A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Int. Soc. Opt. Photonics* 4282 (2001) 210.
- [51] K. Linganna, K. Suresh, S. Ju, W.T. Han, C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, *J. Opt. Mater. Express* 5 (2016) 16.
- [52] A.A. Reddy, S.S. Babu, K. Pradeesh, C.J. Otton, G. Vijaya Prakash, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4047–4052.
- [53] C.C. Santos, I. Guedes, C.K. Loong, L.A. Boatner, A.L. Moura, M.T. De Araujo, C. Jacinto, M. V.D. Vermelho, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010).
- [54] H. Desirena, E. De La Rosa, L.A. Díaz-Torres, G.A. Kumar, *J. Opt. Mater.* 28 (2006) 560–568.
- [55] K. Liu, E.Y.B. Pun, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 340–346.
- [56] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M.F.-J. of Luminescence, U. 2014, *J. Lumin. Elsevier* 148 (2014) 249–255.
- [57] K. Kumar, S.B. Rai, D.K. Rai, *J. Solid State Commun.* 139 (2006) 363–369.
- [58] R. Narro-garcía, H. Desirena, E.F. Chillce, L.C. Barbosa, E. Rodriguez, E. De Rosa, *J. Opt. Commun.* 317 (2014) 93–101.
- [59] K.M. K. Maheshvaran, S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, *J. Mol. Struct.* (2014) 32.
- [60] K. Swapna, S. Mahamuda, M. Venkateswarlu, A. Srinivasa Rao, M. Jayasimhadri, S. Shakya, G.V. Prakash, *J. Lumin.* 163 (2015) 55–63.
- [61] D. Wang, J. Zhang, Y. Wang, *J. ACS Appl. Energy Mater.* (2018) 1–24.
- [62] I. Yasui, F. Utsuno, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 72 (1993) 65–66.

---

Chapitre II

*Synthèse des Verres et  
techniques expérimentales  
de caractérisation*

---

## II-1.Introduction

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

## II-2 Préparation du verre :

### II-2-1 Techniques de préparation :

Il existe au moins une douzaine de techniques différentes qui peuvent être utilisées pour préparer les matériaux à l'état amorphe. Parmi ceux-ci, les éléments suivants sont couramment utilisés sous une forme ou une autre pour produire la plupart des matériaux non cristallins (amorphes) d'intérêt commercial ou académique. Selon Raja Rao [1], les techniques sont :

- |                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| i. Trempe à l'état fondu           | vi. Méthode de Sol-gel             |
| ii. Évaporation thermique          | vii. Trempe brusque                |
| iii. Pulvérisation                 | viii. Réaction d'amorphisation     |
| iv. Dépôt chimique en phase vapeur | ix. Amorphisation par cisaillement |
| v. Réaction chimique               |                                    |

Parmi toutes les techniques, la technique bien établie et polyvalente de production d'un verre est la technique de trempe à l'état fondu. Dans ce procédé, on obtient un solide amorphe par le durcissement en continu de la masse fondue.

### II-2-2 Composition du verre :

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

- $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-(x)\text{WO}_3$  pour  $x=0$  à 40% mol .
- $(60-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3-(x)\text{Er}_2\text{O}_3$  pour  $x=0.25$  à 1.25% mol.
- $(60-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3-0.25\text{Er}_2\text{O}_3-(x)\text{Yb}_2\text{O}_3$  pour  $x=0$  à 1% mol .

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

Tableau II-1 : Composition chimique du verres et Acronyme

E.No.	Composition chimique du verres	Acronyme
1	79.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-0WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SN0WE
2	69.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-10WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SN10WE
3	59.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SN20WE
4	49.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-30WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SN30WE
5	39.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-40WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SN40WE
6	59.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNW0.25E
7	59.5Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.5Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNW0.5E
8	59.25Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.75Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNW0.75E
9	59Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -1 Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNW1E
10	58.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -1.25 Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNW1.25E
11	59.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNWE0Y
12	59.5Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.25Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNWE0.25Y
13	59.25Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNWE0.5Y
14	59Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.75Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNWE0.75Y
15	58.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SNWE1Y

### II-2-3 Produits de départ

Les oxydes utilisés dans la synthèse des verres étudiés ont une pureté minimale de 99% et ils proviennent de chez Acros, Merk ou Fluka et les terres rares sont de pureté 99,99%. Ils ont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Masse molaire et température de fusion des produits de départ.

Produit	Formule	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)
Trioxyle d'antimoine	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291.4	656
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.97	851
Trioxyle de tungstène	WO <sub>3</sub>	231.85	1473
Oxyde d'erbium	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	382.56	2 344
Oxyde d'ytterbium	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	394.08	2 355

#### II-2-4 Choix du creuset

Le choix du creuset dépend de plusieurs paramètres et particulièrement de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion. La synthèse des verres est effectuée dans plusieurs types de creuset notamment :

- ✓ Creuset en sodocalcique : La température de ramollissement de ce creuset est voisine de 800°C.
- ✓ Tubes de silice : peuvent résister à température de fusion supérieure à 1200°C
- ✓ Tubes de carbone vitreux : synthèse des verres pour des mesures optiques.
- ✓ Tubes en alumine : peuvent résister à des températures de fusion supérieures à 1400°C

Les verres d'oxyde d'antimoine peuvent être préparés dans les tubes de verres sodocalciques, mais pour des taux d'oxyde de tungstène élevé (possédant une température de fusion plus haute), ces creusets ne peuvent plus résister et se fondent avant même que le mélange de poudre atteigne sa fusion. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des creusets en silice.

#### II-2-5. Synthèse (Technique de trempe à l'état fondu) :

Les verres utilisés dans la présente étude ont été préparés en utilisant la technique de trempe à l'état fondu. La figure II-1 représente les différentes étapes de la préparation des verres. L'oxyde d'antimoine et les oxydes sont pesés selon les compositions choisies et mélangés dans des creusets de verre en silice. Un mélange de 10 g est effectué dans la plupart des synthèses des verres. L'erreur commise sur les pesées étant 1 mg. L'oxyde de sodium ajoutés sont sous forme de carbonate qui donne lieu à des composés oxydes par libération de monoxyde de carbone lors de la fusion du verre. Le creuset est porté à une hauteur à proximité d'une flamme d'un bec benzène à une température voisinant 1000°C (mesurée par thermocouple). Lors de la synthèse, le dégagement de CO<sub>2</sub> est parfois brusque lorsque le mélange contient de fortes proportions de composés carbonatés ce qui oblige à manier avec précaution. Le temps de chauffe de dix (10) minutes est compté dès que la fusion du creuset est visible, cela permet l'homogénéisation du fondu et la disparition des bulles d'air visibles (causées certainement par le dégagement du CO<sub>2</sub>).

Des disques en laiton circulaires de 2 mm d'épaisseur et présentant un trou de 1.5 cm de diamètre au centre ont été utilisés pour obtenir des échantillons de verre de forme

uniforme. La masse fondue est coulé sur un disque en laiton préalablement chauffée à température voisinant la température ( $T_g - 10^\circ\text{C}$ ) se solidifie rapidement pour former un disque circulaire d'échantillon de verre transparent. Les échantillons se sont avérés non hygroscopiques. Depuis, le refroidissement de la masse fondue homogène était rapide, des contraintes internes peuvent se développer pendant la solidification de la phase liquide en phase vitreuse.

Afin d'éviter ces contraintes mécaniques internes, les échantillons de verre préparés ont été recuits à environ  $300^\circ\text{C}$  pendant environ quatre heures et ont été refroidis progressivement à la température ambiante. Après le recuit, les deux surfaces des échantillons ont d'abord été polies avec une fine poudre de carbure de silicium, puis avec un papier émeri fin. des échantillons de verre d'une épaisseur d'environ 2 mm avec des surfaces planes parallèles ont ainsi été obtenus, comme illustré à la Figure (II-2).

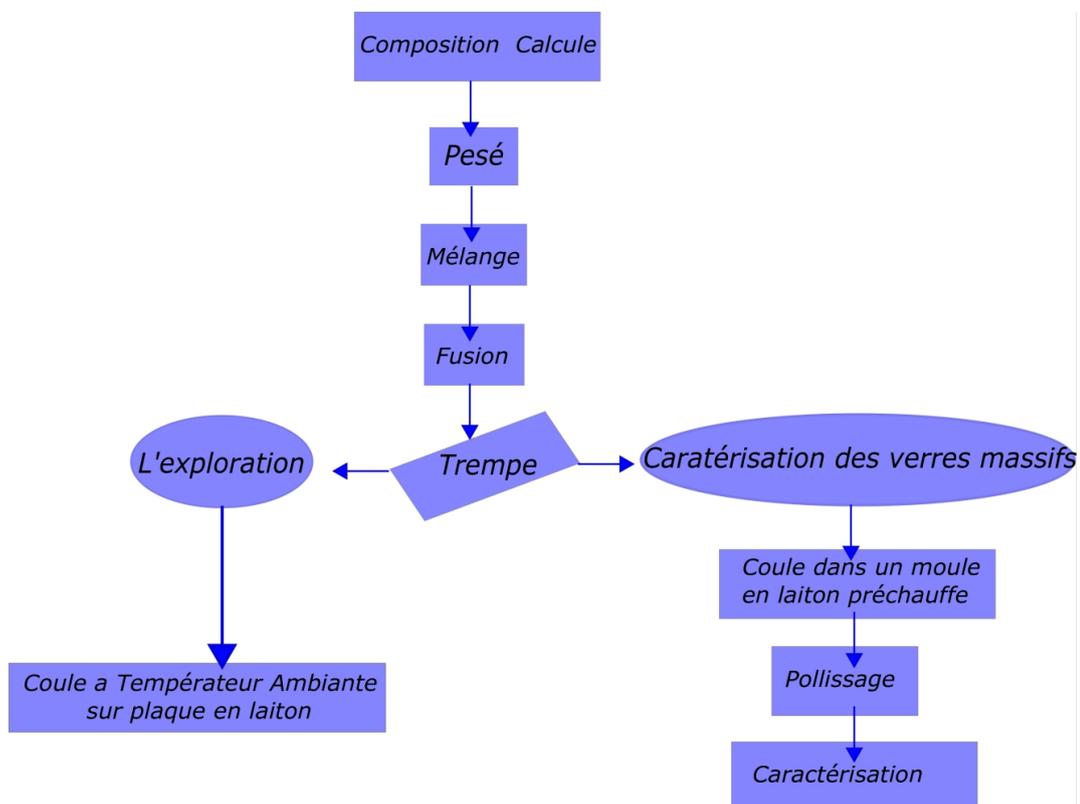


Figure II.1 : Les différentes étapes de la préparation des verres

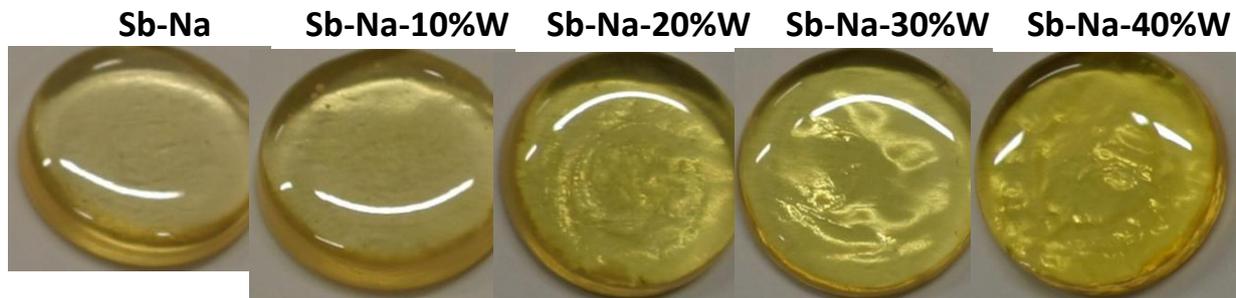


Figure II-2 : Photos des verres  $SN(x)WE$

### II-3 Techniques expérimentales

Dans cette section, nous allons toucher aux différents dispositifs expérimentaux nécessaires pour la caractérisation structurale diffraction RX, et spectroscopique (diffusion Raman, spectroscopie d'absorption et d'émission, de l'ion  $Er^{3+}$  dans les diverses matrices. Différents paramètres physiques tels que la densité, la concentration en ions dopants et le volume molaire ont été calculés sur la base des équations suivantes [1,3–5].

#### II-3-1 Paramètres physiques

##### II-3-1-1 Masse volumique :

La densité d'un verre ou masse volumique représente la masse par unité de volume de ce verre exprimée en  $g/cm^3$ . La densité des verres a été obtenue à partir du principe d'Archimède « Tout volume immergé dans un liquide subit une poussée verticale ascendante égale au poids du volume d'eau déplacé » en utilisant l'eau distillée en tant que flottant. la détermination de la densité est réalisée par pesée de l'échantillon dans l'air puis dans l'eau distillée. La densité est obtenue grâce à la formule suivante :

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

Avec  $m_{air}$  = masse de l'échantillon dans l'air

$m_{eau}$  = masse de l'échantillon dans l'eau

$\rho_{eau}$  = densité de l'eau distillée L'incertitude faite lors de ces mesures est estimée à  $\pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ . La balance utilisée pour ces mesures est une Mettler Toledo XS64, permettant de mesurer les masses volumiques à  $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$

### **II-3-1-2 Concentration en ions dopants :**

$$N[\text{ions/cm}^3] = (x) \times \frac{N_A M(\text{mol \%}) \rho}{\bar{M}} \quad \text{II-2}$$

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

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

$N_A$  : Le nombre d'Avogadro.

$\bar{M}$  : La masse molaire du verre.

$\rho$  : La densité du verre.

### **II-3-1-3 Volume molaire :**

Le volume molaire ( $V_M$ ) des échantillons de verre a été calculé en utilisant la masse molaire du verre (M) et la masse volumique du verre ( $\rho$ ) avec la relation suivante :

$$V_M[\text{cm}^3/\text{mol}] = \frac{M}{\rho} \quad \text{II-3}$$

M : masse molaire du verre.

$\rho$  : masse volumique du verre.

### **II-3-2 Mesure de l'indice de réfraction**

L'indice de réfraction est une mesure de la distorsion des nuages d'électrons atomiques par le champ électromagnétique d'un faisceau de lumière incidente externe. L'indice de réfraction pour un milieu transparent particulier est le rapport de la vitesse de la lumière dans un média par rapport à un autre, mathématiquement exprimée comme [6] :

$$n_i = v_1/v_2$$

où  $n_i$  est l'indice de réfraction à une longueur d'onde spécifique i et la vitesse de la lumière dans chaque média est  $v_1$  et  $v_2$ . Pour l'analyse du verre,  $v_1$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu, c'est à dire à la polarisabilité des atomes qui le composent. Les atomes fortement polarisables tels que, par

exemple les métaux lourds (Plomb etc...), tendent donc à augmenter cet indice de réfraction.

L'appareillage de mesure d'indice de réfraction est un Métricon 2010M qui nous offre plusieurs possibilités de mesure[7] : indice des films minces, mesure d'indice pour les échantillons épais et même évaluation de l'anisotropie d'indice. Comme le montre la figure II-3, l'échantillon est en contact avec la base d'un prisme par pression appliquée à travers une tête d'accouplement à commande pneumatique. Lorsque l'échantillon et le prisme sont tournés par rapport au faisceau laser statique, la lumière heurte le prisme et sera généralement totalement réfléctée sur le photo-détecteur jusqu'à ce que l'angle d'incidence devienne inférieur à l'angle critique ( $\theta_c$ ), à quel point l'intensité de la lumière atteignant le détecteur tombe brusquement. L'indice du prisme étant connu, l'indice du échantillon en verre peut alors être déterminé par l'équation[8]:

$$\theta_c = \arcsin(n/n_p) \text{II.4}$$

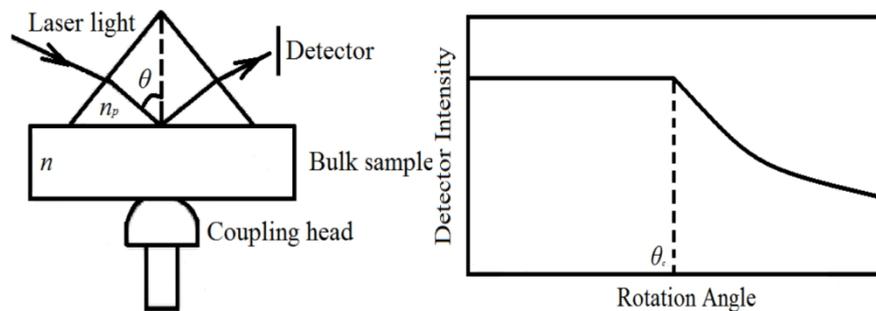


Figure II-3. Principe de mesure de l'indice de réfraction.

### II-3-3 Techniques de caractérisation structurelle :

La spectroscopie à infrarouge de transformée de Fourier et spectroscopie de Raman sont les techniques d'investigation structurelle utilisées dans cette thèse pour des échantillons de verre de antimonio-tungastate.

#### II-3-3-1 spectroscopie à l'infrarouge de transformation de Fourier :

La spectroscopie à infrarouge de transformée de Fourier est l'un des outils les plus efficaces pour résoudre la structure des arrangements locaux dans les verres, avec la spectroscopie Raman[9]. Ces techniques non destructives fournissent des informations détaillées sur la structure et les propriétés vibratoires des verres. L'interprétation quantitative des bandes d'absorption du spectre IR en fonction de la valeur de la constante

de la force d'élongation et de masse réduite du cation-anion vibrant a été discuté. L'interprétation des courbes d'absorption IR montre que l'indice de coordination détermine la nature du spectre.

Les spectres FTIR d'échantillons de verre ont été enregistrés sur un spectromètre IR BRUKER TENSOR 37. La photographie de l'instrument est illustrée à la figure II.4. Pour obtenir les spectres, un rapport de 1 :100 de l'échantillon et du bromure de potassium (KBr) a été utilisé. Le KBr a été utilisé pour augmenter la résolution des spectres obtenus. Le fond utilisant un échantillon de contrôle de KBr a toujours été pris avant chaque mesure. l'accessoire de réflectance diffuse a été utilisé pour obtenir un spectre de 4000 à 400 nm. La résolution était de  $4\text{ cm}^{-1}$  et le nombre de balayages était de 100 par minute.



Figure II-4: spectromètre IR BRUKER TENSOR 37

En spectroscopie IR, le rayonnement IR passe à travers un échantillon. Une partie du rayonnement IR est absorbée par l'échantillon et une partie est transmise. Le spectre résultant représente l'absorption et la transmission moléculaires, créant une empreinte moléculaire de l'échantillon. Il n'y a pas deux structures moléculaires uniques qui produisent le même spectre IR. Cela rend la spectroscopie IR utile pour plusieurs types d'analyse.

L'IR est généralement divisé en trois régions: la région proche IR, la région IR moyenne et la région IR lointaine. Bien que des techniques légèrement différentes soient suivies pour les différentes régions, les composants de base d'un spectrophotomètre IR sont les mêmes. Les composants essentiels sont les suivants: (i) source de rayonnement, (ii) élément optique, (iii) monochromateur, (iv) détecteur avec amplificateur et (v) enregistreur. Le schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau IR est représenté sur la figure II-5

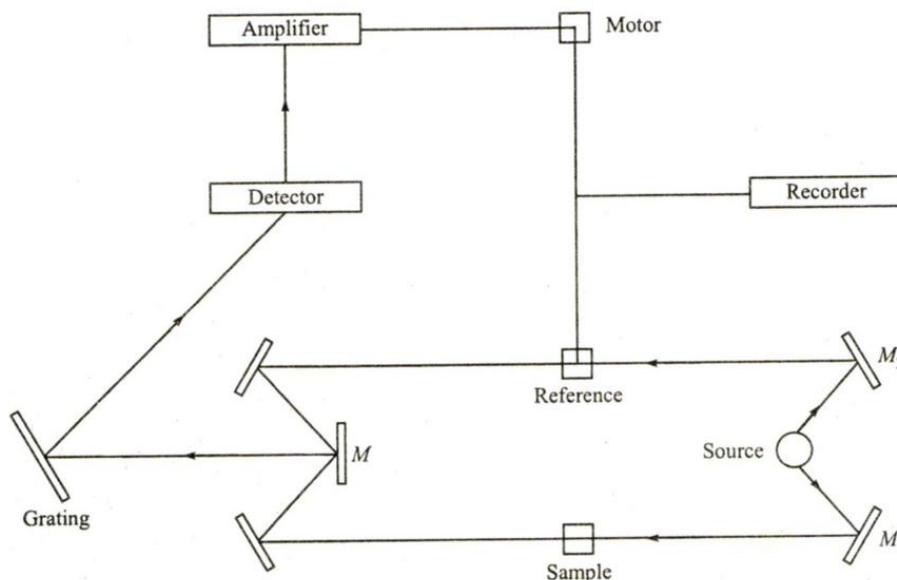


Figure II-5 : Schéma de principe du spectromètre FTIR.

Dans un instrument à double faisceau, le faisceau est divisé en deux parties; l'un est dirigé à travers la cellule d'échantillon et l'autre à travers la cellule de référence. Les deux faisceaux sont ensuite comparés de manière continue ou alternativement plusieurs fois par seconde. Ainsi, dans un instrument à double faisceau, les fluctuations de l'intensité de la source, de la réponse du détecteur et du gain de l'amplificateur sont compensées par l'observation des rapports signal entre échantillon et référence.

**Source de rayonnement:** La source idéale est un radiateur à corps noir. Comme il est difficile d'avoir un radiateur à corps noir parfait, on utilise une source qui en sera proche. Les sources les plus couramment utilisées sont le filament global et la Nernst Glow.

Le Nernst Glow consiste en un fuseau d'oxyde de terres rares (thorium, césium ou zirconium) d'environ 2.5 cm de long et 0.25 cm de diamètre, avec un pic de corps noir aux alentours de  $1.4 \mu\text{m}$  ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) à  $1600\text{-}1700^\circ \text{C}$ . Il a une très bonne émissivité dans les longueurs d'onde les plus courtes. Le source de filament global dont le pic de corps noir se situe entre  $1.8$  et  $2.0 \mu\text{m}$  ( $5500\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$ ) à  $1200^\circ \text{C}$ . Il est plus utile dans les longueurs d'onde plus longues.

**élément optique :** élément optique comprend la source, les miroirs M1 et M2 et un miroir/hacheur rotatif M. M1 et M2 divisent le rayonnement source en deux faisceaux équivalents, l'un traversant l'échantillon et l'autre passant par un trajet équivalent, appelé faisceau de référence. Les deux faisceaux se rencontrent au niveau du miroir/hacheur de secteur rotatif. Le miroir rotatif laisse alternativement passer l'échantillon à travers les

espaces ou réfléchir le faisceau de référence avec une période prédéterminée sur la fente du monochromateur. En conséquence, le détecteur reçoit alternativement le faisceau d'échantillon et le faisceau de référence.

**Monochromateur:** C'est la partie la plus importante du spectromètre car il divise le rayonnement polychromatique en longueurs d'onde qui le composent. Ceci est réalisé en utilisant des prismes et des grilles ou les deux. Les grillages donnent un meilleur pouvoir de résolution. Le prisme ou le réseau est rotatif mécaniquement pour obtenir la fréquence requise. La résolution dépend également de la largeur de la fente et de la qualité des miroirs.

**Détecteur:** Les détecteurs infrarouges mesurent l'énergie rayonnante par son effet de chauffage. Les thermopiles, les bolomètres et les cellules de Golay sont utilisés comme détecteurs. Dans la cellule de Golay, le rayonnement tombe sur une très petite cellule contenant de l'air et les changements de température sont mesurés entre les variations de pression à l'intérieur de la cellule. Une autre méthode très efficace est celle basée sur la photoconductivité. On laisse le rayonnement tomber sur le matériau photoconducteur et la conductivité du matériau est mesurée en continu par un réseau en pont. Le détecteur ne montre aucun signal lorsque l'énergie transmise par référence et les échantillons de cellules sont égaux. Si l'échantillon absorbe le rayonnement, il y aura une inégalité entre les deux faisceaux et un signal sera produit. Le signal est ensuite envoyé à un amplificateur à gain élevé qui amplifie le signal de faible intensité jusqu'à un niveau utilisable avec un minimum de bruit thermique et électrique.

**L'enregistreur :** Le signal amplifié est utilisé pour déplacer un atténuateur (peigne) qui atténue le rayonnement sortant du faisceau de référence jusqu'à ce que le bilan énergétique soit rétabli. Ceci est réalisé par un moteur qui entraîne le peigne dans le faisceau de référence lorsqu'une bande absorbante est rencontrée et hors du faisceau lorsque la bande est dépassée. Le stylo enregistreur est également couplé à ce moteur afin que le mouvement du peigne soit suivi exactement par le stylo.

### **II-3-3-2 Spectroscopie Raman :**

La spectroscopie Raman a été largement utilisée pour étudier la structure du verre. Il fournit des informations sur la structure amorphe en sondant les excitations se produisant dans l'échantillon, qui correspondent à des vibrations impliquant l'environnement structural d'un atome ou d'une unité donnée, lors de la stimulation par rayonnement électromagnétique. Une source de lumière laser unique, généralement avec une longueur

d'onde de lumière visible, par ex.  $\sim 488\text{nm}$  ou proche infrarouge, par ex.  $\sim 633\text{ nm}$ , est utilisé pour exciter les phonons de l'échantillon, ce qui donne un composant dispersé inélastique, qui contient les informations structurales. La fréquence de la lumière diffusée sera décalée à la fois positivement et négativement dans une mesure associée à la fréquence vibratoire du phonon. En pratique, un détecteur de diffusion Raman se trouve à  $90^\circ$  du faisceau incident, afin d'éviter les composantes de diffusion élastiques contenant des informations de diffusion Rayleigh, apparaissant à proximité du pic Raman.

Les spectres Raman ont été mesurés à l'aide d'une spectroscopie Raman modèle Renishaw, UK (figure II-6) équipé d'une caméra CCD « dispositif à couplage de charge » et d'une source laser He-Ne ( $633\text{ nm}$ ) avec une puissance nominale de  $15\text{mW}$  ou Argon ( $488\text{ nm}$ ) à  $20\text{mW}$ . Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope. La tâche de focalisation a un diamètre de  $1\mu\text{m}$  pour un grandissement de 100 et une longueur d'onde source de  $633\mu\text{m}$ .



Figure II-6. Dispositif expérimental du spectromètre Renishaw

La figure II-7 montre la configuration, qui intègre un filtre coupe-bande qui réfléchit le faisceau laser entrant dans le microscope et filtre la lumière à  $633\text{ nm}$  à mesure que la lumière diffusée passe au CCD. Le faisceau est concentré sur l'échantillon et la lumière rétrodiffusée à  $180^\circ$  est collectée par lentille de focalisation et passe à travers le filtre coupe-bande pour être dispersée par un grille sur le CCD. La grille tourne pour permettre la mesure d'une gamme de longueurs d'onde, à La résolution spectrale est d'environ  $1.1\text{cm}^{-1}$  en utilisant un grille à  $1800\text{ traits/mm}$  (un autre grille de  $600\text{ traits/mm}$  est également disponible).

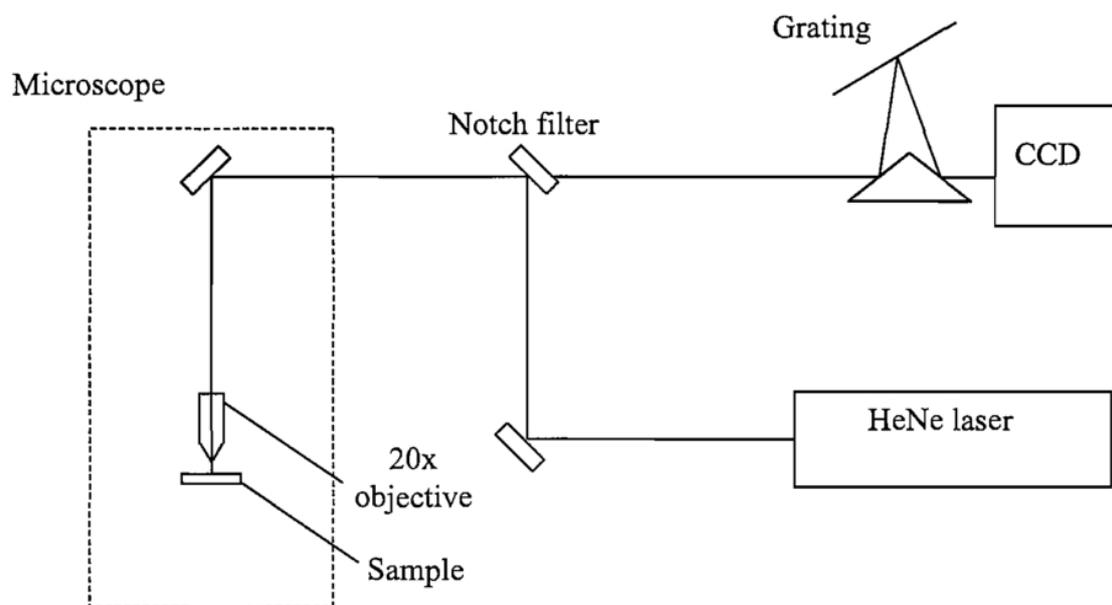


Figure II-7 : Représentation schématique de la configuration de mesure Raman

Alors que les modes vibratoires des cristaux conduisent à des pics pointus dans les spectres Raman, l'absence d'ordre à longue portée dans les verres conduit à des pics Raman élargis. Cela pose un problème dans la définition de l'énergie maximale du phonon. Étant donné que ce sont les phonons de plus haute énergie qui contribuent le plus aux déclinés de multiphonons dans des matériaux dopés aux terres rares, il semblerait approprié de définir l'énergie maximale des phonons comme étant le point où le Raman a diminué à  $1/e$  de son intensité maximale. Cependant, les rapports dans la littérature considèrent généralement que l'énergie maximale des phonons est la valeur maximale du décalage Raman; c'est donc la convention utilisée ici.

### II-3-4 Techniques de caractérisation optique :

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

#### II-3-4-1 Montage expérimental pour les mesures d'absorption UV-VIS-NIR :

Le spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 5000 (Agilent) voire figure II-8 a été utilisé pour la mesure d'absorption, de transmission et de réflectance des échantillons. Le spectromètre est constitué du système optique: monochromateur UV/VIS région 1200

lignes/mm grille plane flambé en 250 nm, Région de NIR: 300 lignes/nm grille plane flambé en 1192 nm, Type double faisceau Czerny –Turner Résolution: 0.1 nm (Région UV / VIS) 0.5 nm (région NIR). Source de lumière: lampe à arc du deutérium de 30 mW dans la région de 175 nm à 350 nm, lampe à d'halogène de tungstène 20 W dans la région de 350 à 3300 nm, domaine de longueur d'onde: de 175-3300nm [10]. Le faisceau de la source de lumière est convergé et entre dans le monochromateur. Il est dispersé par la grille dans le monochromateur et la lumière passe à travers la fente de sortie. Cette lumière est divisée en deux trajets de lumière par un miroir sectoriel, l'un incident sur l'échantillon à mesurer et l'autre sur l'échantillon de référence, tel qu'un solvant. La lumière qui a traversé l'échantillon ou l'échantillon de référence est incidente sur le tube photomultiplicateur et la cellule photoconductrice PbS, qui sont les détecteurs. Dans la mesure de la réflectance, la configuration doit être modifiée. L'attachement de réflexion unique du modèle DRA-900 [11] est conçu pour mesurer la réflectance relative de l'échantillon en utilisant la lumière réfléchi vers l'avant du miroir plan déposé en aluminium comme référence. Il permet la mesure de la réflexion de métal déposé film, placage de métal, ...etc. La gamme de longueur d'onde est de 175 à 3300 nm avec un diamètre de port de faisceau de 7 mm et un angle d'incidence approximativement 5°[10].



Figure II-8 : Spectrophotomètre UV-Vis-NIRCary 5000 (Agilent)

Pour chaque longueur d'onde de la lumière traversant le spectromètre, l'intensité de la lumière traversant la cellule de référence est mesurée ( $I_0$ ). L'intensité de la lumière traversant la cellule échantillon est également mesurée pour cette longueur d'onde ( $I$ ). Si  $I$  est inférieur à  $I_0$ , il est évident que l'échantillon a absorbé une partie de la lumière. Pour des raisons liées à la forme de la loi de Beer-Lambert[12], la relation entre  $A$  (l'absorbance) et les deux intensités est donnée par:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{II-5}$$

L'intensité lumineuse absorbée dépend du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de matériau traversé  $dl$  :

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_{abs} \times dl \Rightarrow \text{d'où } I = I_0 \times \exp(-\alpha_{abs} \cdot dl) \quad \text{II.6}$$

Où  $I$  : intensité transmise,  $I_0$  : intensité incidente,  $\alpha_{abs}$  : coefficient d'absorption linéaire

Et  $l$  : épaisseur du matériau en cm.

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

$$\alpha_{abs}(\lambda) = A(\lambda)/l \quad \text{II-7}$$

On peut déduire la section efficace d'absorption en fonction la coefficient d'absorption par l'expression suivant[13]:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha_{abs}}{N} = \frac{2.3026 \log(I_0/I)}{NI} \quad \text{II.8}$$

Où  $\alpha_{abs}$  : coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$

$N$  : concentration en atomes actif responsables de l'absorption.

Généralement, le bord ou limite d'absorption de ces verres est déterminé par la force de liaison de l'oxygène dans le réseau de formation de verre. toute modification de la liaison oxygène dans le réseau vitreux, par exemple, modifie la formation d'oxygène non pontant, modifiant ainsi le bord d'absorption caractéristique. Pour les verres et les matériaux amorphes,  $\alpha$  est donné par la relation de Tauc[14]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{B(h\nu - E_{opt})^k}{h\nu} \quad \text{II.9}$$

où  $B$  est une constante et  $n$  un index prenant les valeurs de 2, 3, 1/2 et 1/3 correspondant aux transitions optiques indirectes autorisées, indirectes interdites, directes autorisées et directement interdites.

- La relation de conversion de longueur d'onde (exprimée en nm) vers énergie (exprimée en eV) est :  $E(\text{eV}) = 1241.25/\lambda(\text{nm})$ .

### II-3-4-2 Montage expérimental pour les mesures de fluorescence :

Dans la présente étude, les mesures de fluorescence étaient enregistrées sur un spectrofluoromètre à haute résolution Jobin Yvon Fluorolog-FL3-11 de Horiba Yvon, avec une lampe Xe à onde continue de 450 W comme source d'excitation [15]. La photographie de spectrofluorimètre ainsi que sa disposition optique est représentée sur la figure II-9 et figure II-10 respectivement. Le JY Fluorolog-FL3-11 offre des performances optimales pour les échantillons hautement dispersés tels que les protéines, les membranes et les échantillons solides. Les deux rayonnements d'excitation et le rayonnement émis peuvent être balayés.

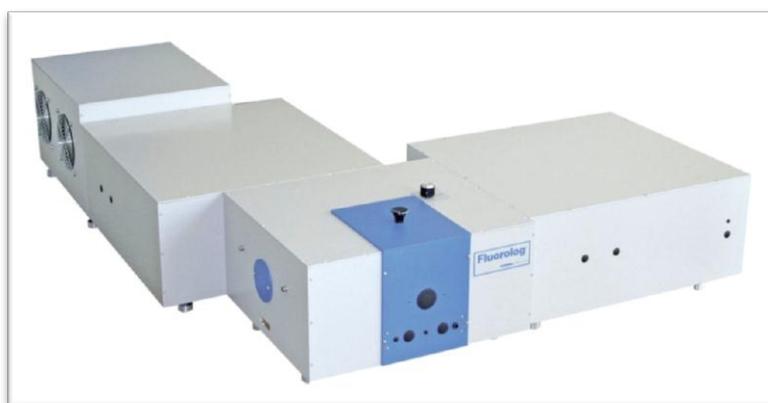


Figure II-9 : Photo du spectrofluorimètre Jobin Yvon Fluorolog-FL3-11.

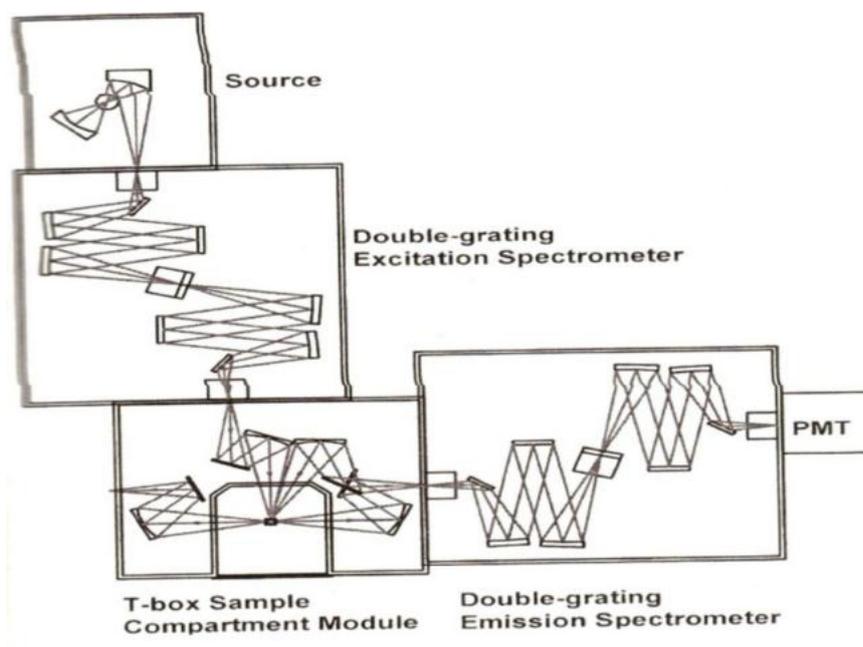


Figure II-10 : Schéma de principe du spectrofluorimètre.

Caractéristiques essentielles:

Source d'excitation constituée d'une lampe Xénon 450W; Gamme 180-1550 nm. Détecteur de tube photomultiplicateur (PMT) pour la région UV et visible (180 à 850 nm) et détecteur refroidi pour la région IR 800-1550 nm; Résolution 0,2 nm (maximum pour des longueurs d'onde spécifiques); Logiciel DATAMAX/GRAMS/31. Sources de Nano-LED pulsées disponibles pour exciter un échantillon à 295/460/560 nm pour des études de durée de vie. Echantillons requis: 5 ml de la solution d'échantillon ou 5 à 10 mg. D'échantillons solides, d'échantillons biologiques de solides dissous et de films minces, etc.

La lumière produite à partir d'une lampe à arc au xénon a été concentrée sur l'échantillon a construit dans monochromateur d'excitation. La lumière émise par l'échantillon passe par monochromateur d'émission intégrée. et après, l'intensité est enregistrée par un tube multiplicateur intégré PMT. Les fentes du monochromateur peuvent être ajustées en fonction du type d'expériences réalisées. Un filtre est placé devant le détecteur pour empêcher la lumière de la lampe d'entrer. Sinon, une lumière de second ordre fausserait les spectres. Enfin, le spectrofluoromètre est connecté à un ordinateur doté de son propre logiciel qui donne l'intensité de sortie en intégrant la valeur enregistrée par le PMT sur une période donnée. Le temps d'intégration a été varié manuellement. Les données sont exportées et analysées à l'aide du logiciel d'origine.

**Bibliographie du chapitre II**

- [1] Y.R. Rao, Thèse de Doctorat, Osmania University, 2014.
- [2] J. Zarzycki, Glasses and the Vitreous State, Cambridge University Press, 1991.
- [3] M.T.Soltani, Thèse de Doctorat, l'université de Biskra, 2005.
- [4] M. Baazzouzi, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2014.
- [5] M. Hamzaoui, Thèse de Doctorat, Université de biskara, 2013.
- [6] K. Sun, J. Am. Ceram. Soc. 30 (1947) 282–287.
- [7] N. Carlie, N.C. Anheier, H.A. Qiao, B. Bernacki, M.C. Phillips, L. Petit, J.D. Musgraves, K. Richardson, J. Rev. Sci. Instruments 82 (2011).
- [8] J. Cardin, D. Leduc, J. Appl. Opt. 47 (2008) 894–900.
- [9] R.L. Thomas, Thèse de Doctorat, Cochin University of Science & Technology, India, 2013.
- [10] Agilent Technologies, Cary Spectrophotometers Hardware Operation Manual, 2010.
- [11] Varian, UV-VIS-NIR Cary Spectrophotometers, User Guide, 2002.
- [12] C. Xia, Master's Thesis, University of Arizona, 2017.
- [13] J. Wang, Y. Zhou, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, J. Phys. Condens. Matter 400 (2007) 224–228.
- [14] Y.B. Saddeek, K.A. Aly, A. Dahshan, I.M.E. Kashef, J. Alloys Compd. 494 (2010) 210–213.
- [15] HORIBAJOBIN YVON, Guide User of The Fluorolog 3, Park Avenue, Edison,USA, 2005.

---

Chapitre III  
*Études des verres*  
*(80-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-xWO<sub>3</sub>*  
*dopés Er<sup>3+</sup>*

---

### III-1 Introduction:

Au cours des dernières années, un système de multiplexage par répartition en longueur d'onde (WDM) a été adopté pour répondre rapidement à l'augmentation des trafics de données. Un amplificateur optique est nécessaire pour reconstituer les signaux optiques. Les amplificateurs de fibre dopés au  $\text{Er}^{3+}$  (EDFA) constituent une partie importante des systèmes WDM en raison de l'utilisation pratique de la bande C [1,2]. Cependant, la bande passante du EDFA conventionnel à base de  $\text{SiO}_2$  est limitée, et la structure d'un amplificateur avec une configuration parallèle est compliquée [2,3]. Il est important de trouver d'autres matrices de verre pour  $\text{Er}^{3+}$  dopés pour produire un gain de bande passante intrinsèquement plus large à  $1.5\mu\text{m}$  que celle de EDFA à base de  $\text{SiO}_2$ . De nombreux chercheurs ont porté une attention particulière aux verres en oxyde de métaux lourds [4,5], aux verres au phosphate [4,5] et aux verres à germanium[6].

En particulier, il a été rapporté que le verre à base de bismuth dopé par  $\text{Er}^{3+}$  présentait une large bande passante, une section d'émission et d'absorption élevée[7,8]. L'antimoine et le bismuth sont situés dans le même groupe VA et présentent généralement des propriétés chimiques et physiques similaires. Il est raisonnable de déduire le verre  $\text{Er}^{3+}$  dopé à base d'antimoine, comme le verre à base de bismuth dopé par  $\text{Er}^{3+}$ , présentant une large bande passante, des sections efficace d'émission et d'absorption élevées, ainsi qu'une grande solubilité des ions erbium.

L'objectif de notre travail est de trouver des nouvelles matrices hôtes pour les ions de terres rares, et qui peuvent apporter une réponse spécifique aux spécifications particulières liées à des applications nouvelles.

Ce chapitre présente les propriétés des verres élaborés qui ont pu être mesurées et calculé tel que la densité, basicité optique, polarisabilité électronique et indice de réfraction. Pour le coté structurale, plusieurs techniques sont utilisées pour préciser l'environnement local de différents éléments dans les verres antimonio-tungstate. Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman pour des informations sur les modes de vibration des molécules constituant le réseau vitreux des verres élaborés. Le gap optique des verres étudiés a été déterminé par l'absorption dans le domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet-visible au proche infrarouge.

Dans cette partie, sont présentés les éléments spectroscopiques des verres  $\text{SN}(x)\text{WE}$ . Les caractéristiques spectroscopiques de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice influent sur les performances de l'amplification optique. D'un point de vue spectroscopique, le plus

performant des échantillons sera celui qui aura le meilleur compromis entre une section efficace d'absorption vers 980nm maximale, une section efficace d'émission vers 1530nm élevée, et enfin, une durée de vie du niveau métastable (<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>) la plus longue et la plus proche de la durée de vie radiative. Nous verrons, également, le rôle de la matrice sur la luminescence des terres rares par l'étude de l'environnement local autour de l'erbium.

### III-2 Masses volumiques:

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

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

$$V_m = \frac{(0.8-x)M(\text{Sb}_2\text{O}_3)+0.2M(\text{Na}_2\text{O})+xM(\text{WO}_3)+0.0025M(\text{Er}_2\text{O}_3)}{\rho} \quad \text{III.1}$$

Où :  $M$ : masse molaire du verre.

$\rho$ : masse volumique du verre.

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

Tableau III.1 Valeurs de la masse volumique et du volume molaire en fonction de la composition du verre

Composition (% mol)	Notation	Densité ( $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ )	$V_m(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}})$
80Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-0WO <sub>3</sub>	SN0WE	4.61	53.47
70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-10WO <sub>3</sub>	SN10WE	4.70	51.18
60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub>	SN20WE	4.89	47.94
50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-30WO <sub>3</sub>	SN30WE	4.97	346.0
40Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-40WO <sub>3</sub>	SN40WE	5.15	43.23

On peut constater une importante variation de la masse volumique et volume molaire en fonction de la composition. Afin de mieux visualiser l'allure de cette variation, ils sont représentés sur la figure III.1 en fonction de la composition.

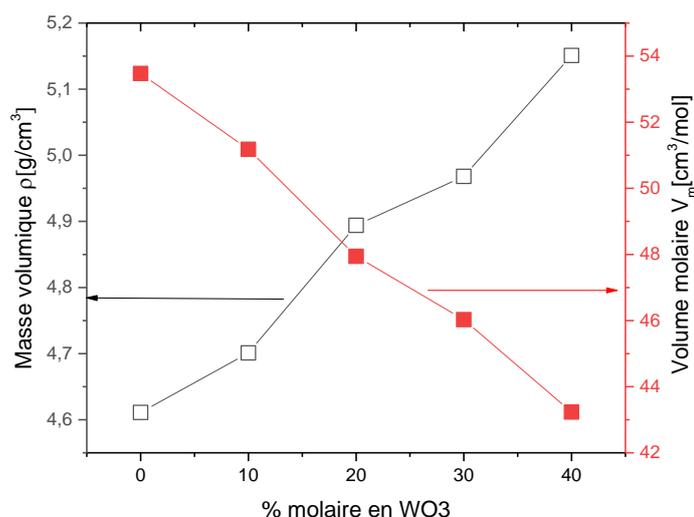


Figure III.1 : a) Evolution de la masse volumique, b) volume molaire des verres SN(x)WE

Selon la figure III.1 qui met en évidence une variation linéaire de la masse volumique en fonction de la composition. Ce résultat peut laisser présager une évolution structurale monotone par incorporation de  $\text{WO}_3$ .

D'une manière générale, la masse volumique d'un verre est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent. On peut voir ici une importante augmentation de la masse volumique qui passe de  $4,611 \text{ g}/\text{cm}^3$  pour l'échantillon sans  $\text{WO}_3$  à  $5,151 \text{ g}/\text{cm}^3$  pour l'échantillon contenant 40% de  $\text{WO}_3$ . Cette tendance résulte principalement de l'incorporation progressive des ions W plus lourds (la masse volumique de  $7,16 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) par rapport aux ions plus légers Sb ( $5,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ), on peut là encore dire que le verre acquiert progressivement certaines caractéristiques physiques de  $\text{WO}_3$ . Cela laisse suggérer que la structure des verres étudiés se rapproche progressivement de celle de  $\text{WO}_3$  cristallin. Par contre, le volume molaire décroît de façon monotone de  $53,47$  à  $43,23 \text{ cm}^3/\text{mol}$  avec l'augmentation de la teneur en  $\text{WO}_3$ , ce qui indique que la topologie du réseau change de manière significative avec la composition. En revanche, ces tendances s'expliquent assez simplement par le remplacement d'un cation plus léger (Sb) par un cation plus lourd (W) et également par des modifications de la structure causées par une diminution de l'espacement interatomique [ $R(\text{W}^{6+})=0,42\text{Å}$ ,  $R(\text{W}^{4+})=0,62\text{Å}$  et  $R(\text{Sb}^{3+})=0,76\text{Å}$ ].

### III-3 Propriétés structurales :

#### III-3-1 Spectroscopie infrarouge :

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre BRUKER TENSOR 37 entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5$  et  $25\text{ }\mu\text{m}$ ) sur des échantillons à face parallèles de  $2\text{ mm}$  d'épaisseur.

Les verres préparés sont mélangés sous forme de poudre fine avec KBr dans le rapport 1:100 mg (poudre de verre: KBr), respectivement. Les mélanges pondérés sont ensuite soumis à une pression de  $150\text{ kg/cm}^2$  pour produire des pastilles homogènes. Les spectres de transmission infrarouge sont mesurés immédiatement après la préparation des pastilles (en évitant qu'elles absorbent de l'humidité de l'air). La figure III.8 représente la transmission des verres SN(x)WE dans le domaine IR de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

Dans cette analyse, nous avons comparé les bandes d'absorption des spectres des échantillons vitreux avec celles rapportées dans la littérature.

L'oxyde d'antimoine existe sous différentes variétés allotropiques. Les spectres IR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sont représentés dans la figure III.2. Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sénarmontite (qui est la poudre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de départ) présente les modes de vibration  $\nu_1$  ( $952\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $600\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_3$  ( $710\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_4$  ( $485\text{ cm}^{-1}$ ). Alors que le spectre de la variété valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion et refroidissement rapide) présente un changement vers les grandes longueurs d'ondes  $\nu_1$  ( $690\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $590\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_3$  ( $539\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_4$  ( $463\text{ cm}^{-1}$ ), correspondant ainsi au spectre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  cité dans les références [9]. Le groupe pyramidal  $\text{SbO}_3$  possède quatre vibrations fondamentales dans la région infrarouge [10,11]. Les bandes d'absorption telles que reportées dans la littérature sont les suivantes :

- $\nu_1$  : mode des vibrations symétriques d'élongations (stretching).
- $\nu_2$  : mode des vibrations symétriques de flexion (bending).
- $\nu_3$  : mode des vibrations anti- symétriques d'élongations .
- $\nu_4$  : mode des vibrations anti- symétriques de flexion de l'unité structurale  $\text{SbO}_3$ .

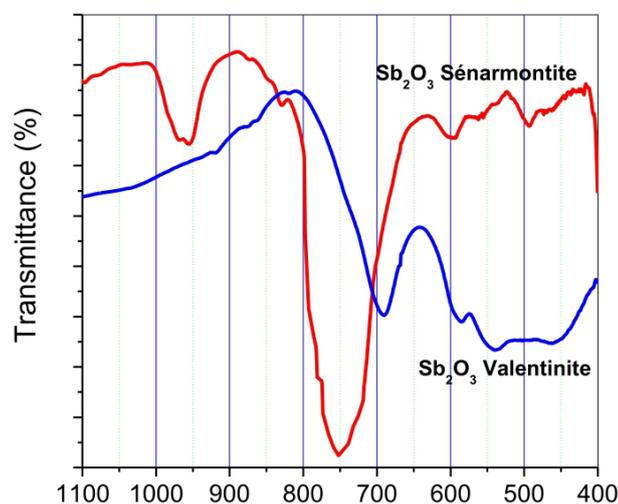


Figure III.2 Spectres infrarouges de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sous deux formes cristallines : sénarmontite et valentinite.

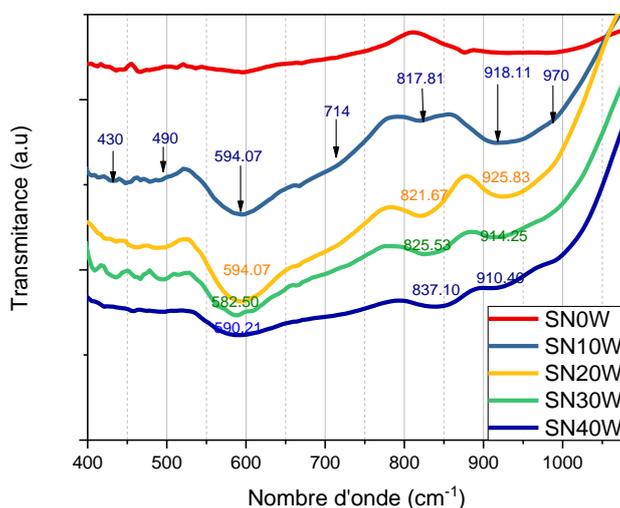


Figure III.3: Spectres infrarouges des verres  $\text{SN}(x)\text{WE}$

D'après les spectres IR des verres  $\text{Sb-Na}(x)\text{W}$  présentés sur la figure III.3. On observe sept bandes d'absorption autour de  $430\text{ cm}^{-1}$ ,  $490\text{ cm}^{-1}$ ,  $594\text{ cm}^{-1}$ ,  $714\text{ cm}^{-1}$ ,  $825\text{ cm}^{-1}$ ,  $918\text{ cm}^{-1}$  et  $970\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques aux éléments constituant le réseau vitreux de nos matrices. La bande la plus intense est celle observée à  $594\text{ cm}^{-1}$  et la bande faible à  $475\text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées aux vibrations symétriques et antisymétrique de flexion de l'unité trigonale pyramide  $\text{SbO}_3$ , respectivement. Les bandes situées autour  $714\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibrations  $\nu_3$  de l'unité structurale  $\text{SbO}_3$ . La bande due aux vibrations  $\nu_1$  est observée à  $918\text{ cm}^{-1}$  dans les verres  $\text{SN}(x)\text{W}$ , bande que l'on peut attribuer aux modes de vibration d'élongation symétrique des unités  $\text{SbO}_3$ .

Les bandes dues aux vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_4$  des groupes  $\text{WO}_4$ [12] sont situées dans les régions 920–950 et 420–450 $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, dans le spectre des verres actuels, la bande de vibration  $\nu_1$  de  $\text{WO}_4$  est localisée dans la région 910–920  $\text{cm}^{-1}$  et la bande due à la bande vibratoire  $\nu_4$  des groupes  $\text{WO}_4$  est située dans la région 420–440 $\text{cm}^{-1}$ . De plus, une bande due à la vibration  $\nu_1$  des unités structurales  $\text{WO}_6$  dans la région 960–975 $\text{cm}^{-1}$  est également observée dans les spectres de les verres  $\text{SN}(x)\text{WE}$  ( $x=10$  à 40%). D'autre part, il y'a un pic situé à 824  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à des vibrations d'élongation des liaisons simples W-O ou bien des liaisons doubles W=O dans les unités structurales  $\text{WO}_4$  et  $\text{WO}_6$ , respectivement[13].

Avec l'introduction progressive de  $\text{WO}_3$  jusqu'à 40 mol%, les modifications suivantes ont été observées dans le spectre:

- une diminution progressive de l'intensité des bandes due aux vibrations de flexion symétriques des groupes  $\text{SbO}_3$  et des groupes  $\text{WO}_4$  accompagnée d'un décalage vers le nombre d'onde légèrement inférieur.
- Lorsque la concentration en  $\text{WO}_3$  est faible, le tungstène participe dans le verre en tant que groupes  $\text{WO}_4$  (une bande environ 915  $\text{cm}^{-1}$ ). Avec l'augmentation de la teneur en  $\text{WO}_3$ , des groupes  $\text{WO}_6$  sont également formés (une bande environ 970  $\text{cm}^{-1}$ ).

### III-3-2 La spectroscopie Raman:

La spectroscopie Raman est l'une des techniques utilisées pour étudier la structure d'un verre. Les spectres Raman ont été mesurés dans le domaine 1100-50  $\text{cm}^{-1}$  sur des échantillons massifs à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre renishaw (H.J). Les spectres ont été enregistrés en géométrie de rétrodiffusion sous excitation avec le rayonnement laser Nd-YAG (532 nm) à une puissance de 12 mW sur l'échantillon. La largeur de la fente spectrale était de 1,5  $\text{cm}^{-1}$  et le temps d'intégration total était de 50 secondes. L'évolution des spectres Raman de la série des verres  $\text{SN}(x)\text{WE}$  est illustrée à la Figure III.4

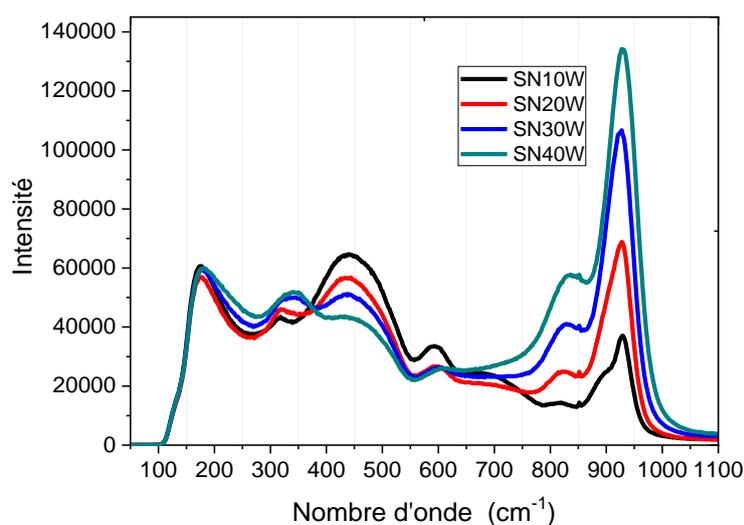


Figure III.4. Spectre Raman des verres SN(x)WE.

La Figure III.4 présente le spectre Raman des verres SN(x)WE. On observe plusieurs bandes d'absorption. Dans les verres d'antimoine, il existe trois modes de vibrations bien distincts des trigonales pyramides  $\text{SbO}_3$  donnant naissance en Raman à trois bandes larges qui sont diffuses, et qui sont situées à 450, 598 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . Une bande intense proche de 450  $\text{cm}^{-1}$  est divisée en deux pics de 500 et 440  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux modes de vibration  $\nu_2$  (flexion symétrique) et  $\nu_4$  (flexion antisymétrique) de l'unité  $\text{SbO}_3$ , respectivement [14]. On observe aussi, deux bandes faibles centrées à 690  $\text{cm}^{-1}$  et 600  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont attribuées aux modes de vibration  $\nu_1$  (élongation symétrique) et  $\nu_3$  (élongation antisymétrique) de l'unité  $\text{SbO}_3$ , respectivement [8,9]. Leur intensité diminue à mesure que la teneur en tungstène augmente dans le verre. D'autre part, Les bandes Raman vibrationnelles autour de 329~340  $\text{cm}^{-1}$ , 820~850  $\text{cm}^{-1}$ , 850~1000  $\text{cm}^{-1}$  appartenant à des groupes de tungstates subissent des modifications complexes. Dans le spectre Raman de tous les verres étudiés, il y a un pic faible autour de 329 ~340  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée généralement aux vibrations de flexion de W–O–W dans les unités  $\text{WO}_6$ [17]. La bande Raman d'environ 825  $\text{cm}^{-1}$  est affectée aux vibrations élongation à liaison simple W–O au sein des unités liées W–O–W, par contre l'intense bande observée autour de 850  $\text{cm}^{-1}$ ~1000  $\text{cm}^{-1}$  qui se compose de deux pics autour de 873~904  $\text{cm}^{-1}$  et de 931~940  $\text{cm}^{-1}$  et qui sont attribués aux vibrations d'élongations de W–O–W dans les unités  $\text{WO}_4$  ou  $\text{WO}_6$  et de  $[\text{W}-\text{O}]^-$  dans  $\text{WO}_4$  tétraédrique respectivement[18].

### III-4 Propriétés optiques :

#### III-4-1 Basicité optique et polarisabilité électronique

L'état d'oxydation de n'importe quel ion polyvalent est fortement influencé par la basicité du milieu environnant, une basicité élevée favorisant généralement les états d'oxydation supérieurs. Cela tient au fait que la basicité reflète le pouvoir donneur d'électrons de la matrice de verre hôte. Duffy et Ingram ont quantifié le paramètre de basicité en termes de basicité optique  $\Lambda$  [19,20]. Il a été montré que la basicité optique d'un milieu oxygéné  $N_A A_x O_y - N_B B_p O_q - \dots$  est contrôlée par deux facteurs: (a) la capacité des cations constitutifs A, B, ... de polariser les anions oxydes, ce qui s'exprime par les paramètres modérateurs de basicité  $\gamma_A, \gamma_B, \dots$ , et b) la contribution en oxygène de chaque oxyde  $A_x O_y, B_p O_q, \dots$ , qui est exprimée par les fractions équivalentes en oxygène correspondantes  $X_A, X_B, \dots$  compte tenu du nombre d'ions oxygène de chaque oxyde. Ainsi, la basicité optique moyenne ou théorique,  $\Lambda_{th}$ , peut être calculée à partir de l'équation suivant [21]:

$$\begin{aligned} \Lambda_{th} &= \frac{X_A}{\gamma_A} + \frac{X_B}{\gamma_B} + \dots \\ &= \frac{yN_A}{yN_A + qN_B + \dots} \Lambda(A_x O_y) + \frac{qN_B}{yN_A + qN_B + \dots} \Lambda(B_p O_q) + \dots \end{aligned} \quad \text{III.2}$$

où  $1/\gamma_A = \Lambda(A_x O_y)$  est la basicité optique de l'oxyde  $A_x O_y, \dots$  etc. Pour le système SNW qui présente un intérêt ici, les valeurs de basicité optique disponibles des oxydes constitutifs sont  $\Lambda(\text{Sb}_2\text{O}_3)=1.18$ ,  $\Lambda(\text{Na}_2\text{O})=1.40$ ,  $\Lambda(\text{WO}_3)=1.045$ ,  $\Lambda(\text{Er}_2\text{O}_3)=0.929$  [4,5], donc l'équation III.2 devient comme suit :

$$\Lambda_{th} = 1.196 - 0.155x \quad \text{III.3}$$

Récemment, Duffy [24] a proposé une relation empirique entre la basicité optique et la polarisabilité des ions d'oxyde:

$$\Lambda = \frac{(3.133\alpha_{O-2} - 2.868)^{1/2}}{1.567} - 0.362 \quad \text{III.4}$$

Pour cela, l'équation (III.4) est réarrangé pour donner la polarisabilité de l'oxygène en termes de basicité:

$$\alpha_{O-2} = 1.018 + 0.567\Lambda + 0.783\Lambda^2 \quad \text{III.5}$$

tandis que la polarisabilité électronique moléculaire correspondante peut être calculée en additionnant la polarisabilités électronique de tous les atomes de cations et d'oxygène dans SNW0.25E:

$$\alpha_m = 2(0.8 - x)\alpha_{Sb^{3+}} + 2(0.2)\alpha_{Na^+} + (x)\alpha_{W^{6+}} + 2(0.0025)\alpha_{Er^{3+}} + (2.6075)\alpha_{O^{2-}} \quad III.6$$

En utilisant  $\alpha_{Sb^{3+}} = 1.11 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{Na^+} = 0.175 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{W^{6+}} = 0.147 \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha_{Er^{3+}} = 2.253 \text{ \AA}^3$  [22,23]. l'eq (III.6) donne l'expression simple :

$$\alpha_m = 1.851 - 2.22x + 2.6075\alpha_{O^{2-}} \dots \quad III.7$$

Les valeurs obtenus de basicité optique, polarisabilité d'ion oxygène, et polarisabilité électronique moléculaire  $\alpha_m$  sont regroupé dans le Tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 : Les valeurs de basicité optique, polarisabilité d'ion oxygène, et polarisabilité électronique des verres SN(x)WE.

Les verres	$\lambda_{th}$	$\alpha_{O^{2-}}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_m(\text{\AA}^3)$
SN0WE	1.196	2.816	9.193
SN10WE	1.180	2.777	8.870
SN20WE	1.165	2.741	8.554
SN30WE	1.149	2.703	8.233
SN40WE	1.134	2.667	7.917

Les variations des propriétés optiques des verres SN(x)WE suivant la concentration en  $WO_3$  sont reportées sur les figure III-5.

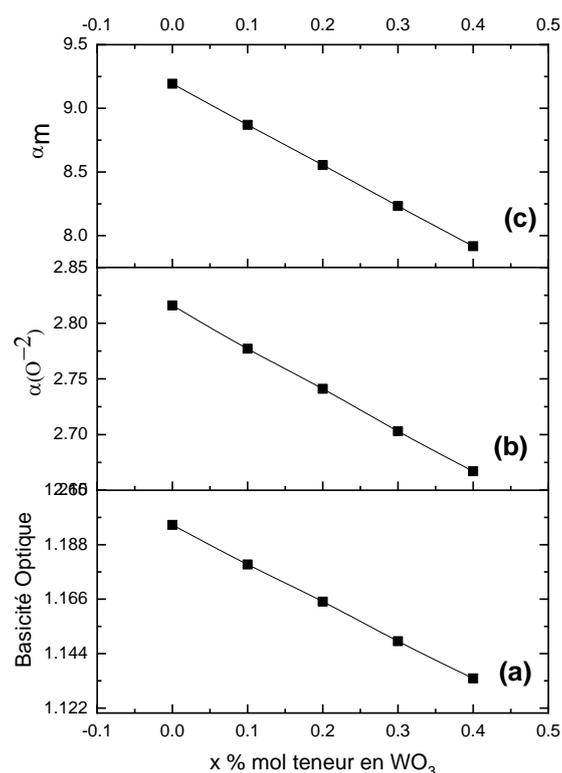


Figure III.5 : la relation entre la composition et des propriétés optiques pour les verres  $\text{SN}(x\%)\text{WE}$ : (a) basicité optique théorique  $\Lambda_{\text{th}}$ , (b) polarisabilité électronique de l'oxygène  $\alpha_{\text{O}^{2-}}$  (en  $\text{\AA}^3$ ), (c) polarisabilité électronique moléculaire  $\alpha_m$  (in  $\text{\AA}^3$ ).

On constate que la polarisabilité électronique diminue avec l'augmentation de la teneur en  $\text{WO}_3$ . Il a été rapporté que le cation  $\text{W}^{6+}$  possède une faible polarisabilité, due à ses petits rayons ioniques d'où il possède une forte intensité de champ. Ainsi, la diminution de la polarisabilité moyenne des verres étudiés, sur une base molaire, peut être attribuée au remplacement d'un oxyde d'antimoine hautement polarisable par des oxydes moins polarisables [25,26].

On remarque aussi sur les figures III.5, que la diminution monotone de la basicité optique en fonction de la teneur en tungstène. Rappelant que la basicité optique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $\Lambda=1.18$ ) est plus basique que  $\text{WO}_3$  ( $\Lambda=1.045$ ). La diminution observée de la basicité optique pourrait être liée à la formation de liaisons chimiques avec une décroissance de la covalence dans la structure du verre. Dans ce cas, la faible basicité optique signifie une capacité réduite des ions oxydes de donner des électrons aux cations environnants.

**III-4-2 Indice de réfraction :**

L'indice de réfraction d'un milieu consiste à mesurer l'évolution de la vitesse de la lumière ou des ondes électromagnétiques à l'intérieur du milieu. À l'échelle microscopique, la vitesse de phase d'une onde électromagnétique est ralentie lors de la propagation à l'intérieur du matériau, parce que le champ électromagnétique interagit avec les charges de chaque atome. A l'aide de Métricon (voir chapitre II) nous avons mesuré l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  dans quatre longueurs d'onde (632.6, 825, 1060.7 et 1537 nm) des échantillons de verre du système  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-xWO}_3$  ( $x=0,10, 20, 30$  et  $40\%$  mol). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (III.3).

Tableau (III-3): Valeurs d'indice de des verres SN(x)WE.

Composition chimique du verre	Indice de réfraction ( $\pm 0.0001$ )			
	632.8	825	1311	1551
SN0WE	2.0062	1.9799	1.9561	1.9516
SN10WE	2.0102	1.9838	1.9599	1.9552
SN20WE	2.0165	1.9878	1.9599	1.9551
SN30WE	2.0191	1.9927	1.9687	1.9637
SN40WE	2.0241	1.9977	1.9737	1.9687

Les valeurs de  $n$  obtenues varient dans la gamme de 2.024 à 1.951, L'introduction de l'oxyde de tungstène dans les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction en accord avec les valeurs de la densité.

L'indice de réfraction dépend aussi de la longueur d'onde qui se propage à l'intérieur du milieu. L'équation de Cauchy [27] peut être utilisée pour calculer l'indice de réfraction correspondant à la longueur d'onde de propagation dans le milieu:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{III.8}$$

où A, B et C sont les paramètres qui doivent être résolus par au moins deux longueurs d'onde et les indices de réfraction respectifs.

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. Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau (III-4).

Tableau III-4: Valeurs de l'indice de réfraction à la longueur d'onde  $\lambda$ , et les paramètres de Cauchy A, B et C des verres SN(x)WE.

Composition chimique du verres	Indice de réfraction ( $\pm 0.0001$ )		
	A	B	C
SN0WE	1.94 R= 0.99998	2.81E4	-6.38E8
SN10WE	1.94 R=0.99998	2.85E4	-7.18E8
SN20WE	1.94 R=0.99737	3.40E4	-1.49E8
SN30WE	1.95 R=0.99993	2.91 E4	-8.88E8
SN40WE	1.96 R=0.99997	2.91E4	-8.88E8

### III-4-3 Spectroscopie UV-Visible d'absorption :

L'étude de l'absorption optique des verres d'antimoine contenant l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  et dopés aux ions erbium met en évidence les transitions électroniques d'absorption dans le domaine de transparence du matériau. Le champ cristallin entourant la terre rare  $\text{Er}^{3+}$  peut être ajusté en modifiant la composition du verre. Il faut pour cela connaître la relation entre le champ cristallin et les caractéristiques optiques des niveaux concernés, en particulier les probabilités de transition radiative et de désexcitation non radiative, qui déterminent la largeur spectrale et le rendement quantique des transitions. Dans cet esprit, nous avons donc balayé une petite portion du diagramme de phases ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ .

Les spectres sont enregistrés en utilisant un spectromètre UV-Vis-NIR Cary 5000. Cet appareil permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 175 nm (ultraviolet) jusqu'à 3300 nm (proche infrarouge). Dans la figure III.6, nous avons tracé les spectres d'absorption typiques des verres  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3$  (SNW) dopés 0.25 % mol  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , avec ( $x = 0, 10, 20, 30$  et  $40$  % mol  $\text{WO}_3$ ).

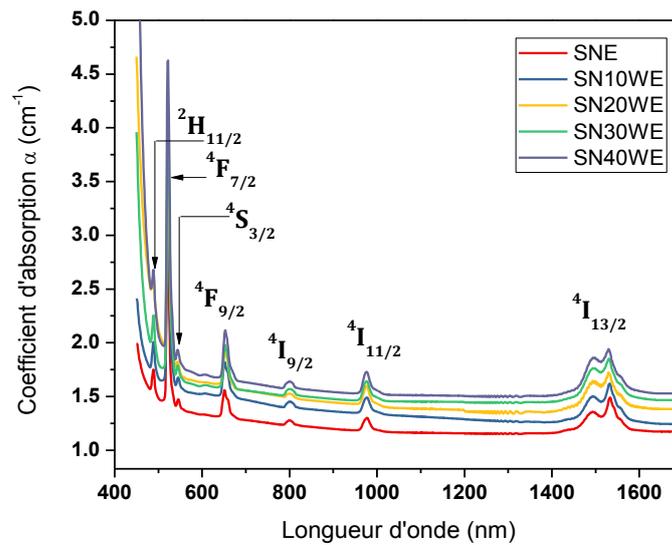


Figure III.6: Spectre d'absorption des verres SN(x)WE

La figure III.6 montre les spectres d'absorption de verres  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3$  ( $x = 0, 10, 20, 30$  et  $40\%$ ) dopés avec  $0.25\%$   $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Le spectre d'absorption est constitué de sept pics attribués aux transitions internes de la configuration  $4f_{11}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  à  $1530, 976, 798, 654, 544, 522$  et  $490$  nm, correspondant à la transition de l'état fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  aux états excités  $^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{11/2}, ^4\text{I}_{9/2}, ^4\text{F}_{9/2}, ^4\text{S}_{3/2}, ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{F}_{7/2}$ , respectivement. La bande  $^4\text{I}_{13/2}$  montre qu'il y a une structure de double pic, c'est-à-dire un recouvrement de deux pics aux alentours de  $1530$  nm, dû aux contributions dipolaire magnétique et dipolaire électrique[28]. Notez que les spectres d'absorption ne diffèrent pas beaucoup lors du changement de la matrice hôte. ce résultat est dû à l'effet d'écran des électrons des couches externes remplies  $5\text{S}^2$  et  $5\text{P}^6$  sur celles de la couche interne  $4\text{f}^N$ , qui deviennent ainsi insensibles à l'environnement cristallin [29].

Les raies qui nous intéressent plus particulièrement sont les suivantes :

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

La largeur effective à mi-hauteur des raies d'absorption ( $\Delta\lambda_{eff}$ ) calculée par la relation III.9 et les intégrales des sections efficaces ( $\int\sigma_{abs}d\lambda$ ) de ces raies sont rassemblés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Les paramètres d'absorptions des verres SN(x)WE.

Les verres		Transition de <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> à	
		<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> (1530)	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> (977)
SNE	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	74.67	0.81
	$\int\sigma_{abs}d\lambda.10^{-27}$ cm <sup>3</sup>	38.82	3.38
SN10WE	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	71.82	1.5776
	$\int\sigma_{abs}d\lambda.10^{-27}$ cm <sup>3</sup>	54.00	5.71
SN20WE	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	79.80	2.40
	$\int\sigma_{abs}d\lambda.10^{-27}$ cm <sup>3</sup>	64.27	6.89
SN30WE	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	76.99	2.73
	$\int\sigma_{abs}d\lambda.10^{-27}$ cm <sup>3</sup>	62.38	7.37
SN40WE	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	82.22	2.08
	$\int\sigma_{abs}d\lambda.10^{-27}$ cm <sup>3</sup>	61.31	6.86

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int K(\lambda)d\lambda}{K_{pic}} \quad \text{III.9}$$

avec  $k(\lambda)$  : coefficient d'absorption ou d'émission à la longueur d'onde  $\lambda$

$k_{pic}$  : valeur du coefficient d'absorption ou d'émission au maximum de la bande.

#### III-4-4 Détermination du gap optique :

Pour les matériaux amorphes, l'absorption optique à une valeur supérieure de  $\alpha(\lambda)(\geq 10^4 \text{ cm}^{-1})$  au-dessus de la queue exponentielle suit une loi d'énergie donnée par Davis et Mott [30] qui sous la forme la plus générale est donnée par[31] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{opt})^n \quad \text{III.10}$$

où B est une constante liée à la largeur de la bande de queue et comprend des informations sur la convolution de la bande de Valence et des États de la bande de conduction et sur les éléments de matrice des transitions optiques [32,33].  $E_{opt}$  est énergie de gap optique  $h\nu$  est l'énergie de photon de rayonnement incident.

La nature de la transition est déterminée par l'indice (n) qui prend les valeurs 2, 3, 1/2 et 1/3 correspondant aux transitions optiques indirectes autorisées, indirectes interdites, directes autorisées et directement interdites, qui sont impliqués dans l'apparition du bord d'absorption UV lorsque le rayonnement électromagnétique interagit avec l'électron dans la

bande de valence. dans nos cas, la transition entre HOMO (Sb 5s + O 2p $\pi$ ) et LUMO (Sb 5p). Par conséquent, les matériaux étudiés sont caractérisés par des transitions directes autorisée de bande optique, soit  $n = 1/2$ .

On peut déterminer les valeurs de gap optique pour les courbes représentant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons  $h\nu$ . Les données peuvent donc être ajustées à l'équation :

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_{\text{opt}}) \quad \text{III.11}$$

La Figure III.7 représente la courbe de Tauc pour le verre de SN(x)WE. Les valeurs des énergies du gap optique sont obtenues par extrapolation de la région linéaire des tracés  $(\alpha h\nu)^2$  par rapport à  $h\nu$  à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Les valeurs de  $(h\nu)$  au point de rencontre sont une mesure directe de bande interdite optique  $E_{\text{opt}}$  et la pente donne la valeur de la constante C (paramètre de fin de bande).

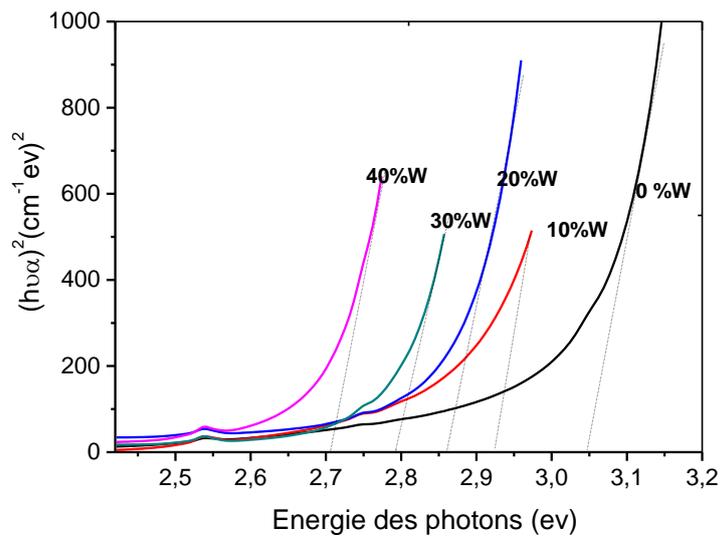


Figure III.7. Détermination de l'énergie du gap optique  $E_{\text{opt}}$  dans les verres SN(x)%WE

Les valeurs obtenues de la limite d'absorption et l'énergie du gap optique  $E_{\text{opt}}$  des verres SN(x)WE, sont récapitulées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Valeurs des bord d'absorption et énergies du gap optique des verres SN(x)WE

Echantillons	bord d'absorption (nm)	Energie de bandgap (eV)
SN0WE	388	3.073
SN10WE	392	2.973
SN20WE	416	2.887
SN30WE	424	2.795
SN40WE	438	2.710

Des travaux antérieurs indiquent que l'énergie du gap optique de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vitreux est égale à 3.8 eV [34], ainsi l'addition d'oxyde du tungstène décale la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes. Ainsi, on a constaté que l'énergie de gap optique (E<sub>g</sub>) passe de 3.073 à 2.710 eV pour un taux du WO<sub>3</sub> passe de 0 à 40% (mole) dans les verres SN(x)WE. Ces observations sont en accord avec une étude effectuée dans le système Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%Li<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>-PbO [27]

Comme la bande du gap optique est une propriété sensible à la liaison et que toute diminution de l'énergie moyenne de la liaison entraîne une diminution de la bande du gap optique[35,36]. Dans le système actuel, il a été observé qu'avec l'ajout de la teneur en WO<sub>3</sub>, un grand nombre d'ions oxygène disponibles dans le réseau vitreux fait passer le réseau tétraédrique [WO<sub>4</sub>] à octaédrique [WO<sub>6</sub>] ce qui entraîne un rétrécissement du réseau; par conséquent, des verres plus stables ayant une structure octaédrique compacte sont formés. En conséquence, la bande d'impureté devient plus étendue dans le bande du gap principale. ce développement a déplacé le bord d'absorption vers l'énergie plus faible qui conduit à un rétrécissement significatif de la bande du gap. La diminution du E<sub>opt</sub> en plus de la WO<sub>3</sub> montre la tendance au comportement semi-conducteur [37]

### III-5 : Spectroscopie d'ion Er<sup>3+</sup> dans les verres SN(x)WE.

#### III-5-1 Analyse de Judd-Ofelt :

Pour outre la reconnaissance des différentes transitions d'absorption, il est possible déduire les propriétés spectroscopiques du verre dopé par RE, en utilisant les données du spectre d'absorption par la théorie de Judd-Ofelt [9,16].

#### III-5-1-1 Force expérimentale d'oscillateur et de transition :

- Force d'oscillateur expérimentales :

Sur la base de la théorie de Judd-Ofelt, la force expérimentale des oscillateurs ( $f_{exp}$ ) pour la transition induite électrique-dipôle 4f-4f a été déterminée à partir de la intégration sur les pics de la bande de coefficient d'absorption, et peut être donnée par l'équation suivante[38]:

$$F_{DE}^{EXP}(J \rightarrow J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 N \lambda_{max}^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda - F_{MD} \quad \text{III.12}$$

où  $\alpha(\lambda)$  est le coefficient d'absorption mesuré,  $\lambda_{max}$  est la longueur d'onde moyenne de la transition,  $m$  est la masse de l'électron,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $F_{MD}$  est force d'oscillateur dipolaire magnétique évaluer par équation (III.15).

- Force de transition d'absorption dipolaire électrique expérimentales :

Chaque intensité de transition d'absorption dipolaire électrique est exprimée, en  $\text{cm}^{-2}$ , à partir des spectres d'absorption à partir de la relation suivante[38] :

$$S_{DE}^{EXP}(J \rightarrow J') = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \left[ \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \lambda N} \int \alpha(\lambda) d\lambda - S_{MD} \right] \quad \text{III.13}$$

Avec  $n$  : indice de réfraction

$h$ : constante de Planck

$c$ : vitesse de la lumière dans le vide ( $3.10^{10}$  m.s<sup>-1</sup>)

$e$ : charge de l'électron ( $4.8 \cdot 10^{-10}$  c.g.s)

$J(J')$  : moment orbital du niveau fondamental (excité)

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

$N$ : nombre d'ions optiquement actifs (ions/ $\text{cm}^3$ ).

Les forces de transition dipolaire magnétique sont indépendantes de la matrice hôte, est une propriété exclusive de l'ion de terre rare lui-même[39]. La seule transition dipolaire magnétique pour Er<sup>3+</sup> est la transition  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  et calculer par relation suivante[40] :

$$S_{DM} = 4547.68 \lambda 10^{-20} \text{cm}^{-2} \quad \text{III.14}$$

Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle. Aussi, On peut déduire la force d'oscillateur dipolaire magnétique en utilisant la relation suivante :

$$F_{DM}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} n S_{DM} \quad \text{III.15}$$

Les force expérimentale d'oscillateur ( $F_{DE}^{exp}$ ) et de transition d'absorption dipolaire électrique ( $S_{DE}^{exp}$ ), dont les valeurs sont regroupées dans les tableaux (III.9), (III.8) respectivement. ont permis de déterminer les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ .

### III-5-1-2 Calcul des paramètres de Judd-Ofelt :

La résolution d' un système de n équations à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d' accéder aux paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ . Un programme informatique (sous matlab) permet d'ajuster ces paramètres pour satisfaire la relation suivante [41]:

$$S_{DE}^{EXP} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \psi_J | U^t | \psi_{J'} \rangle|^2 \quad \text{III.16}$$

$\Omega_t$  (t =2,4 et 6) est le trois Les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt, s'expriment en  $\text{cm}^2$  et  $|\langle \psi_J | U^t | \psi_{J'} \rangle|^2$  est carrés des éléments de matrice réduits de l'opérateur  $U^t$  de rang t calculés par Carnall [39], étant qu'ils sont presque indépendants de l'hôte en verre.

Les concentrations d'ion Erbium et les résultats obtenus des paramètres  $\Omega_t$  des verres SN(x)WE sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau III.7: Paramètres de Judd-Ofelt des verres SN(x)WE

composition	$N \times 10^{-19}$ $\text{cm}^{-3}$	$\Omega_t \times (10^{-20})$			
		$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	$\Omega_4 / \Omega_6$
SNE	4.75	3.08	0.63	0.83	0.76
SN10WE	5.9	4.95	0.92	1.35	0.68
SN20WE	6.29	6.03	0.77	1.69	0.45
SN30WE	6.45	6.92	0.94	1.63	0.58
SN40WE	7.2	6.36	0.66	1.55	0.42

Les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt donnent une information indirecte sur la symétrie du verre et la liaison covalente des ions RE actifs. Et ils manifestent une variation qui traduit une sensibilité aux changements de l'environnement des ions  $Er^{3+}$ . Bien que la présence des ions  $W^{6+}$  puisse à elle seule provoquer un changement notable dans les valeurs des paramètres de  $\Omega t$ , ces changements indiquent d'abord que la présence de  $W^{6+}$  perturbe l'environnement autour de l'ion  $Er^{3+}$ .

Le paramètre  $\Omega_2$  est attribué à la symétrie du milieu environnant contenant les ions RE et une diminution de la symétrie est attribuée à l'augmentation du  $\Omega_2$  [42], alors que  $\Omega_6$  est inversement proportionnel à la covalence de la liaison Er-O et à la fraction des ions oxygène non pontant où cela diminue avec l'augmentation de la covalence de la liaison Er-O et avec l'augmentation de la fraction des ions oxygène non pontants [43].

Selon les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, nous notons que l'augmentation de la  $\Omega_2$  et  $\Omega_6$  avec la teneur en oxyde de tungstène dans la matrice SN(x)WE. Ce résultat peut s'expliquer par :

- Sur la base de la structure des verres  $Sb_2O_3 - Na_2O$ , les unités structurales ( $WO_4$  ou  $WO_6$ ) de  $WO_3$  participent progressivement au réseau vitreux avec l'accroissement de la quantité en  $WO_3$ , celles-ci diminuent la symétrie du réseau vitreux, donc à une augmentation de la valeur de  $\Omega_2$ .
- La covalence de la liaison Er-O est liée à la basicité optique autour des sites de terres rares, qui peut être ajustée par la composition ou la structure de l'hôte en verre[44]. Dans les verres SN(x)WE, nous avons une basicité optique (voir Tab1) descendante de façon monotone de 1.196 (0% mol  $WO_3$ ) jusqu'à 1.134 (40 %  $WO_3$ ). Par conséquent, le caractère de liaison covalente dans les environnements de ligands locaux autour de  $Er^{3+}$  dans ces verres diminue avec l'augmentation de la teneur en  $WO_3$ , donc elle conduit à une augmentation de la valeur de  $\Omega_6$ .
- La covalence basé sur la théorie de l'électronégativité [45] indique que le rang de la liaison de covalence est déterminé par la différence d'électronégativité entre les atomes composants. Quand cette différence est plus large, la liaison de covalence est moindre. Les valeurs d'électronégativité pour les éléments Sb, W et O sont respectivement d'environ 2.05, 2.36 et 3.44. En conséquence, la liaison de covalence de W-O est forte par rapport à celle de la liaison Sb-O. donc l'influence de la liaison W-O sur les environnements locaux du ligand

autour de Er<sup>3+</sup> augmente avec la teneur en WO<sub>3</sub>, Cela conduit à une diminution la covalence de la liaison Er-O dans les verres SbNaW. Par conséquent, les valeurs de  $\Omega_6$  augmentent.

Selon la théorie de Jacobs et Weber [46], l'intensité des émissions d'erbium peut être caractérisée de manière unique par les paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ . Ainsi, nous utilisons le facteur de qualité spectroscopique  $Q_F$  défini comme  $Q_F = (\Omega_4/\Omega_6)$ . Ce facteur est important pour prédire le comportement de différentes transitions laser dans une matrice donnée[47]. Dans ce travail, la valeur de  $Q_F$  (voir Tab III.4) diminue avec l'augmentation de la teneur en d'oxyde de tungstène. Il convient de noter que la présence d'oxyde de tungstène en tant que sensibilisant réduit le facteur de qualité indiquant son rôle important dans la dynamique de fluorescence des systèmes SNW dopé au ion Er<sup>3+</sup>.

En revanche, selon Stambouli et al. [48], plus la valeur de  $Q_F$  est faible, plus l'émission de transition laser  $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  est intense. Dans nos verres prend des valeurs faibles et  $Q_F$  décroît de 0.76 jusqu'à 0.42 avec l'augmentation du taux de WO<sub>3</sub>. Pour les verres de germanate ( $Q_F = 1.6$ ) [49], les verres silicates ( $Q_F = 1.95$ )[50], les verres TECY0 ( $Q_F = 1.19$ ) [51] et le verre TNZL ( $Q_F = 1.20$ ) [52].

### **III-5-1-3 Force théorique d'oscillateur et de transition :**

#### --Force de transitions dipolaire électrique théoriques :

A partir des valeurs obtenues de  $\Omega_t$ , les force de transition dipolaire électrique sont calculées à partir de la relation suivante[38] :

$$S_{DE}^{cal} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \psi_J | U^t | \psi_{J'} \rangle|^2 \quad \text{III.17}$$

#### --Qualité de l'ajustement

La qualité de l'ajustement, caractérisée par la valeur de *RMS*, entre les valeurs expérimentales et théoriques des force de transition dipolaire électrique est déterminée par l'équation suivante[41] :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{q=1}^q (S_{DE}^{cal} - S_{DE}^{EXP})^2}{q-p}} \quad \text{III.18}$$

avec q : nombre de transitions considérées expérimentalement soit q=7

p : nombre d'inconnues, dans le cas présent p=3.

La force de transition dipolaire électrique et leur facteur de qualité de l'ajustement (*RMS*) sont présentées dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Les forces de transitions d'ions Er<sup>3+</sup> dans les verres SN(x)WE.

Les verres	<i>RMS</i> × 10 <sup>-20</sup>	Force de transition × 10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup>	Transition de <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> à						
			<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> 1530	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> 980	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> 800	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> 652	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> 544	<sup>4</sup> H <sub>11/2</sub> 522	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> 489
SNE	0.14	<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	1.45	0.30	0.16	0.74	0.11	2.53	0.41
		<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	1.32	0.42	0.12	0.72	0.18	2.5	0.61
SN10WE	0.24	<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	2.36	0.42	0.23	1.14	0.17	4.03	0.66
		<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	2.14	0.67	0.17	1.12	0.30	4.03	0.98
SN20WE	0.30	<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	2.91	0.54	0.27	1.20	0.20	4.77	0.79
		<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	2.63	0.84	0.15	1.20	0.37	4.77	1.17
SN30WE	0.27	<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	2.84	0.51	0.29	1.25	0.24	5.48	0.84
		<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	2.58	0.84	0.18	1.26	0.36	5.47	1.16
SN40WE	0.35	<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	2.74	0.48	0.25	1.10	0.20	4.95	0.57
		<i>S</i> <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	2.42	0.79	0.13	1.07	0.34	4.95	1.07

#### --Force d'oscillateur dipolaire électrique théoriques :

La force d'oscillateur dipolaire électrique  $F_{DE}^{cal}$  théoriques depuis l'état initial  $|\psi_J\rangle$  jusqu'à l'état final  $|\psi_{J'}\rangle$  est donnée par les paramètres J-O et les éléments de la matrice réduits comme suit [53]:

$$F_{DE}^{cal}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2+1)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \psi_J | U^t | \psi_{J'} \rangle|^2 \quad \text{III.19}$$

Les résultats obtenus pour les forces d'oscillateur dipolaire électrique calculée, calculées et leur moyenne qualité d'ajustement ( $RMS_F$ ) pour tous les échantillons sont énumérés dans le tableau III.9.

Tableau III.9: Force d'oscillateur mesurée et calculée d'ions Er<sup>3+</sup> des verres SN(x)WE.

Les verres	RMS × 10 <sup>-6</sup>	Force d'oscillateur F <sub>DE</sub> × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup>	Transition de <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> à						
			<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	<sup>4</sup> H <sub>11/2</sub>	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>
SNE	0.326	F <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	1.82	0.40	0.27	1.53	0.29	6.78	1.17
		F <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	1.13	0.56	0.20	1.50	0.47	6.78	1.77
SN10WE	0.528	F <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	2.00	0.57	0.38	2.37	0.44	10.84	1.91
		F <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	1.82	0.91	0.29	2.33	0.76	10.83	2.84
SN20WE	0.655	F <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	2.47	0.73	0.45	2.51	0.52	12.94	2.31
		F <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	2.25	1.14	0.25	2.51	0.96	12.93	3.43
SN30WE	0.564	F <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	3.02	0.70	0.49	2.63	0.62	14.82	2.43
		F <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	2.22	1.15	0.30	2.65	0.93	14.80	3.38
SN40WE	0.802	F <sub>DE</sub> <sup>exp</sup>	2.95	0.66	0.42	2.32	0.53	13.44	1.66
		F <sub>DE</sub> <sup>cal</sup>	2.09	1.09	0.22	2.26	0.89	13.43	3.12

### III-5-1-4 Calcul des paramètres radiatifs :

Après le calcul des forces de transition, l'analyse de JO permet aussi d'estimer d'autres grandeurs spectroscopiques importantes tels que les probabilités d'émission spontanées  $A_{rad}$ , les durées de vie radiatives  $\tau_{rad}$  et les rapports de branchements  $\beta_{J'J}$  pour l'ensemble des émissions que peut offrir le milieu dans lequel est insérée la terre rare . Pour calculer les probabilités d'émission radiatives pour une transition d'un état  $|\psi_{J'}\rangle$  vers un état  $|\psi_J\rangle$  nous utiliserons la formule suivante[38]:

$$A_{rad}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^2 e^2}{3h(2J'+1)\lambda_{max}^3} [\chi_{DE} S_{DE}^{cal} + \chi_{DM} S_{DE}^{cal}] \quad \text{III.20}$$

Les facteurs  $\chi$  sont des termes correctifs du champ local autour de l'ion terre-rare, où

$$\chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9} \chi_{DM} = n^3 \quad \text{III.21}$$

Il est alors possible de calculer la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  d'un état excité  $|\psi_{J'}\rangle$  par

$$\tau_{rad}(J' \rightarrow J) = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J' \rightarrow J)} \quad \text{III.22}$$

Enfin, le rapport de branchement  $\beta$  pour chaque transition  $|\psi_{J'}\rangle \rightarrow |\psi_J\rangle$  est calculé par l'expression :

$$\beta(J' \rightarrow J) = \frac{A_{rad}(J' \rightarrow J)}{\sum_{J'} A_{rad}(J' \rightarrow J)} \quad \text{III.23}$$

En tenant compte des sept premiers niveaux de l'erbium, nous avons calculées trois grandeurs spectroscopiques. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.10 en fonction de la longueur d'onde moyenne de la transition correspondante. L'ordre de grandeur des probabilités d'émission radiative obtenue est bien caractéristique des transitions des ions  $\text{Er}^{3+}$  lorsqu'on les compare aux valeurs obtenues pour d'autres matrices [13,40]. Les transitions marquées par de fortes probabilités d'émission surtout vers le fondamental et par un fort rapport de branchement sont principalement les transitions visibles que nous avons rassemblées dans le tableau III.10

Les durées de vie radiatives des principaux niveaux émetteurs des ions  $\text{Er}^{3+}$  sont aussi bien indicatifs des caractéristiques de l'Erbium. Au vu des résultats obtenus pour les trois grandeurs cumulées  $(A_{rad}, \tau_{rad}, \beta)$ , nous pouvons considérer que les émissions susceptibles de donner lieu à des émissions laser sont: l'émission rouge à 653 nm ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), l'émission verte à 548 nm ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) l'émission violette à 522 nm ( ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ). La transition infrarouge à 1530 nm ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) marquée par un rapport de branchement maximal et une durée de vie est grande valeur par rapport aux autres niveaux, pourrait donner lieu aussi à une émission malgré la faible valeur de sa probabilité d'émission. En remarque aussi, les trois grandeurs augmentent en fonction de l'insertion d'oxyde de tungstène qu'il prendra sa valeur maximale à 20% mole  $\text{WO}_3$ .

Tableau III.10: les probabilités de transition d'émission calculées (Ar), rapport de branchement de fluorescence (β) et les durées de vie radiatives (τ) des niveaux d'énergie dans les verres SN(x)WE

transition	λmax	SNE			SN10WE			SN20WE			SN30WE			SN40WE		
		Ar (s <sup>-1</sup> )	β	τf (ms)	Ar (s <sup>-1</sup> )	β	τf (ms)	Ar (s <sup>-1</sup> )	β	τf (ms)	Ar (s <sup>-1</sup> )	β	τf (ms)	Ar (s <sup>-1</sup> )	β	τf (ms)
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	1533	222.4	1.000	4.50	310	1.000	3.23	366	1.000	2.73	363	1.000	2.75	348	1.000	2.87
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	2686.1	24.9	0.109	4.40	40	0.108	2.70	49	0.105	2.15	50	0.106	2.12	46	0.103	2.24
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	976	202.6	0.891		331	0.892		417	0.895		421	0.894		400	0.897	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	4629.6	0.8	0.004	5.44	1	0.004	3.56	2	0.007	3.51	2	0.006	3.17	1	0.004	3.89
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1739.1	60.1	0.327		98	0.349		124	0.435		121	0.384		116	0.451	
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	811.49	123	0.669		182	0.648		159	0.558		192	0.610		140	0.545	
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3553.7	4.9	0.002	0.50	8	0.003	0.33	10	0.003	0.31	11	0.003	0.29	10	0.003	0.34
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1973.2	87.8	0.044		144	0.047		181	0.056		181	0.052		172	0.059	
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1137.6	387.4	0.195		574	0.187		506	0.157		611	0.175		448	0.153	
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	653	1503.4	0.758		2344	0.764		2536	0.784		2687	0.770		2303	0.785	
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	1719.7	67.4	0.027	0.41	108	0.027	0.25	129	0.025	0.20	130	0.026	0.20	119	0.025	0.21
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1239.3	44.9	0.018		73	0.018		91	0.018		90	0.018		85	0.018	
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	848	652.3	0.266		1069	0.266		1353	0.265		1317	0.267		1261	0.267	
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	548	1687.7	0.688		2767	0.689		3534	0.692		3404	0.689		3261	0.690	
<sup>4</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	2545.2	29.8	0.003	0.11	48	0.003	0.07	59	0.003	0.05	68	0.003	0.05	63	0.003	0.05
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	1467.1	128.2	0.014		207	0.014		254	0.014		281	0.013		261	0.014	
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1114.1	74	0.008		116	0.008		127	0.007		146	0.007		126	0.007	
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	795.7	141.7	0.015		225	0.015		259	0.014		287	0.014		257	0.013	
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	522	9114.5	0.961		14623	0.961		17677	0.962		20185	0.963		18392	0.963	

### III-5-2 Section efficace d'absorption et émission :

A partir des spectres d'absorption nous avons calculé les sections efficaces d'absorption de la transition  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  en utilisant l'équation (II.9) (voir le chapitre II). Les spectres de section efficace d'absorption calculés pour le différent échantillon de verre SN(x)WE sont présentés dans les figures III.8

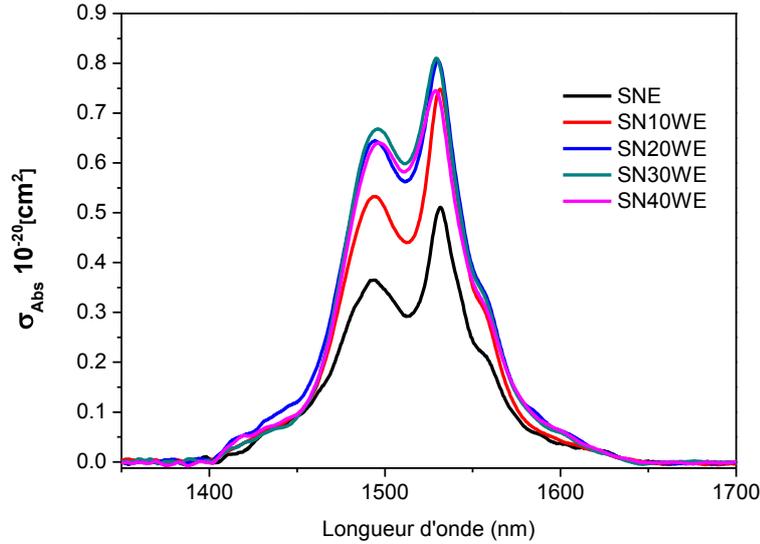


Figure III.8 : Sections efficaces d'absorption autour 1530 nm, des verres SN(x)WE

De toute évidence, la section efficace d'émission est un paramètre important influençant les performances laser potentielles et peut être déterminée par la méthode de réciprocité basée sur la relation entre la section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$  et la section efficace d'émission  $\sigma_{em}$  en utilisant la théorie de Mc-Cumber comme suit[43]:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{ZL} - hc/\lambda}{k_B T}\right) \quad \text{III.24}$$

Avec  $\sigma_a(\lambda)$  : section efficace d'absorption [ $cm^2$ ]

$Z_l$  et  $Z_u$  : les fonctions de partition des niveaux inférieur et supérieur, respectivement.

$hc = 107 \text{ nm} \cdot cm^{-1}$

$k_B$  : est la constante de Boltzman et  $k_B T \approx 208 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante ( $\sim 300 \text{ K}$ ).

$E_{ZL} \approx 6567 \text{ cm}^{-1}$  représente la différence d'énergie effective entre les deux multiplets impliqués dans la transition (pour ce cas  $Er^{3+} : {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) [39]

Selon cette relation, il est donc possible de construire un spectre de section efficace d'émission stimulée à partir d'un spectre de section efficace d'absorption mesurée comme le représente à la figure suivante :

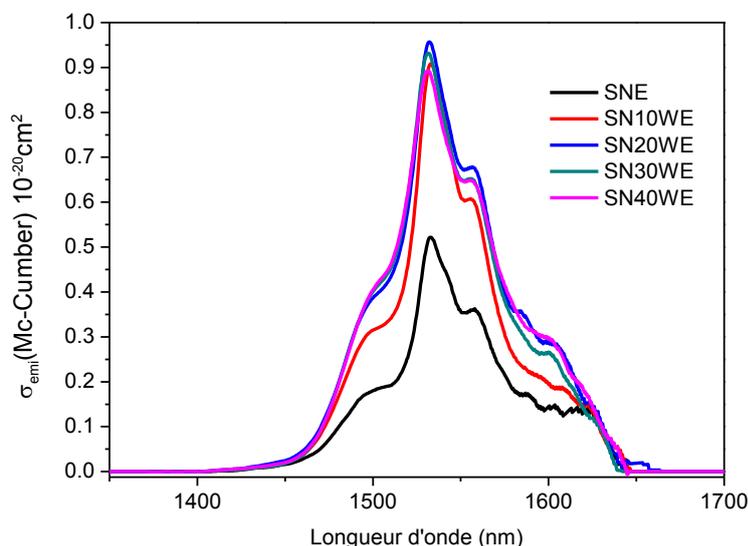


Figure III.9 : Sections efficaces d'émission par Mc-C autour 1530 nm, des verres SN(x)WE

Selon les courbes (III.8) et (III.9), la section efficace d'émission à 1.53  $\mu\text{m}$  augmente avec la teneur d'oxyde de tungstène jusqu'à 20% mol puis diminue au-delà, en accord avec variation des sections efficaces d'absorption. Ce comportement confirme l'influence des groupements tungstène sur le site des ions  $\text{Er}^{3+}$

On voit aussi, que l'échantillon SN20WE possède la plus grande valeur pour la section efficace d'absorption et émission:  $0.805 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  et  $0.96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , respectivement. Cependant ils sont plus élevés à ceux trouvés dans d'autres matériaux lasers comme c'est illustré dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Section efficace d'absorption et d'émission, autour 1530 nm, de verre  
SN20WE

Composition	$\sigma_{\text{abs}} \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\sigma_{\text{em}} \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	Ref
60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.25Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80	0.96	Ce travail
85TeO <sub>2</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5ZnO-5LiF-Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	0.81	[52]
75TeO <sub>2</sub> -20ZnO-4Na <sub>2</sub> O-Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.691	0.758	[54]
74TeO <sub>2</sub> -10CdO-15WO <sub>3</sub> -Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.640	0.69	[55]
15Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -75GeO <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O-0.5Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.696	0.758	[56]
50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -30CaO-12Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2AgO-Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	0.67	[57]

### III-5-3 Spectre d'émission de fluorescence :

Les spectres de luminescence ont été enregistrés sur un spectrofluoromètre à haute résolution (Fluorolog, Horiba Jobin-Yvon), en utilisant une lampe Xe à onde continue de 450 W comme source d'excitation et un tube photomultiplicateur Hamamatsu R2658P pour la détection. Les Figure III.10 et III.11 respectivement, montre les spectres d'émission et spectre normalisé de l'ion Er<sup>3+</sup> dans les verres SN(x)WE avec (x=0, 10, 20, 30 et 40 (% mol.)). Les spectres d'émission vers 1500nm ont été réalisés, après excitation à (980nm), entre 1400 et 1700nm.

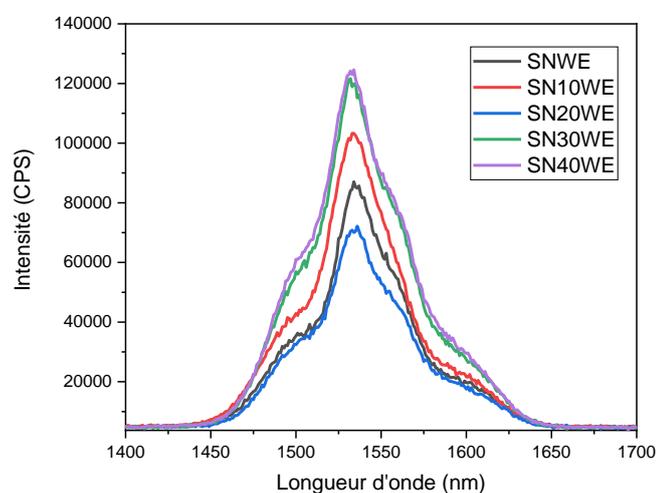


Figure III.10: Spectres d'émission de l'ion Er<sup>3+</sup> vers 1500nm, après excitation à 980nm, dans les verres SN(x)WE

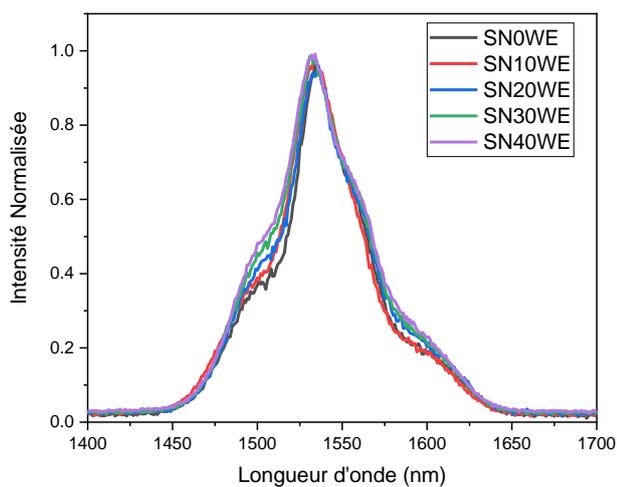


Figure III.11: Spectres Normalisés d'émission de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  vers 1500nm, après excitation à 980nm, dans les verres  $\text{SN}(x)\text{WE}$ .

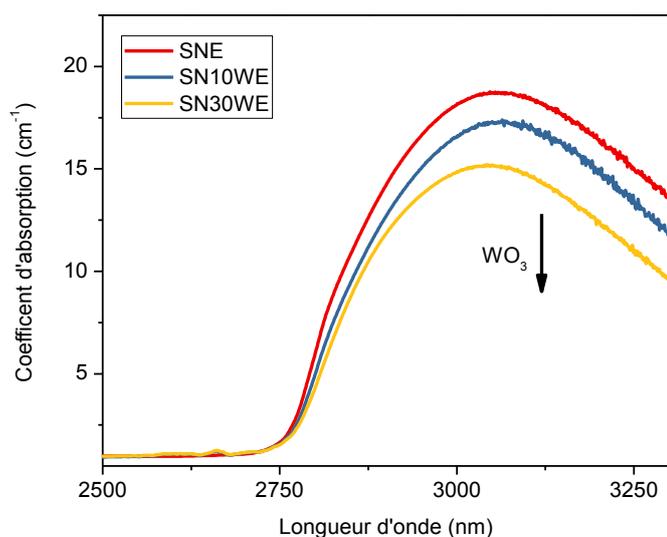


Figure III.12 : Coefficient d'absorption des ions  $\text{OH}^-$  à 3060 nm dans les verres  $\text{SN}(x)\text{WE}$ .

L'insertion d'oxyde de tungstène, dans la matrice  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ , modifie la bande d'émission des ions  $\text{Er}^{3+}$ , vers 1530nm, traduisant une modification du site de la terre rare en présence de  $\text{WO}_3$ .

Tableau III.12: Largeurs à mi-hauteur des bandes d'émission et le bande passante effective vers 1500 nm des verres SN(x)WE.

Acronyme(verre)	FWHM (nm)	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)
SNE	48.37	61.45
SN10WE	50.07	63.53
SN20WE	53.41	63.72
SN30WE	58.75	67.35
SN40WE	61.35	68.20
SNZE0.25[40]	-	55
GeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> [58]	-	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [58]	-	60
GeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> [58]	-	58
Fluorophosphate L11[59]		27-43

La largeur à mi-hauteur FWHM de la bande d'émission vers 1530 et la bande passante effective évaluée par la relation (III.25), augmentent de manière significative avec la teneur d'oxyde de tungstène confirmant l'influence des groupements tungstène sur le site des ions  $Er^{3+}$ .

$$\Delta\lambda_{eff} = \int I(\lambda)d\lambda/I_{max} \quad \text{III.25}$$

Avec  $I(\lambda)$  est l'intensité d'émission de fluorescence à la longueur d'onde  $\lambda$

$I_{max}$  est l'intensité maximale à la longueur d'onde maximale  $\lambda_p$ .

L'élargissement de la bande de luminescence dans les verres SN(x)WE est peut être corrélé soit à un élargissement homogène de la bande de transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  du à un éclatement des composantes Stark, soit à la variation de la structure locale et des nombres de coordination entourant  $Er^{3+}$  site d'ions dû à l'occupation des ions actifs dans les différents sites.

Selon les résultats précédents, l'augmentation de la probabilité de transition, avec la teneur de  $WO_3$ , conduit à une meilleure efficacité de la population de niveau  ${}^4I_{11/2}$  et, après une transition non radiative vers le niveau  ${}^4I_{13/2}$ , une augmentation d'efficacité autour de 1530nm. En outre, elle est référée à la diminution du taux des ions  $OH^-$  (absorption vers 3300 nm figure III.7) qui minimise les pertes non radiatives entre les niveaux  ${}^4I_{13/2}$  et  ${}^4I_{15/2}$ .

D'autre part, La plus grande valeur de  $\Delta\lambda_{eff}$  pourrait être intéressante pour les applications de multiplexage par répartition en longueur d'onde (WDM) [48]. Dans notre cas (cf.TabIII.7), la largeur de la bande effective dans les verres SN(x)WE est supérieure à SNZE0.25[40], GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>[58], et Fluorophosphate L11[60].

A partir du spectre d'émission, certains paramètres spectroscopiques comme la section d'émission stimulée et le gain de bande passante, peuvent être trouvés. D'après la méthode de Ladenburg-Füchtbauer, la section efficace d'émission est déterminée par la relation suivante[61]:

$$\sigma_{emis} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi cn^2 \Delta\lambda_{eff}} A(J \rightarrow J') \quad \text{III.26}$$

Où  $\lambda_p$  est la longueur d'onde d'émission crête,  $n$  : est l'indice de réfraction,  $A(J \rightarrow J')$  est la probabilité de transition radiative spontanée détaillée dans le tableau III.10.

Le gain de bande passante  $FWHM \times \sigma em$  peut être utilisé pour évaluer les propriétés d'amplification de la largeur de bande de l'amplificateur optique. Plus le gain est grand, meilleures sont les propriétés de largeur de bande des amplificateurs optiques [49]. Les valeurs de  $\sigma em_{F.L}$ ,  $\sigma em_{Mc.C}$  et  $FWHM \times \sigma em_{F.L}$  dans différents hôtes des verres sont énumérées dans le tableau III.13

Tableau III.13 : section efficace d'émission stimulée ( $\sigma em$ ) et le gain de la bande passante d'émission d'ions  $Er^{3+}$  vers 1530 nm, pour différentes matrices hôtes.

Le verre	$\sigma_{em}(F-L)$ * $10^{-20} cm^2$	$\sigma_{em}(Mc-C)$ * $10^{-20} cm^2$	$FWHM \times$ $\sigma em_{FL} 10^{-28} cm^3$
SNE	0.69	0.62	334.86
SN10WE	0.93	0.90	465.22
SN20WE	1.09	0.96	581.46
SN30WE	1.02	0.95	597.69
SN40WE	0.96	0.86	588.48
Tellurite[50]	0.75	-	487.5
Germanate[62]	0.57	-	301
Phosphate[63]	0.64	-	236.8
Silicate[64]	0.55	-	220

La valeur de la section efficace d'émission obtenue par la méthode de F-L, est élevée que celle calculée par la méthode de MC. Néanmoins, la même tendance émerge. Cet écart peut s'expliquer par des sources d'erreur significatives pour chacune de ces méthodes, mais ces sources sont entièrement différentes, de sorte que chaque méthode peut servir de contrôle de l'autre. Dans l'approche de McCumber (réciprocité), la concentration doit être connue avec exactitude pour obtenir le spectre de section efficace d'absorption, et les niveaux d'énergie doivent être connus pour calculer les fonctions de partition des

niveaux avec exactitude. Dans la méthode Fuchtbauer-Ladenburg (F-L), la probabilité de transition radiative doit être connue. En outre, des échantillons suffisamment minces avec une concentration de dopant suffisamment faible doivent être utilisés pour minimiser la réabsorption de la fluorescence, ce qui peut causer des problèmes.

Les valeurs de la section efficace calculée à partir de l'équation FL semblent plus appropriées.  $\sigma_{em_{FL}}$  peut être plus théoriquement précise parce qu'elle est basée sur les spectres d'émission et d'absorption (la probabilité de transition spontanée calculée est basée sur les spectres d'absorption).

Les valeurs de section efficace d'émission augmentent légèrement lors de l'augmentation des quantités d'oxyde de tungstène jusqu'à ( $\sigma_{em_{FL}} = 1.09 \times 10^{-20} cm^2$ ) à 20% mol de  $WO_3$ , comme le montre le tableau III.7. Au-delà de 20% d'oxyde de tungstène, la faible diminution correspond à un changement structural des ions de tungstène. La variation de ces paramètres est principalement attribuée aux variations de la structure locale et des nombres de coordination entourant les ions  $Er^{3+}$  par l'occupation des sites actifs dans les divers sites, entraînant un élargissement plus inhomogène de l'émission de fluorescence. Aussi bien, dans la présente étude, on trouve que les valeurs de gain de bande passante augmentent progressivement de 644 à  $832 \times 10^{-28} cm^3$  en fonction de l'insertion d'oxyde de tungstène. Ce gain dans nos échantillons s'avère être plus élevé que celui des autres hôtes de verre indiqués dans le tableau III.13.

#### III-5-4 Déclins de fluorescence :

Il est bien connu que les courbes de déclin donnent des informations relatives aux durées de vie mesurées d'un état excité d'un ion RE actif dans n'importe quel matériau hôte. En particulier pour les matériaux dopés  $Er^{3+}$ , ces mesures de déclin sont très utiles pour obtenir une idée complète des mécanismes de transfert d'énergie impliqués dans le processus d'émission.

Les spectres de déclin de fluorescence ont été enregistrés avec un spectrofluoromètre (Fluorolog3, Horiba), équipé d'un photomultiplicateur sensible au rouge (Hamamatsu R928P). avec une lampe flash au xénon à impulsions de micro-seconde,  $\mu F900$  (60 W), a été utilisée comme source laser d'excitation. Les temps de déclin de la fluorescence de l'ion  $Er^{3+}$ , autour de 1530 nm, ont été mesurés sous une excitation de 980 nm, afin de déterminer les durées de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ . Nous avons étudié l'évolution de la durée de vie de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  en fonction de quantités d'oxyde de tungstène

sont représentés sur la figure III.13 . D'après la figure III.13 , on observe que les courbes de déclin de tous les verres SNWE sont de nature exponentielle unique. A partir de ces courbes, les durées de vie mesurées peuvent être évaluées à l'aide de l'équation  $I(t)=I_0\exp(t/\tau_m)$ , où  $I_0$  est constant,  $I(t)$  est l'intensité d'émission,  $\tau_m$  est la durée de vie mesurée [65]. Le tableau III.14 donne les valeurs de durée de vie mesurées obtenues pour tous les verres SN(x)WE ainsi que la durée de vie radiative ( $\tau_r$ ). À partir du tableau III.8, on peut observer que La durée de vie de fluorescence  $\tau$ , évaluée à partir de ces graphiques, est apparemment plus courte que les durées de vie radiative  $\tau_r$  calculées à partir de la théorie J-O .Une telle différence suggère évidemment la relaxation multi-phonon.

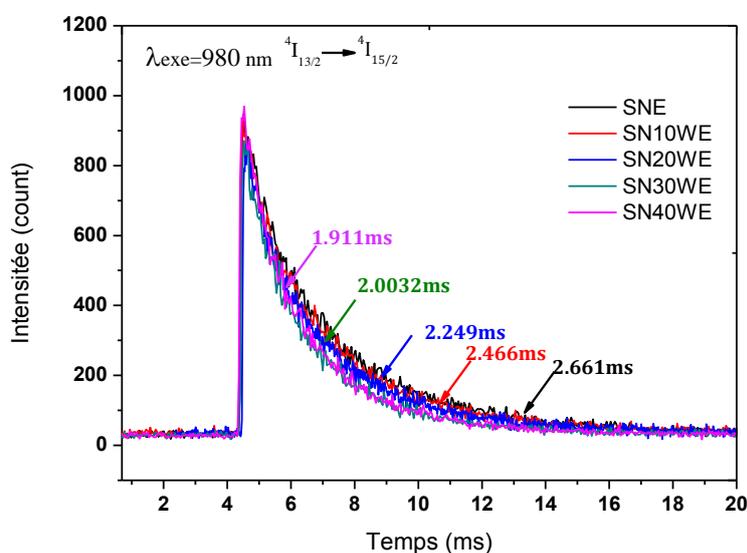


Figure III.13: Déclin de fluorescence autour 1530 nm, des verres SN(x)WE

Tableau III.14: le durée de vie expérimentale, théorique  $\tau_{rad}$  et le rendement quantique ( $\eta$ ) autour 1530 nm, des verres SN(x)WE.

composition	$A_r$	$\tau_{mes}(ms)$	$\tau_{rad} (ms)$	$\eta \%$	$W_{NR}(s^{-1})$
SNE	191.7	2.66	4.5	59.11	153.72
SN10WE	310	2.46	3.23	76.16	96.91
SN20WE	366	2.25	2.73	82.42	78.14
SN30WE	357	2.00	2.75	72.73	136.36
SN40WE	358	1.91	2.87	66.55	175.13
55Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10WO <sub>3</sub> [43]	-	-	-	49	-
30PbO-70B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [66]	261.94	1.25	3.82	32	538.6
40PbBr <sub>2</sub> -60TeO <sub>2</sub> [67]	306	1.67	3.27	51	293

La distribution de la transition radiative et non radiative au cours d'un processus d'émission d'ions de terres rares est évaluée par un paramètre connu sous le nom rendement quantique  $\eta$ , et peut être déterminée par[5]

$$\eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}} \quad \text{III.27}$$

Le rendement quantique calculé pour toutes les séries de verre et certains autres systèmes de verre sont répertorié dans le tableau III.14. On peut voir que le rendement quantique pour les échantillons de verre étudiés est relativement plus élevée que les derniers verres dans Tableau III.14 et leur valeur augment lors de l'ajout d'oxyde de tungstène, Il prend sa meilleure valeur (82.42%) lorsque la composition SN20WE.

Il est bien connu que le taux de transition non radiatif  $W_{NR}$  est donné par trois facteurs: Taux de décroissance multiphonon  $W_{mp}$ , taux de relaxation croisée  $W_{CR}$  et transfert d'énergie aux impuretés (groupes OH)  $W_{ET}$ , qui peut être décrit comme [66] :

$$W_{NR} = W_{mp} + W_{CR} + W_{ET} = W_{mes} - W_R \quad \text{III.28}$$

où  $W_{mes}$  est le taux de décroissance mesuré de la fluorescence à partir du niveau d'énergie de l'état excité d'un ion de terre rare,  $W_{mes} = 1/\tau_{mes}$ .  $W_R = A(j \rightarrow j)$  est le taux de transition radiatif, donc :

$$W_{NR} = \frac{1}{\tau_{mes}} - \frac{1}{\tau_{rad}} \quad \text{III.29}$$

Les valeurs de  $W_{NR}$  de tous les verres sont énumérées dans le tableau III.8. On peut montrer que le  $W_{NR}$  diminue, avec la valeur la plus faible de 78.14 s<sup>-1</sup> dans le verre SN20WE, après avoir augmenté pour atteindre 175.13 s<sup>-1</sup> à la SN40WE.

Plus l'énergie de phonons du verre hôte est grande, plus la probabilité de décroissance non radiative est élevée, par conséquent, il y a abaissement de la durée de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> d'ion Er<sup>3+</sup>. Au contraire, plus l'énergie de phonons du hôte verre est faible, plus l'émission d'up-conversion n'est élevée, ce qui est également une propriété désavantageuse pour un amplificateur optique. Ainsi, les verres hôte devrait avoir une énergie de phonon moyenne pour réaliser de bonnes propriétés d'amplification.

La décroissance de la durée de vie dans les verres étudiés peut être expliquée comme suit:

- ✓ L'énergie de phonon des liaisons W-O est supérieure à celle de Sb-O, avec la substitution de  $\text{WO}_3$  par  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , le taux de transition non radiatif de  $\text{Er}^{3+}$  augmente, ce qui conduit à une diminution des durées de vie mesurées.
- ✓ La durée de vie radiative calculée par la théorie de Judd-Ofelt est inversement proportionnelle à l'indice de réfraction de l'hôte en verre, en raison de l'indice de réfraction des échantillons de verre croissant avec l'augmentation de la quantité d'oxyde de tungstène.
- ✓ L'ion  $\text{OH}^-$  libre dans le verre est considéré comme l'un des centres de quenching de luminescence dans les verres dopés  $\text{Er}^{3+}$ . Il est attribué à la forte vibration d'étirement de  $\text{OH}^-$  à  $\sim 3268\text{cm}^{-1}$ . L'énergie de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de  $\text{Er}^{3+} \sim 6536\text{cm}^{-1}$  correspond à l'énergie de la seconde harmonique de la vibration d'étirement  $\text{OH}^-$ . En conséquence, la relaxation non radiative se produit par excitation de deux quanta vibrationnels  $\text{OH}^-$  lorsqu'un  $\text{Er}^{3+}$  est couplé à  $\text{OH}^-$ . Cependant, le contrôle des bandes  $\text{OH}^-$  n'est pas pris en compte dans notre expérience, si les bandes  $\text{OH}^-$  d'échantillons de verre sont éliminées, les durées de vie des niveaux  ${}^4\text{I}_{13/2}$  d' $\text{Er}^{3+}$  seront plus longues.

### III-6 Conclusion :

L'investigation des systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$  a mis en évidence que ces verres sont très stable envers la cristallisation. L'évolution de la plupart des propriétés physiques des verres SNW(x)E, ont donné une évolution linéaire des propriétés physique en fonction du taux de l'oxyde de tungstène dans le verre. D'autre part, Les données tirées de la spectroscopie vibrationnelle de l'infrarouge et Raman, montrent les modifications structurales du réseau covalent induites par l'addition de l'oxyde de tungstène, ce qui entraîne des modifications dans les propriétés physiques notamment optiques. Les valeurs du gap optique dans les différents échantillons révèlent que la limite d'absorption dans le domaine UV-Visible des verres SN(x)WE est située à  $\sim 400$  nm, ce qui signifie que ces verres sont opaques au rayonnement ultraviolet et explique la couleur jaunâtre de ces échantillons.

En résumé, les propriétés spectroscopiques de l'émission à  $1.53\mu\text{m}$  de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans les verres SNW(x)E ont été étudiées pour le développement de l'amplificateur de fibre à large bande. Ces verres présentent une importante et significative émission dans le proche infrarouge à  $1.53\mu\text{m}$

La largeur FWHM de l'émission de luminescence de  $1.53\mu\text{m}$  varie de 48.37 à 61.35 nm et les sections efficaces d'émission augmentent de  $0.69 \times 10^{-20}$  à  $1.09 \times 10^{-20} \text{cm}^2$  avec une teneur en  $\text{WO}_3$  croissante de 0 à 20 (% mole), qui sont comparables ou supérieures à celles des verres à base de bismuth et de tellure dopés  $\text{Er}^{3+}$ . Ces résultats indiquent que le SN(x)WE est un matériau hôte prometteur pour les amplificateurs optiques à large bande dans le système WDM.

**Bibliographie du Chapitre III**

- [1] C.G. Atkins, J.F. Massicott, J.R. Armitage, R. Wyatt, B.J. Ajnslie, S.P. Craig-Ryan, *J. Electron. Lett.* 25 (1989) 910.
- [2] Q. Qian, Y. Wang, Q.Y. Zhang, G.F. Yang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, *J. Non. Cryst. Solids* 354 (2008) 1981–1985.
- [3] Y. Ohishi, A. Mori, M. Yamada, H. Ono, Y. Nishida, K. Oikawa, *J. Opt. Lett.* 23 (1998) 274–276.
- [4] H. Ebendorff-heidepriem, *J. Non. Cryst. Solids* 240 (1998) 66–78.
- [5] A.A. Reddy, S.S. Babu, K. Pradeesh, C.J. Otton, G. Vijaya Prakash, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4047–4052.
- [6] Q.Y. Zhang, T. Li, D.M. Shi, G.F. Yang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, S. Buddhudu, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 10–14.
- [7] I.I. Oprea, H. Hesse, K. Betzler, *J. Opt. Mater.* 28 (2006) 1136–1142.
- [8] J. Yang, S. Dai, N. Dai, S. Xu, L. Wen, L. Hu, Z. Jiang, *J. Opt. Soc. Am. B* 20 (2003) 810.
- [9] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520.
- [10] B.M. Walsh, *J. Adv. Spectroscopy Lasers Sens.* (2006) 403–433.
- [11] R.G. Orman, PhD Thesis, University of Warwick, 2010.
- [12] V. Dimitrov, M. Arnaudov, Y. Dimitriev, *J. Monatshefte Für Chemie Chem. Mon.* 115 (1984) 987–991.
- [13] K. Ouannes, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2015.
- [14] K. Terashima, S. Tamura, S.H. Kim, T. Yoko, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2903–2909.
- [15] G.A. Kumar, E. De la Rosa, H. Desirena, *J. Opt. Commun.* 260 (2006) 601–606.
- [16] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750.
- [17] A. Edukondalu, V. Sathe, S. Rahman, K. Siva Kumar, *J. Phys. Condens. Matter* 438 (2014) 120–126.
- [18] P.P. Kumari, *J. Solid State Ionics* 2 (1998) 15.
- [19] J.A. Duffy, M.D. Ingram, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6448–6454.
- [20] J.A. Duffy, *J. Chem. Educ.* 73 (1996) 1138.
- [21] A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E.I. Kamitsos, L. Wondraczek, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 3259–3272.
- [22] V. Dimitrov, T. Komatsu, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 45 (2010) 219–250.
- [23] M.N. Azlan, M.K. Halimah, S.Z. Shafinas, W.M. Daud, *J. Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 319–335.
- [24] J.A. Duffy, *J. Non. Cryst. Solids* 297 (2002) 275–284.
- [25] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, *J. Phys. B Sci. Direct* 392 (2007) 132–136.
- [26] T. Honma, R. Sato, Y. Benino, T. Komatsu, *J. Non. Cryst. Solids* 272 (2000) 1–13.
- [27] M. Baazzouzi, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2014.
- [28] M. Letz, U. Peuchert, B. Schreder, K. Seneschal, *J. Non. Cryst. Solids* 351 (2005) 1067–1071.
- [29] K. Swapna, S. Mahamuda, M. Venkateswarlu, A. Srinivasa Rao, M. Jayasimhadri, S. Shakya, G.V. Prakash, *J. Lumin.* 163 (2015) 55–63.
- [30] E.A. Davis, N.F. Mott, *J. Cavendish Lab. Univ. Cambridge* (2006) 37–41.
- [31] Y.B. Saddeek, K.A. Aly, A. Dahshan, I.M.E. Kashef, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 210–213.
- [32] Y.R. Rao, Thèse de Doctorat, Osmania University, 2014.
- [33] Z. Pan, S.H. Morgan, B.H. Long, *J. Non. Cryst. Solids* 185 (1995) 127–134.
- [34] S.G. Tomlin, E. Khawaja, G.K.M. Thutupalli, *J. Phys. C Solid State Phys.* 9 (1976)

- 4335–4347.
- [35] G. Pal, D.P. Singh, *J. Phys. B Phys. Condens. Matter* 406 (2011) 640–644.
- [36] M. Abdel-Baki, F.A. Abdel-Wahab, A. Radi, F. El-Diasty, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1457–1470.
- [37] M. Salagram, V. Krishna Prasad, K. Subrahmanyam, *J. Opt. Mater.* 18 (2002) 367–372.
- [38] I. Vasilief, Thèse de Doctorat, l'université clude bernard-lyon1, 2003.
- [39] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4412.
- [40] M. Hamzaoui, Thèse de Doctorat, Université de Biskara, 2013.
- [41] L. Petit, Thèse de Doctorat, L'Université Bordeaux1, 2002.
- [42] M. Reza Dousti, P. Ghassemi, M.R. Sahar, Z.A. Mahraz, *J. Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 111–119.
- [43] J. Wang, Y. Zhou, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, *J. Phys. Condens. Matter* 400 (2007) 224–228.
- [44] Q. Qian, Q.Y. Zhang, H.F. Jiang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, *J. Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 2220–2225.
- [45] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 1010–1026.
- [46] R. Jacobs, M. Weber, *IEEE J. Quantum Electron.* 12 (1976) 102–111.
- [47] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M.F.-J. of Luminescence, U. 2014, *J. Lumin. Elsevier* 148 (2014) 249–255.
- [48] W. Stambouli, H. Elhouichet, *J. Opt. Quantum Electron.* 49 (2017).
- [49] G.F. Yang, Q.Y. Zhang, T. Li, D.M. Shi, Z.H. Jiang, *J. Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 69 (2008) 41–48.
- [50] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8451–8454.
- [51] F. Yang, B. Huang, L. Wu, S. Peng, Y. Qi, Y. Zhou, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* (n.d.).
- [52] A.A. Assadi, K. Damak, R. Lachheb, A. Herrmann, E. Yousef, C. Rüssel, R. Maalej, *J. Alloys Compd.* 620 (2015) 129–136.
- [53] O. Ayodele, Thèse de Doctorat, University of Nottingham, 2015.
- [54] I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Ferid, R. Chtourou, M. Oueslati, *J. Opt. Mater.* 32 (2010) 743–747.
- [55] G. Bilir, G. Ozen, D. Tatar, M.L. Öveçoğlu, *J. Opt. Commun.* 284 (2011) 863–868.
- [56] D.M. Shi, Y.G. Zhao, X.F. Wang, *J. Phys. B Condens. Matter* 406 (2011) 2588–2593.
- [57] C. Ming, F. Song, Y. Yu, G. Zhang, Q. Wang, H. Yu, T. Sun, J. Tian, *Opt. Commun.* 284 (2011) 1868–1871.
- [58] W.L. Barnes, R.I. Laming, E.J. Tarbox, P.R. Morkel, *J. Quantum Electron.* 27 (1991) 1004–1010.
- [59] G.C. Righini, C. Arnaud, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, A. Chiasera, P. Feron, M. Ferrari, M. Montagna, G. Nunzi Conti, S. Pelli, H. Portales, C. Siligardi, A. Speghini, L. Zampedri, *J. Opt. Mater.* 27 (2005) 1711–1717.
- [60] G.C. Righini, M. Ferrari, *J. Riv. Del Nuovo Cim.* 28 (2005) 1–53.
- [61] J.F. Philipps, T. Töpfer, D. Ehrt, R. Sauerbrey, H. Ebendorff-Heidepriem, *J. Appl. Phys. B Laser Opt.* 405 (2001) 399–405.
- [62] H. Lin, E.Y.B. Pun, S.Q. Man, X.R. Liu, *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.* 18 (2001) 602–609.
- [63] G.C. Righini, S. Pelli, M. Fossi, M. Brenci, A.A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Int. Soc. Opt. Photonics* 4282 (2001) 210.
- [64] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 73 (1993)

- 8451–8454.
- [65] Y.Y. Choi, K.S. Sohn, H.D. Park, S.Y. Choi, J. Mater. Res. 16 (2001) 881–889.
- [66] Q. Chen, M. Ferraris, D. Milanese, Y. Menke, E. Monchiero, G. Perrone, J. Non. Cryst. Solids 324 (2003) 12–20.
- [67] Y. Ding, S. Jiang, B.C. Hwang, T. Luo, N. Peyghambarian, Y. Himei, T. Ito, Y. Miura, J. Opt. Mater. 15 (2000) 123–130.

---

Chapitre IV

*Effet de la concentration  
d'erbium sur les propriétés  
optiques des verres  
 $Sb_2O_3$ - $Na_2O$ - $WO_3$*

---

## IV-1 Introduction

La spectroscopie des verres massifs dopés  $Er^{3+}$  est étudiée dans le but d'établir les paramètres spectroscopiques clefs de l'amplification à  $1.53\mu m$ , en particulier le meilleur compromis entre l'énergie absorbée et le stockage de l'énergie dans le niveau émetteur  $^4I_{13/2}$ . Ainsi, les durées de vie des niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{11/2}$  et les processus de transfert d'énergie par addition de photons sont analysés en fonction de la concentration des ions  $Er^{3+}$ .

Ce chapitre relate certaines propriétés spectroscopiques des ions  $Er^{3+}$  dans les verres antimonio-tungstate décrits dans le chapitre précédent. En effet le caractère nouveau de cette composition donne un intérêt particulier à ce travail. Ce verre est particulièrement intéressant pour sa stabilité thermique et ses qualités optiques. Les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt ont été déduits des spectres d'absorption afin de déterminer les propriétés radiatives théoriques des ions  $Er^{3+}$  comme les probabilités de transition, les taux de branchements ou les durées de vie des états excités. Les échantillons ont été excités par des sources laser à  $980\text{ nm}$  et les résultats sont comparés aux prévisions théoriques.

Ce travail présente la spectroscopie d'émission par absorption d'un photon, l'étude du processus d'upconversion d'énergie et la mesure des durées de vie de certains états excités. Les mécanismes de transitions électroniques aboutissant aux fluorescences observées ont été déterminés à l'aide de l'analyse de Judd-Ofelt. Ce chapitre s'intéresse également à l'influence de facteurs tels que le choix de la concentration du dopage sur les mécanismes de désexcitation des ions  $Er^{3+}$  dans les verres d'antimonio-tungstate.

Cette étude a été réalisée au niveau de laboratoire des matériaux photonique du département de Physique de l'Université de Mohamed kheider à Biskra.

## IV-2-Verres étudiés :

La composition du verre choisi pour cette étude est :  $60Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3$ . Elle a été choisie du faite que ce verre possède des paramètres radiatifs supérieurs tels que la section efficace d'émission et le gain de bande passante. Les différentes concentrations d' $Er_2O_3$  utilisés sont 0.25, 0.5, 0.75, 1 et 1.25 (% mol.). Les conditions de synthèse utilisées ne permettent de dissoudre plus que 1.25 (% mol.) au maximum d' $Er_2O_3$ .

Les échantillons obtenus sont présentés dans la figure suivant :



Figure IV.1 : échantillons des verres SNW(x)E .

Les indices de réfraction ( $n$ ) des échantillons ont été mesurés en utilisant un MetriconM2010 avec une précision de  $\pm 1.10^{-4}$ . Nous présentons dans le tableauVI-1 les paramètres de Cauchy qui sont dérivées des valeurs de l'indice de réfraction obtenu sur les verres SNW(x)Er.

Tableau VI.1: les paramètres de Cauchy A, B et C dès l'indice de réfraction des verres SNW(x)E.

Les verres	Nombre d'ions Er $\times 10^{-19} cm^{-3}$	Indice de réfraction ( $\pm 0.0001$ )			Facteur de corrélation
		A	B	C	
SNW0.25E	6.25	1.949	2.569E4	4.583E8	0.99915
SNW0.5E	12.58	1.953	2.520E4	5.971E8	0.99997
SNW0.75E	18.86	1.954	2.520E4	5.971E8	0.99997
SNW1E	25.12	1.956	2.532E4	5.581E8	0.99995
SNW1.25E	31.37	1.959	2.519E4	5.971E8	0.99997

### IV-3 Spectroscopie d'absorption et section efficace d'absorption :

L'absorption d'un verre est le premier des paramètres spectroscopiques étudié. En effet, à partir de la mesure d'absorption, il est possible de calculer les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde. Il est également possible de remonter aux différents paramètres spectroscopiques des niveaux énergétiques de l'ion  $Er^{3+}$  grâce à l'analyse de Judd-Ofelt.

La figure III.3 montre les spectres d'absorption des verres SNW(x)E. Ils ont été obtenus à partir du dispositif expérimental décrit dans le chapitre (III).Le spectre d'absorption se compose de sept multiplets que nous avons expliqué plus tôt. Nous notons que l'augmentation de la concentration d' $Er_2O_3$  est associée à l'élargissement des bandes et l'augmentation de l'intensité des pics. Il est possible que le nombre accru d'ions  $Er^{3+}$  puisse permettre aux ions d'occuper des sites supplémentaires fournis par le réseau de verre de

SNW. Cette distribution inhomogène des sites  $Er^{3+}$  se reflète normalement dans la largeur du spectre d'absorption de l'état fondamental.

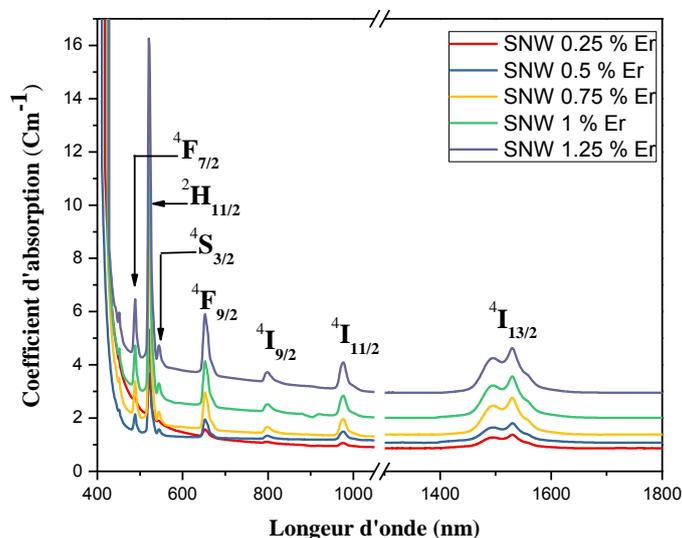


Figure IV.2: Spectres d'absorption des verres SNW(x)E.

Tableau IV.2 Les paramètres d'absorptions des verres SNW(x)E.

Les verres		Transition de ${}^4I_{15/2}$ à						
		${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{9/2}$	${}^4F_{9/2}$	${}^4S_{3/2}$	${}^4H_{11/2}$	${}^4F_{7/2}$
		Longueur d'onde correspondante (nm)						
		1530	977	798	652	544	521	489
SNW0.25Er	FWHM (nm)	79.80	0.45	0.14	0.87	0.10	2.79	0.32
	$\int \sigma_{abs} d\lambda \cdot 10^{-27} \text{ cm}^3$	64.07	4.52	1.27	6.43	0.75	20.84	2.30
SNW0.5Er	FWHM (nm)	81.92	0.88	0.29	1.70	0.20	5.26	0.75
	$\int \sigma_{abs} d\lambda \cdot 10^{-27} \text{ cm}^3$	60.20	6.89	2.14	10.36	1.29	31.98	4.47
SNW0.75Er	FWHM (nm)	74.06	1.05	0.36	2.13	0.26	6.24	0.96
	$\int \sigma_{abs} d\lambda \cdot 10^{-27} \text{ cm}^3$	52.98	7.08	2.15	10.88	1.34	31.84	4.79
SNW1Er	FWHM (nm)	76.2-	1.02	0.35	2.06	0.252	6.07	0.93
	$\int \sigma_{abs} d\lambda \cdot 10^{-27} \text{ cm}^3$	48.48	6.81	2.11	10.43	1.31	30.63	4.61
SNW1.25Er	FWHM (nm)	73.45	1.02	0.35	2.04	0.250	5.93	0.92
	$\int \sigma_{abs} d\lambda \cdot 10^{-27} \text{ cm}^3$	38.48	6.90	2.17	10.60	1.34	30.86	4.70

Nous avons rassemblé dans le tableau IV.2 Les multiplets, la largeur à mi-hauteur des raies d'absorption (FWHM) et les intégrales des sections efficaces ( $\int \sigma_{abs} d\lambda$ ). Les valeurs tabulées ici seront des valeurs d'entrée nécessaires pour l'analyse Judd-Ofelt.

Les sections efficaces d'absorption et la largeur effective à mi-hauteur des raies d'absorption, augmentent avec la teuneur des ions d' $Er_2O_3$  jusqu'à 0.75% mol puis, décroît au-delà, traduisant une variation de l'environnement des ions  $Er^{3+}$  dans la matrice vitreuse.

#### IV-4 Analyse de Judd-Ofelt :

L'objectif de cette étude est de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt (J-O),  $\Omega_t$ , dans les différents verres dopés aux ions  $Er^{3+}$  et de comprendre leurs évolutions en fonction de concentration de dopant.

Les calculs de J-O nous permettent à partir des spectres d'absorption illustrés dans la figure IV.2, de déterminer les paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$ , les forces d'oscillateurs, les forces de transitions et le facteur de qualité spectroscopique. La même procédure a été utilisée que celle utilisée pour les verres SN(x)WE (cf.chapitreIII). Les valeurs expérimentales obtenues des force d'oscillateur et de transition sont récapitulées dans les tableaux (IV.3), (IV.4) respectivement. Ils ont permis de déterminer les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ .

Tableau IV.3: Les forces de transition d'ions  $Er^{3+}$  dans les verres SNW(x)E.

Les verres	Force de transition $\times 10^{-20} cm^2$	Transition de $^4I_{15/2}$ à						
		$^4I_{13/2}$ 1530	$^4I_{11/2}$ 980	$^4I_{9/2}$ 800	$^4F_{9/2}$ 652	$^4S_{3/2}$ 544	$^4H_{11/2}$ 522	$^4F_{7/2}$ 489
SNW0.25Er	$S_{DE}^{exp}$	2.91	0.54	0.27	1.20	0.20	4.77	0.79
	$S_{DE}^{cal}$	2.63	0.84	0.15	1.20	0.37	4.77	1.17
SNW0.5Er	$S_{DE}^{exp}$	2.50	0.55	0.22	1.31	0.17	4.84	0.72
	$S_{DE}^{cal}$	2.29	0.73	0.21	1.27	0.32	4.83	1.06
SNW0.75Er	$S_{DE}^{exp}$	2.28	0.56	0.22	1.38	0.18	4.82	0.77
	$S_{DE}^{cal}$	2.14	0.68	0.25	1.33	0.29	4.82	1.02
SNW1Er	$S_{DE}^{exp}$	1.93	0.54	0.22	1.32	0.17	4.63	0.75
	$S_{DE}^{cal}$	1.85	0.59	0.26	1.28	0.24	4.63	0.90
SNW1.25Er	$S_{DE}^{exp}$	1.47	0.55	0.22	1.34	0.18	4.65	0.76
	$S_{DE}^{cal}$	1.49	0.48	0.31	1.30	0.18	4.65	0.77

Tableau IV.4: Force de l'oscillateur mesurée et calculée d'ions  $Er^{3+}$  dans les verres SNW(x)E

Les verres	Force d'oscillateur $F_{DE}$ $\times 10^{-6} cm^2$	Transition de $^4I_{15/2}$ à						
		$^4I_{13/2}$	$^4I_{11/2}$	$^4I_{9/2}$	$^4F_{9/2}$	$^4S_{3/2}$	$^4H_{11/2}$	$^4F_{7/2}$
		1530	980	800	652	544	522	489
SNW0.25Er	$F_{DE}^{exp}$	2.47	0.73	0.45	2.51	0.52	12.94	2.31
	$F_{DE}^{cal}$	2.25	1.14	0.25	2.51	0.96	12.93	3.43
SNW0.5Er	$F_{DE}^{exp}$	2.12	0.75	0.37	2.76	0.43	13.15	2.12
	$F_{DE}^{cal}$	1.97	1.00	0.36	2.67	0.81	13.15	3.11
SNW0.75Er	$F_{DE}^{exp}$	1.94	0.77	0.38	2.90	0.46	13.14	2.27
	$F_{DE}^{cal}$	1.84	0.93	0.42	2.81	0.75	13.14	2.99
SNW1Er	$F_{DE}^{exp}$	1.64	0.74	0.37	2.78	0.44	12.62	2.20
	$F_{DE}^{cal}$	1.59	0.81	0.44	2.70	0.63	12.63	2.65
SNW1.25Er	$F_{DE}^{exp}$	1.25	0.75	0.38	2.83	0.45	12.71	2.24
	$F_{DE}^{cal}$	1.29	0.66	0.52	2.75	0.48	12.72	2.28

Rappelons que les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , caractérisant le couple matrice-ion dopant. Ils dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l'ion dopant et de la covalence des sites de ces ions [1]. Ils permettent, donc, de relier les performances spectroscopiques à la composition du verre afin d'obtenir les meilleures émissions spontanées des ions activateurs [2]

L'usage des forces d'oscillateur expérimentales à partir des spectres d'absorption et l'utilisation des valeurs des éléments de matrice réduits et d'autres paramètres permettent d'accéder aux paramètres de J-O  $\Omega_t$  (t= 2,4,6) par la méthode des moindres carrés.

Les résultats des paramètres  $\Omega_t$ , le facteur de qualité spectroscopique et leurs écarts RMS pour différentes composition des verres sont énumérés dans tableau suivant :

Tableau IV.5: l'intensité  $\Omega_t$ , facture de qualité  $Q_F$  et écarts RMS des verres SNW(x)E

composition	$N \times 10^{-19}$ $cm^{-3}$	$\Omega_t \times (10^{-20})$			$Q_F =$ $\Omega_4 / \Omega_6$	$RMS \times 10^{-20}$
		$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$		
SNW0.25Er	6.25	6.03	0.77	1.69	0.45	0.299
SNW0.5Er	12.58	5.94	1.14	1.42	0.80	0.231
SNW0.75Er	18.86	5.81	1.36	1.30	1.05	0.165
SNW1Er	25.12	5.52	1.44	1.10	1.31	0.102
SNW1.25Er	31.37	5.43	1.71	0.83	2.06	0.058

Les valeurs des paramètres  $\Omega_t$  trouvés sont en bon accord avec celles rapportées dans de nombreuses matrices de verre antimoine [3,4] avec des écarts RMS les plus faibles, ce qui indique un bon accord entre les forces expérimentales et calculées des différentes transitions montrés dans le tableau IV.3. Ce qui démontre la validité de la théorie Judd-Ofelt. Les valeurs de  $\Omega_4$  présentent une variation monotone indiquant moins de sensibilité à l'environnement de l'ion actif. Par contre,  $\Omega_2$  et  $\Omega_6$ , diminuent à mesure que la concentration en ions erbium augmente ce qui suggéré une forte dépendance vis-à-vis de l'environnement autour de l'ion actif. En effet :

- Le paramètre  $\Omega_2$  est attribué à la symétrie du milieu environnant contenant les ions RE et une diminution de la symétrie est attribuée à l'augmentation du  $\Omega_2$ [5]. Par conséquent, l'augmentation de la concentration en ions  $Er^{3+}$  dans le verre entraîne une augmentation de la symétrie autour des terres rares.
- Selon des études antérieures[6], l'intensité du paramètre  $\Omega_6$  est lié à la caractéristique de liaison des ions  $Er^{3+}$  avec leurs ligands environnants. Il diminue avec l'augmentation de la covalence dans les liaisons Er-O. l'insertion d'oxyde erbium dans notre amène une augmentation de la covalence de la liaison Er-O dans les verres SNW(x)E. ainsi, les valeurs de  $\Omega_6$  présentent une diminution.

Le facteur de la qualité spectroscopique, défini comme  $Q_F = \Omega_4/\Omega_6$ , est fréquemment utilisé pour estimer l'efficacité d'émission laser des verres. Il est un indicateur important pour prédire le comportement de différentes transitions laser dans une matrice donnée[7]. Un intense effet laser pour  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  est obtenu pour des valeurs de  $Q_F$  faibles[8].

Dans ce travail, le facteur de qualité spectroscopique calculé montre également une tendance croissante pour les concentrations élevées des ions  $Er^{3+}$ . Il convient aussi de noter que la présence excessives des ions  $Er^{3+}$  conduit aussi à une extinction de la luminescence causée par le phénomène de *concentration quenching* ou le phénomène de transfert d'énergie entre les ions  $Er^{3+}$ .

#### IV-4-1 Calcul des paramètres radiatifs

L'obtention des paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  permet, en utilisant les équations III.19, III.21 et III.22 (détaillées dans le chapitre précédent dans la partie III.5.1.4), de calculer certains caractéristiques radiatives théoriques tels que la probabilité d'émission radiative  $A_{rad}$  pour une transition d'un état excité  $|\psi_J\rangle$  vers un état

fondamentale  $|\psi_j\rangle$ , le temps de vie radiatif  $\tau_{rad}$  d'un niveau excité et le taux de branchement  $\beta_{j,j}$ . Les données calculées concernant les verres SNW(x)E sont résumées dans le tableau VI-6..

Tableau IV.6: les valeurs des probabilités de transition radiative (Arad), rapports de branchement ( $\beta$ ) et les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) dans les verres SNW(x)E .

transition	$\lambda_{max}$	SNW0.25Er			SNW0.5Er			SNW0.75Er			SNW1Er			SNW1.25Er		
		Ar (s <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\tau_f$ (ms)	Ar (s <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\tau_f$ (ms)	Ar (s <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\tau_f$ (ms)	Ar (s <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\tau_f$ (ms)	Ar (s <sup>-1</sup> )	$\beta$	$\tau_f$ (ms)
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1533	366	1.000	2.73	331	1.000	3.02	316	1.000	3.16	287	1.000	3.48	250	1.000	4.00
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2686.1	49	0.100	2.04	44	0.108	2.45	42	0.110	2.62	38	0.113	2.99	32	0.116	3.62
$^4I_{15/2}$	976	440	0.900		364	0.892		340	0.890		297	0.887		244	0.884	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4629.6	2	0.007	3.51	1	0.003	3.00	1	0.003	2.75	1	0.003	2.75	1	0.003	2.54
$^4I_{13/2}$	1739.1	124	0.435		106	0.318		97	0.266		83	0.228		64	0.162	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	811.49	159	0.558		226	0.679		266	0.731		280	0.769		329	0.835	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3553.7	10	0.003	0.31	10	0.003	0.28	9	0.002	0.26	9	0.002	0.26	9	0.002	0.25
$^4I_{11/2}$	1973.2	181	0.056		157	0.044		147	0.038		128	0.034		104	0.026	
$^4I_{13/2}$	1137.6	505	0.156		713	0.199		838	0.218		882	0.234		1035	0.261	
$^4I_{15/2}$	653	2532	0.784		2707	0.755		2848	0.741		2755	0.730		2810	0.710	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1719.7	129	0.025	0.20	119	0.027	0.23	116	0.029	0.25	105	0.031	0.29	93	0.036	0.39
$^4I_{11/2}$	1239.3	91	0.018		79	0.018		73	0.018		63	0.019		50	0.019	
$^4I_{13/2}$	848	1350	0.265		1143	0.264		1049	0.264		892	0.263		676	0.261	
$^4I_{15/2}$	548	3529	0.692		2987	0.690		2742	0.689		2331	0.687		1767	0.683	
$^4H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	2545.2	59	0.003	0.05	59	0.003	0.05	58	0.003	0.05	55	0.003	0.06	55	0.003	0.05
$^4I_{9/2}$	1467.1	254	0.014		245	0.013		239	0.013		224	0.012		214	0.012	
$^4I_{11/2}$	1114.1	127	0.007		140	0.007		148	0.008		146	0.008		155	0.008	
$^4I_{13/2}$	795.7	258	0.014		266	0.014		271	0.014		260	0.014		262	0.014	
$^4I_{15/2}$	522	17685	0.962		18050	0.962		18050	0.962		17403	0.962		17572	0.962	

Les mêmes observations que nous avons vue dans le chapitre précédent concernant les émissions susceptibles de donner lieu à des émissions laser dans ce tableau sont :

- ✓ l'émission dans l'infrarouge à 1530 nm ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) possède une large valeur de  $\beta_{J'J} = 1$  et faible probabilités de transition radiative  $A_{rad}(J'J)$  (366 ~ 250),
- ✓ l'émission rouge à 653 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), avec les valeurs de  $\beta_{J'J} = (0.784 \sim 0.710)$  et  $A_{rad}(J'J) = (2532 \sim 2848)$ .
- ✓ l'émission verte à 548 nm ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) avec les valeurs de  $\beta_{J'J} \approx 0.962$  et  $A_{rad}(J'J) = (18050 \sim 17403)$ .
- ✓ l'émission violette à 522 nm ( ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) avec les valeurs de  $\beta_{J'J} = (0.692 \sim 0.683)$  et  $A_{rad}(J'J) = (3529 \sim 1767)$ .

En général, on peut observer une tendance à la baisse dans chaque transition à mesure que la concentration de Er augmente et les valeurs obtenues sont en bon accord avec les autres valeurs rapportées [9–11]

#### **IV-5 Spectroscopie d'émission et section efficace d'émission :**

Tous les spectres d'émission de la figure IV.3 ont été mesuré par le dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédente (Section III.5.3), Nous avons choisi l'excitation de longueur d'onde 980 nm pour enregistrer les spectres d'émission des ions  $Er^{3+}$  dans le domaine spectral 1400–1700 nm. Ces spectres sont caractérisés par la présence de la bande d'émission à la longueur d'onde 1530 nm associée à la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

Dans le tableau IV.7, nous résumons certaines des propriétés optiques de l'émission à 1533 nm des verres SNW(x)E, à savoir: FWHM, la bande de passante effective d'émission ( $\Delta\lambda_{eff}$ ), les sections efficaces d'émission calculées par la méthode de Ladenburg-Füchtbauer (cf. relation III.25) et le la gain de bande passante d'émission. Ce sont les paramètres important pour les applications des amplificateurs optiques.

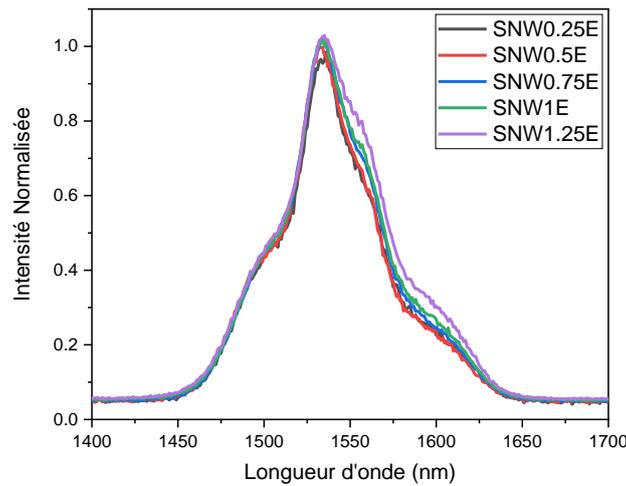


Figure IV.3 :Emission normalisée à 1532 nm des verres SNW(x)E.

Tableau IV.7 : FWHM,  $\Delta\lambda_{eff}$ , section efficace d'émission  $\sigma_{em}^{F-L}$  et le gain de la bande passante autour 1530 nm des verres SNW(x)E.

Les verres	FWHM	$\Delta\lambda_{eff}(nm)$	$\sigma_{em}^{F-L}$ $\times 10^{-20} cm^2$	$FWHM \times \sigma_{em}^{F-L}$ $10^{-28} cm^3$
<b>SNW0.25Er</b>	53.739	64.379	1.077	579.034
<b>SNW0.5Er</b>	52.476	65.204	0.958	502.770
<b>SNW0.75Er</b>	55.244	67.748	0.879	485.589
<b>SNW1Er</b>	55.694	68.907	0.783	436.055
<b>SNW1.25Er</b>	59.443	72.934	0.643	382.032

La largeur à mi-hauteur FWHM et la largeur effective  $\Delta\lambda_{eff}$  sont des paramètres important pour l'EDFA utilisé dans le réseau WDM pour la communication optique. FWHM et  $\Delta\lambda_{eff}$  de l'émission 1530 nm ce sont augmentées de 52.48 à 59.44 nm et de 64.38 à 72.93 nm respectivement avec l'augmentation de la concentration d' $Er_2O_3$ . Ces résultats pourraient laisser penser que l'augmentation de la concentration en  $Er^{3+}$  est associée à une distribution de l'occupation des ions actifs d'environnements microscopiques de plus en plus différents, donnant lieu à un élargissement plus important et non homogène de la raie d'émission. Toutefois, il a été déjà souligné que l'élargissement inhomogène de l'émission 1.5  $\mu m$  pour les verres d'oxyde de métaux lourds contenant des concentration croissantes d' $Er_2O_3$  et ayant des indices de réfraction élevés comme indiqué dans [12,13], pourra aussi être attribuer aux effets d'auto-absorption qui, conduit à surestimer la largeur de la bande d'émission réelle [13].

La section d'émission stimulée ( $\sigma_e$ ) et le gain de bande passant sont aussi des paramètres très importants qui influent sur l'amplification optique et la performance du laser. Les valeurs obtenues de ces paramètres diminuent de façon monotone avec l'incrément de la concentration en  $Er^{3+}$  où ( $\sigma_e$ : de  $1.077$  à  $0.643 \times 10^{-20} cm^2$ ) et (gain:  $579.034$  à  $382.032 \times 10^{-28} cm^3$ ). Le maximum dans les deux cas est obtenu pour une concentration plus faible. Ces comportements sont similaires au comportement de  $\Omega_2$ , suggérant que l'influence de la matrice hôte modifie les propriétés spectroscopiques.

La diminution des sections d'émission stimulée et le gain de bande passant dans ces verres peut être due à une interaction accrue entre les ions  $Er^{3+}$  en raison des phénomènes de réabsorption, à cause de la diminution de la distance Er-Er, et également la présence des défauts de l'hôte ( $OH^{-1}, \dots$ ) conduisant ainsi à la relaxation croisée entre les ions actifs.

#### IV-6 Déclin de fluorescence :

Une durée de vie plus longue et une bande passante élevée de l'état métastable sont essentielles pour les amplificateurs à fibre dopée à l' $Er^{3+}$  dans les communications optiques, car une plus longue durée de vie permet à l'inversion de population élevée requise pour avoir une amplification élevée et large. Les courbes de déclin pour le niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  ont été obtenues sous excitation au diode laser à 980 nm pour tous les verres étudiés à différentes concentrations de  $Er_2O_3$  et sont illustrées dans la Figure IV.4

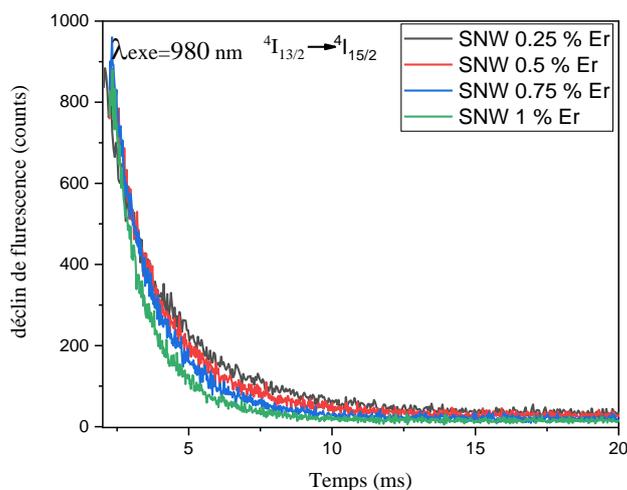


Figure IV.4 : Déclin de fluorescence à 1530 nm des verres SNW(x)E

Sur la figure IV.4, il est intéressant de constater que le déclin de luminescence du niveau  $^4I_{13/2}$  est de nature exponentielle de premier ordre pour tous les verres étudiés, quelle que soit la concentration en ions  $Er^{3+}$ . Le temps du déclin effectif ( $\tau_{eff}$ ), également appelé durée de vie expérimentale ( $\tau_{exp}$ ), a été évalué à partir des profils de déclin enregistrés en utilisant l'expression suivante [14]:

$$\tau_{eff} = \tau_{exp} = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad \text{IV.1}$$

les durées de vie expérimentales ( $\tau_{exp}$ ) du niveau  $^4I_{13/2}$  ont été déterminée par un ajustement exponentiel du premier ordre et se sont avérés être 2.17, 1.73, 1.44 et 1.21ms pour 0.25, 0.5, 0.75 et 1 mol% des verres dopés au  $Er_2O_3$  respectivement. On a constaté qu'avec l'augmentation de la concentration d' $Er^{3+}$ , la durée de vie du  $^4I_{13/2}$  diminuait. Le raccourcissement des durées de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  pour les concentrations plus élevée en  $Er^{3+}$  était probablement dû à l'amélioration des processus de transfert d'énergie non radiative par la diffusion d'énergie[15].

En général, la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  est fortement influencée par les processus d'émission radiative et non radiative. Dans la présente étude, les valeurs de durée de vie expérimentale ( $\tau_{exp}$ ) mesurées à partir des courbes de déclin se révèlent plus petites que les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ) obtenues par analyse JO.

Tableau IV.8: Durée de vie expérimentale et théorique  $\tau(ms)$  et le rendement quantique ( $\eta$ ) autour 1530 nm des verres SNW(x)E.

Composition	$Ar(s^{-1})$	$\tau_{EXP}(ms)$	$\tau_{rad}(ms)$	$\eta(\%)$	$Wnr(s^{-1})$
SNW0.25Er	366	$2.17 \pm 0.014$	2.73	79.49	94.32
SNW0.5Er	331	$1.73 \pm 0.011$	3.02	57.28	246.91
SNW0.75Er	316	$1.44 \pm 0.008$	3.16	45.57	377.99
SNW1Er	287	$1.21 \pm 0.007$	3.48	34.77	539.09
SNW1.25Er	250	-	4	-	-

Les valeurs plus faibles obtenues pour les durées de vie expérimentales des verres actuels indiquent que le mécanisme de relaxation du niveau  $^4I_{13/2}$  est une combinaison de processus d'émission radiatif et non radiatif. La diminution des durées de vie mesurées avec une augmentation de la concentration d'ions  $Er^{3+}$  dans la présente étude peut être attribuée au transfert d'énergie entre les ions  $Er^{3+}$  voisins et aussi au transfert d'énergie des ions  $Er^{3+}$  aux centres de désactivation comme les groupes OH[16,17].

Le rendement quantique ( $\eta$ ) du niveau  ${}^4I_{13/2}$  peut être estimé à l'aide de la relation suivante :

$$\eta = \left[ \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \right] * 100 \quad \text{IV.2}$$

L'écart entre les durées de vie expérimentales et calculées est principalement dû à la manifestation de processus non radiatifs par le taux de relaxation multiphonon, qui est estimé selon la formule[18]

$$W_{NR} = 1/\tau_{mes} - 1/\tau_{rad} \quad \text{IV.3}$$

Où  $W_{NR}$  est le taux de relaxation non radiatif ( $s^{-1}$ ),  $\tau_{exp}$  est la durée de vie expérimentale et  $\tau_R$  est la durée de vie radiative.

Dans les verres, il y a principalement quatre processus impliqués dans les processus de déclin non radiatif, contribuant à la réduction de la durée de vie radiative du niveau d'émission, donnés par  $W_{NR}$  :

$$W_{NR} = W_{MP} + W_{CQ} + W_{ET} + W_{OH} \quad \text{(IV.4)}$$

où  $W_{MP}$ ,  $W_{CQ}$ ,  $W_{ET}$  et  $W_{OH}$  dénotent les taux de déclin non radiatif correspondant à la relaxation multiphonon, à l'extinction de la concentration, au transfert d'énergie vers un autre groupe d'ions co-dopage ( $Er^{3+}$ ) et aux ions hydroxyle ( $OH^-$ ) présente dans la verre, respectivement

Selon le tableau IV.4, on a déterminé que les valeurs  $\eta$  pour le niveau  ${}^4I_{13/2}$  des ions  $Er^{3+}$  dans les verres SNW0.25E, SNW0.5E, SNW0.75E et SNW1E qui sont respectivement 79.49, 57.28, 45.57 et 34.77%. Alors que la valeur du taux de relaxation non radiatif  $W_{NR}$  augmente de 94.32 à 539.09  $s^{-1}$ .

On constate que  $\eta$  diminue et  $W_{NR}$  augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la concentration d' $Er_2O_3$ . Le faible rendement quantique est la conséquence de la présence de processus non radiatifs peut être en raison de transfert d'énergie entre les ions  $Er^{3+}$  et probablement en raison de la présence du contenu des ions  $OH^-$ .

D'après ce constat, le verre SNW0.25E possède les valeurs les plus élevées de la section efficace d'émission stimulée, les paramètres de gain et les valeurs rendement quantique pour la transition  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  (1530 nm). Par conséquent, le verre SNW0.25E peut être suggéré comme un bon hôte pour générer une action laser efficace à 1530nm et aussi très utile pour l'amplification des fibres optiques.

### VI-7 L'émission dans le visible : le processus d'Up-Conversion :

Le dispositif expérimental pour la mesure des spectres d'Up Conversion est décrit dans la partie A §I.4.1. Les verres sont exposés à un faisceau laser émettant à 980nm et d'intensité constante ( $10W/cm^2$ ) pour des mesures effectués à température ambiante. Les émissions dans le domaine du visible collectées sont présentées à la figure IV.5

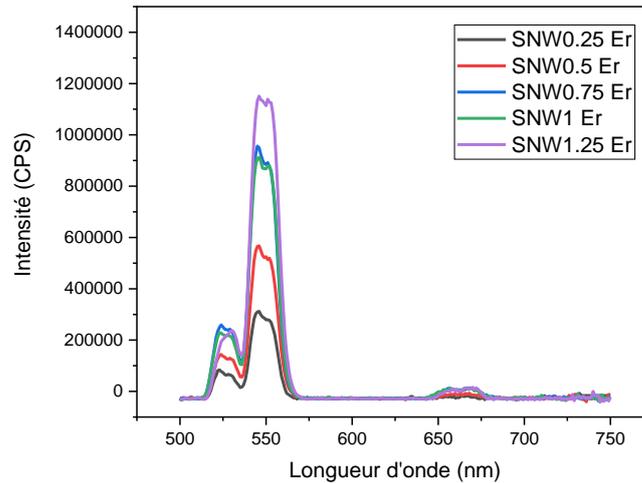


Figure IV.5: Spectres de fluorescence dans le visible, après une excitation à 980 nm, des verres SNW(x)E

Les spectres consistent en une bande verte intense à environ 548 nm associée à une faible bande verte à environ 525 nm et une bande rouge plus faible à environ 658 nm qui proviennent respectivement des transitions anti-Stokes de  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . La variation du profil spectral de l'émission d'Upconversion verte ( $(^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) avec une augmentation de la concentration de  $Er^{3+}$  pourrait être due à la migration d'énergie entre les ions  $Er^{3+}$  [19].

Le diagramme des niveaux d'énergie des verres SNW(x)E est représenté dans Figure IV.6 qui permet de bien comprendre le mécanisme de conversion possible pour les bandes d'émission observées.

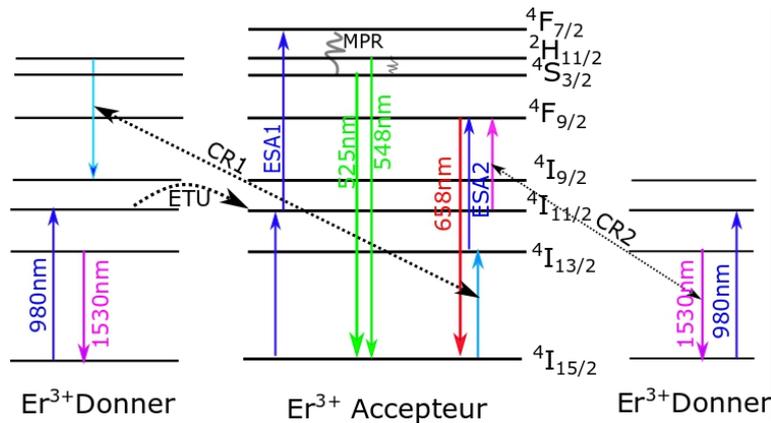


Figure IV.6 : Diagramme des niveaux d'énergie des verres SNW(x)E montrant le mécanisme d'émission d'up-conversion sous excitation de 980 nm.

Les mécanismes d'upconversion des ions  $Er^{3+}$  des verres SNW(x)E sous une excitation à 980nm se composent de l'absorption d'état excité (ESA) et le transfert d'énergie d'upconversion (ETU)[19,20]. Les ions  $Er^{3+}$  sont initialement excités de l'état fondamental  $^4I_{15/2}$  à l'état  $^4I_{11/2}$  par absorption dans l'état fondamental (GSA) sous une excitation de 980 nm .

- $^4I_{15/2}(Er^{3+} \text{ ion}) + hv \text{ (un photon)} \rightarrow ^4I_{11/2}(Er^{3+} \text{ ion})$

Les mêmes ions peuvent absorber un deuxième photon et être promu au niveau  $^4F_{7/2}$  par un processus ESA (ESA1 sur la figure 4).

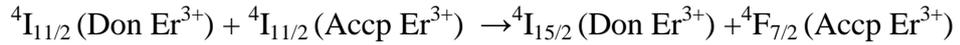
- $^4I_{11/2}(\text{ion } Er^{3+}) + hv \text{ (un photon)} \rightarrow ^4F_{7/2}(\text{ion } Er^{3+})$

Ensuite, l'ion peut se relaxer non-radiativement et très rapidement vers le niveau intermédiaire  $^4S_{3/2}$  en raison d'un processus de relaxation mutliphonon (MPR).

- $^4F_{7/2}(\text{ion } Er^{3+}) \rightarrow ^4S_{3/2}(\text{ion } Er^{3+}) + \text{énergie phonon.}$

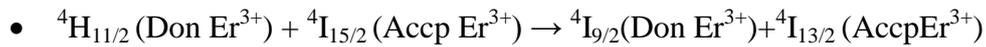
L'écart d'énergie entre le niveau de  $^4S_{3/2}$  et le niveau inférieur de  $^4F_{9/2}$  est environ  $3117\text{cm}^{-1}$  et donc, le taux de MPR du niveau  $^4S_{3/2}$  est très faible menant à l'accumulation de la population à ce niveau, ce qui donne lieu à une émission verte à 548 nm. Cependant, le niveau  $^2H_{11/2}$  est également peuplé à partir du niveau  $^4S_{3/2}$  par le processus de thermalisation entre les niveaux, comme l'écart d'énergie entre eux est d'environ  $710\text{cm}^{-1}$ , qui à son tour se décline à l'état fondamental ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) entraînant une faible émission verte à 530 nm.

Un autre mécanisme possible pour le processus d'upconversion est le transfert d'énergie entre deux ions  $Er^{3+}$  à travers le niveau  $^4I_{11/2}$  (ETU1 sur la Fig. 4):

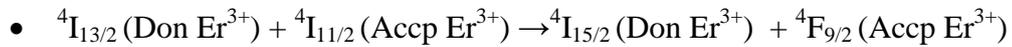


Ce qui remplit également  ${}^4F_{7/2}$  mais sa contribution dépend de la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ . Comme on peut le voir sur la figure 3, l'intensité de l'émission d'upconversion verte à 550 nm augmente rapidement pour des concentrations ascendantes des ions d'erbium de 0,25 à 1,25 mol%. Ceci est attribué à l'augmentation des mécanismes upconversion avec une augmentation de la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Par ailleurs, il y a différents canaux ou mécanismes peuvent expliquer l'émission upconversion rouge. Les ions  $\text{Er}^{3+}$  sont excités au niveau  ${}^4I_{11/2}$  via GSA sous une excitation de 980 nm. Ces ions se déclinent de manière radiative au niveau  ${}^4I_{13/2}$ , car le MPR est faible en raison d'une grande énergie de gap d'environ  $3640 \text{ cm}^{-1}$ , puisqu'il faut plus de cinq phonons pour faire le bridge du gap. Le niveau  ${}^4I_{13/2}$  est également peuplé par le processus CR.



Les ions du niveau  ${}^4I_{13/2}$  sont promus au niveau  ${}^4F_{9/2}$  par le deuxième photon par un mécanisme d'absorption d'état excité (ESA2 dans la Fig. 4). Le niveau  ${}^4F_{9/2}$  est également peuplé par le processus de transfert d'énergie (CR2 dans la Fig. 4):



et par MPR de son niveau supérieur  ${}^4S_{3/2}$ . Cependant, le niveau  ${}^4F_{9/2}$  ne reçoit qu'une très petite population, car ESA2 et CR2 sont moins probables (assisté par phonon) en raison de l'appariement de l'énergie pauvre et le MPR du niveau  ${}^4S_{3/2}$  est faible en raison d'une importante énergie de gap ( $\sim 3117 \text{ cm}^{-1}$ ). En conséquence, la relaxation du niveau  ${}^4F_{9/2}$  à l'état fondamental ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) donne lieu à une émission rouge très faible.

**VI-8 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés spectroscopiques de l'ion  $Er^{3+}$  dans les verres SNW(x)E. À cette fin, des verres active SNWE ont été préparés et caractérisés à l'aide de techniques de mesure d'absorption optique, de luminescence et de durée de vie. L'étude est particulièrement axée sur deux aspects: (i) l'effet de la concentration en ions dopants sur l'élargissement spectral de la Ligne d'émission de 1.53  $\mu m$ , et (ii) l'extinction de la concentration de la transition d'électronique  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . À l'aide de la méthode d'analyse de Judd-Ofelt nous avons déterminé les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt à savoir  $\Omega_2, \Omega_4$  et  $\Omega_6$  qui caractérisent le couple matrice-ion dopant. Ces paramètres dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l'ion dopant et de la covalence des sites de ces ions, ainsi nous avons déterminé les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie de l'ion  $Er^{3+}$ . le rapport  $\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$ , obtenu dans cette étude indique que ces matériaux pourraient être un candidat souhaitable pour l'émission stimulée. La bande d'émission de 1.53  $\mu m$  montre toutefois un large élargissement avec une concentration élevée d' $Er^{3+}$ . Les valeurs pertinentes de la bande passante effective à 1.53  $\mu m$  d'émission passent de 64.38 à 72.93 nm. Cette tendance à l'élargissement, observée pour la ligne d'émission de 1.53  $\mu m$ , est probablement due à la réabsorption. Ainsi, nous avons pu utiliser la méthode de Füchtbauer-Ladenburg à partir du spectre de fluorescence d'un échantillon massif pour remonter à la section efficace d'émission de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  située 1.53  $\mu m$ .

La diminution de la section efficace d'émission et de la durée de vie de la transition laser  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  avec l'augmentation des niveaux de dopage a été liée à l'augmentation du taux de transfert d'énergie impliquant  $Er^{3+}$  les ions et les centres d'extinction en tant que groupement hydroxyles (OH). Dans ce cas, nous avons montré que le rendement quantique de la transition laser  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  est égal à 79.49 % pour une concentration de 0.25 mol%  $Er^{3+}$ . En maîtrisant les facteurs susceptibles d'augmenter la désexcitation non radiative du niveau  ${}^4I_{13/2}$  vers le niveau  ${}^4I_{15/2}$ , nous pouvons donc envisager d'obtenir mieux amplification à 1,5  $\mu m$ . On peut conclure, dans cette partie, que les résultats obtenus pour les verres antimonio-tungstate et notamment le verre de composition SN20W0.25E sont attractives et de bons candidats pour la fabrication d'amplificateurs optiques et de lasers.

### **Bibliographie du Chapitre IV**

- [1] T. Murata, H. Takebe, K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 249–251.
- [2] L. Petit, Thèse de Doctorat, L'université Bordeaux 1, 2003.
- [3] M. Hamzaoui, Thèse de Doctorat, Université de Biskara, 2013.
- [4] K. Ouannes, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2015.
- [5] T. Zhou, Y. Zhang, Z. Wu, B. Chen, *J. Rare Earths* 33 (2015) 686–692.
- [6] F. Yang, B. Huang, L. Wu, S. Peng, Y. Qi, Y. Zhou, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 161 (2015) 1–10.
- [7] K. Linganna, M. Rathaiah, N. Vijaya, C. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, S. Ju, *J. Ceram. Int.* 41 (2015) 5765–5771.
- [8] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M.F.-J. of Luminescence, U. 2014, *J. Lumin. Elsevier* 148 (2014) 249–255.
- [9] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, A. Pillonnet, K. Lebbou, K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, *J. Alloys Compd.* (2014).
- [10] M. Hamzaoui, M.T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z.G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain, J. Zavadil, *J. Phys. Status Solidi Basic Res.* 249 (2012) 2213–2221.
- [11] Q. Qian, Q.Y. Zhang, H.F. Jiang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, *J. Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 2220–2225.
- [12] Y. Yang, Z. Yang, B. Chen, P. Li, X. Li, Q. Guo, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 883–887.
- [13] I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Ferid, R. Chtourou, M. Oueslati, *J. Opt. Mater.* 32 (2010) 743–747.
- [14] C.C. Santos, I. Guedes, C.K. Loong, L.A. Boatner, A.L. Moura, M.T. De Araujo, C. Jacinto, M. V.D. Vermelho, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010).
- [15] K. Linganna, K. Suresh, S. Ju, W.T. Han, C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, *J. Opt. Mater. Express* 5 (2016) 16.
- [16] K. Swapna, S. Mahamuda, M. Venkateswarlu, A. Srinivasa Rao, M. Jayasimhadri, S. Shakya, G.V. Prakash, *J. Lumin.* 163 (2015) 55–63.
- [17] Y. Yan, A. Jans, H. De Waal, *J. Non. Cryst. Solids* 181 (1995) 283–290.
- [18] R. Vijaya, V. Venkatramu, P. Babu, L.R. Moorthy, C.K. Jayasankar, *J. Chem. Phys.* 117 (2009) 131–137.
- [19] U.R.R. Iiguez-M. and V.D.R. Iiguez VLav'in, I R Mart' in, *J. Phys. Condens Matter* 11 8739 (1999) 8739–8747.
- [20] P. Babu, H.J. Seo, K.H. Jang, K. Upendra Kumar, C.K. Jayasankar, *J. Chem. Phys. Lett.* 445 (2007) 162–166.

---

Chapitre V

*Etude de la luminescence  
des verres  $Sb_2O_3$ - $Na_2O$ -  
 $WO_3$  co-dopé  $Er^3$  /  $Yb^{3+}$*

---

## V-1 Introduction

Nous venons de voir qu'un dopage  $Er^{3+}$  permettait d'envisager l'excitation du système à 980 nm. Sachant que le coefficient d'absorption de l'ion  $Er^{3+}$  à cette longueur d'onde est faible [1], il serait donc nécessaire d'augmenter la concentration des ions  $Er^{3+}$  dans le système amplificateur. Cependant, il a été montré dans le Chapitre IV que cette solution n'était pas envisageable.

Un codopage  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  a donc été étudié afin d'augmenter l'efficacité de l'absorption à la longueur d'onde de pompe de 980 nm. L'ion  $Yb^{3+}$  absorbe efficacement dans ce domaine spectral comme le montre la figure 7. De plus, il a été montré que le transfert d'énergie de l'ion  $Yb^{3+}$  ( $^2F_{5/2}$ ) vers l'ion  $Er^{3+}$  ( $^2I_{11/2}$ ) présentait un rendement important dans des matrices telles que les verres de phosphates [2,3].

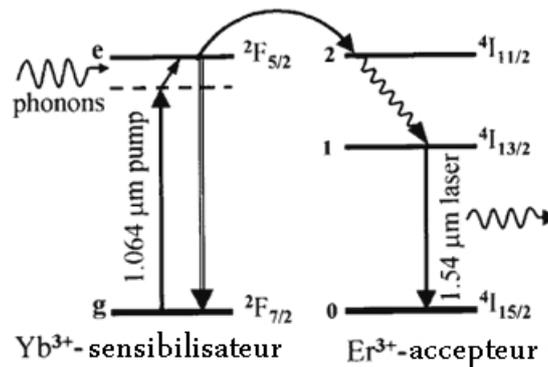


Figure V.1 :Schéma des niveaux d'énergie de  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  ions codopé dans le verre .

Dans notre cas, les verres antimoino-tungstate sont des matériaux hôtes efficaces pour faire l'amplification optique car ils présentent une section efficace d'émission permettant un gain élevé, une longue durée de vie de fluorescence afin de minimiser les pertes par pompage dues à l'émission spontanée et une section efficace d'absorption à la longueur d'onde de la pompe.

L'objet de ce chapitre est une étude expérimentale des spectres d'absorption et d'émission dans le proche infra-rouge ainsi que la mesure de durée de vie du niveau laser supérieur ce qui va permettre ensuite de déterminer le rendement quantique de luminescence et les taux de perte énergie, aussi bien l'effet de la concentration d'ions ytterbium sur le phénomène d'up-conversion .

Les échantillons de verre élaboré selon le mode opératoire exactement similaire à celui décrit au chapitre II. Les compositions chimiques des verres est:  $(80-x)Sb_2O_3$ - $20Na_2O$ - $WO_3$ - $0.25Er_2O_3$ -( $x$ ) $Yb_2O_3$

Tableau V.1 : Compositions des verres SNWE( $x$ )Y

Composition chimique des verres	Acronyme
59.75 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -20 $WO_3$ -0.25 $Er_2O_3$	SNWE0Y
59. 5 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -20 $WO_3$ -0.25 $Er_2O_3$ -0.25 $Yb_2O_3$	SNWE0.25Y
59. 25 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -20 $WO_3$ -0.25 $Er_2O_3$ -0.5 $Yb_2O_3$	SNWE0. 5Y
59 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -20 $WO_3$ -0.25 $Er_2O_3$ -0.75 $Yb_2O_3$	SNWE0.75Y
58.75 $Sb_2O_3$ -20 $Na_2O$ -20 $WO_3$ -0.25 $Er_2O_3$ -1 $Yb_2O_3$	SNWE1Y

## V-2 Spectroscopie d'absorption:

Les spectres d'absorption des verres SNWExYb enregistrés dans la région UV–Vis–NIR sont illustrés dans la figure IV.2. Ils sont similaires aux autres verres dopés  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  [4,5]. Les bandes d'absorption proviennent de l'état fondamental de  $^4I_{15/2}$  aux divers états excités en raison de l'interaction de transition f–f dans les ions  $Er^{3+}$ . Sept transitions d'absorption telles que  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  et  $^4F_{7/2}$  positionnées à 1530, 980, 800, 654, 545, 525 et 490 nm ont été observés respectivement à partir des spectres d'absorption. La transition de la bande d'absorption intense  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  de l'ion  $Yb^{3+}$  présente une section efficace d'absorption beaucoup plus large dans la région d'absorption 980-1060 nm et est due au transfert d'énergie suffisant entre les ions  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  [5].

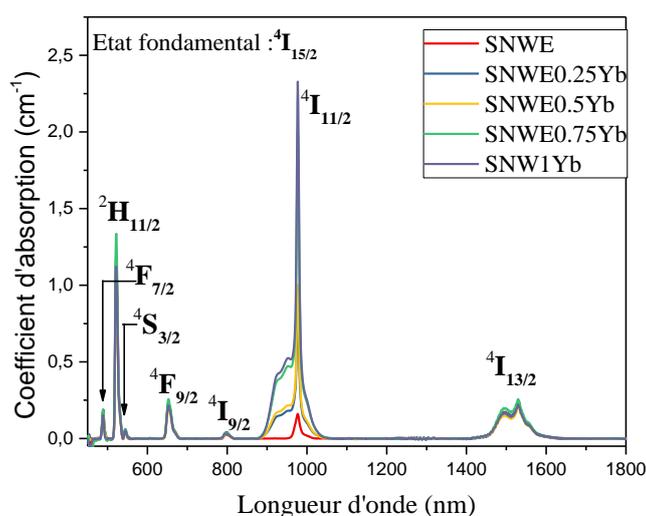


Figure IV.2: Spectre d'absorption des verres SNWE(x)Y.

Le spectre d'absorption des verres SNW(x)E dopé seulement avec l'erbium, présente la transition  ${}^4I_{11/2}$  dans la région de longueur d'onde autour de 960 – 970 nm. Tout en augmentant la concentration d'ions  $Yb^{3+}$ , la transition  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  correspondant à l'ion  $Yb^{3+}$  chevauche avec la transition  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  qui apparaît autour de 980 nm.

Il est clairement observé à partir de la figure IV.2 que l'intensité de cette transition augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration d'ions  $Yb^{3+}$  dans la matrice hôte. Aucun changement de la forme ou de la position du pic dans les spectres d'absorption n'a pu être observé, à l'exception du changement des intensités maximales des différentes bandes. Les larges formes de raies d'absorption observées sont dues à l'élargissement inhomogène et à une forte influence des interactions électron–phonon[6] qui caractérise une matrice hôte vitreuse. Les coefficients d'absorption et l'intégrale des sections efficaces d'absorption vers 980nm, du verre SNWE(x)Yb sont rassemblés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2: Coefficients et les intégrales des sections efficaces d'absorption vers 980 nm, des verres SNWE(x)Y.

Les Verres	SNWE0Y	SNWE0.25Y	SNWE0.5Y	SNWE0.75Y	SNWE1Y
FWHM (nm)	18.36	9.24	8.72	8.52	8.22
$\alpha(\lambda) \times cm^{-1}$	0.13	0.80	1.00	2.01	2.33
$\int \sigma_{abs} d\lambda \times 10^{-27} cm^3$	4.52	34.89	41.37	85.92	94.89

Le tableau IV.2 montre une augmentation des valeurs des coefficients et sections efficaces d'absorption vers 980nm, avec la concentration en  $Yb^{3+}$ . Ce résultat est en accord avec les travaux de K. Venkata Krishnaiah *et al*[7] et K. Maheshvaran *et al*[8] montrant que la présence d'oxyde de Ytterbium absorbe efficacement dans ce domaine spectral comme l'indique à la figure IV.2 de plus, il a été montré que le transfert d'énergie de l'ion  $Yb^{3+}$  ( $^2F_{5/2}$ ) vers l'ion  $Er^{3+}$  ( $^2I_{11/2}$ ) présentait un rendement important dans des matrices telles que les verres de SNW.

Les spectres d'absorption de la bande à 980 nm inhomogènement élargis ont été déconvolué en quatre pics gaussiens centrés autour de 923 nm, 951 nm, 977 nm et 1000 nm correspondant à différents transitions entre les niveaux Stark de l'ion  $Yb^{3+}$ , comme indiqué à l'encart de la figure IV.3 et dans la figure IV.4.

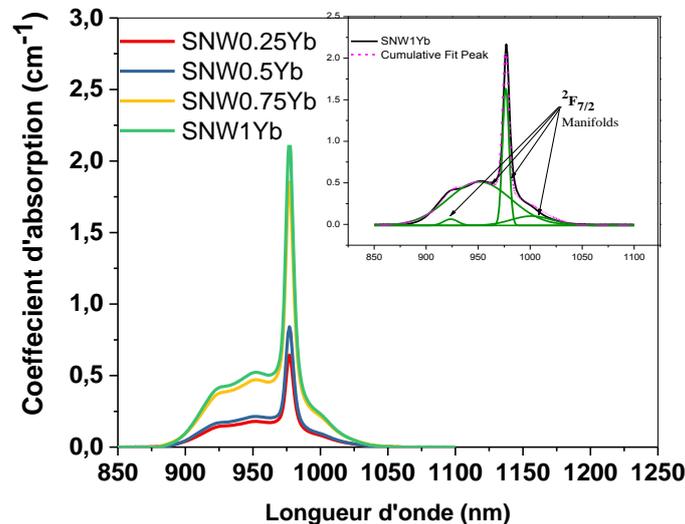


Figure IV.3: Spectres d'absorption des verres SNWE(x)Y, autour de 980 nm. L'encart montre la déconvolution du spectre d'absorption du verre SNWE1Y.

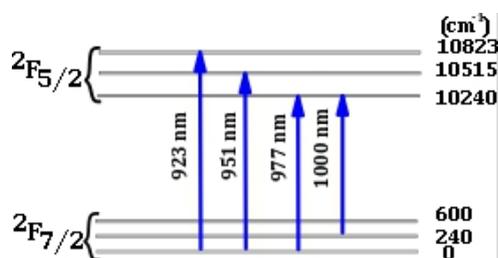


Figure IV.4 : Structure partielle des niveaux d'énergie ( $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ) des ions  $Yb^{3+}$ .

## V-3 Spectroscopie d'émission :

### V-3-1 Spectre d'émission :

Les spectres de luminescence de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  à 1532 nm des verres SNWE(x)Y sont enregistrés sur un spectrofluoromètre Fluorolog-Horiba dans la région proche-infrarouge (NIR) sous une excitation à 980 nm. Les pics sont normalisés dans la gamme de longueurs d'onde de 1425 à 1675 nm et ils sont présentés sur la figure V.4. La largeur des pics correspondantes élargie avec la variation de la concentration en  $Yb_2O_3$  due probablement au processus de transfert d'énergie entre les ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$ . On voit aussi que la position du pic d'émission n'a pas changé avec la concentration en ions  $Yb^{3+}$  alors que l'étendue des spectres d'émission varie avec la teneur en ions  $Yb^{3+}$  du fait de l'occupation des ions actifs dans les différents sites des verres et le changement de largeur peuvent se produire en raison du processus d'auto-absorption et de piégeage des rayonnements.

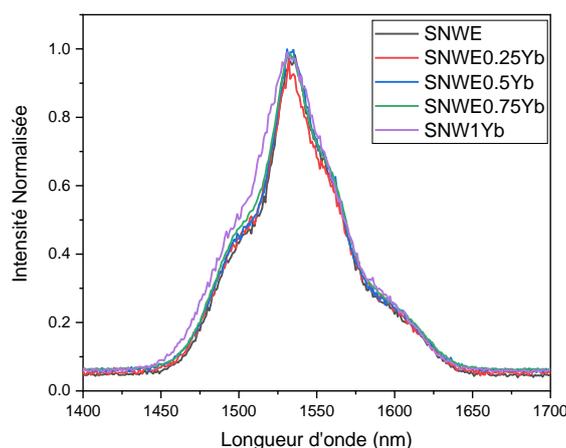


Figure IV.5. Emission normalisée à 1532 nm des verres SNWE(x)Y.

Les caractéristiques spectroscopiques des verres étudiés qui peuvent être utilisés pour évaluer l'intensité des transitions laser possibles telle que largeur à mi-hauteur, la bande passante effective ( $\Delta\lambda_{eff}$ ), la section efficace d'émission stimulée ( $\sigma_{em}^{F-L}$ ) et le gain de la bande passante ( $\sigma_{em}^{F-L} \times FWHM$ ) sont résumés dans le tableau V-3. Ces verres présentent une largeur à mi-hauteur et largeur effective de la bande émission allant de 53 à 64 nm et 63.22 à 70 nm respectivement, en fonction de la concentration des ions  $Yb^{3+}$  comme indiqué à la Tableau V-3.

Les résultats obtenus montrent un incrément continu de la largeur de bande avec l'incrément des ions  $Yb^{3+}$ . Une telle dépendance indique clairement l'importance de la bonne concentration des deux ions, en particulier le rôle important du sensibilisateur  $Yb^{3+}$ . La raison de l'amélioration de l'intensité des émissions et FWHM est attribuée à l'augmentation des ions  $Yb^{3+}$ , qui transfèrent plus d'énergie aux ions  $Er^{3+}$  dans la matrice de verre [9]. D'autre part, de plus grandes concentrations d'ions sensibilisants aident à disperser l'ion  $Er^{3+}$  en raison de rayons ioniques similaires et d'améliorer son excitation et l'émission «up-conversion» [10]. Une FWHM et  $\Delta\lambda_{eff}$  plus élevée du système actuel peut également être due à l'environnement plus désordonné autour des ions  $Er^{3+}$ . Il est bien connu que plus le désordre dans l'environnement de RE est grand, plus de dégénérescence des niveaux de Stark ce qui conduit à une plus grande fluorescence.

La section efficace d'émission stimulée  $\sigma_e^{F-L}$  pour le bande d'émission vers 1532 nm a été calculée par la méthode de Ladenburg-Füchtbauer (voie chapitre III). Nous avons obtenu une valeur maximale de  $\sigma_e^{F-L} = 1.097 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour le verre contenant 0.5% mole en  $Yb^{3+}$  et au-delà de cette valeur elle diminue légèrement. La diminution dans ces cas peut être en raison de la réabsorption de la transition d'émission  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Comme prévu, la section efficace d'émission diminue avec l'incrément de la concentration de  $Yb^{3+}$ , soit le maximum pour une concentration inférieure. D'autre part, Le gain de bande passante d'un amplificateur est évalué par le produit de la largeur à mi-hauteur et la valeur de la section efficace de l'émission de la bande d'émission. Les valeurs obtenus sont très élevées ce qui constitue un facteur important pouvant être utilisé pour une plus grande amplification optique. Les valeurs trouvés sont : 577.332, 603.712, 578.966, 631.760 et  $638.659 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$  correspondant respectivement aux verres préparés SNWE, SNWE0.25Yb, SNWE0.5Yb, SNWE0.75Yb et SNWE1Yb. En conséquence la valeur du gain pour le verre SNWE1Yb admet des propriétés de bande passante mieux que d'autres matrices hôtes de verre d'antimoine.

Tableau IV.3 (FWHM),  $\Delta\lambda_{eff}$ , section efficace d'émission et gain de bande passant autour 1530 nm des verres SNWE(x)Y

composition	FWHM	$\Delta\lambda_{eff}(nm)$	$\sigma_{em}^{F-L}$ $\times 10^{-20} cm^2$	$\sigma_{em}^{F-L} \times FWHM$ $10^{-28} cm^3$
SNWE	53.533	64.321	1.078	577.332
SNWE0.25Yb	55.027	63.228	1.097	603.712
SNWE0.5Yb	54.039	64.747	1.071	578.966
SNWE0.75Yb	59.494	65.326	1.062	631.760
SNWE1Yb	64.472	70.027	0.990	638.659

### V-3-2 Détermination des durées de vie des niveaux ${}^4I_{13/2}$ :

#### V-3-2-1 Détermination théorique :

Les durées de vie théoriques des niveaux  ${}^4I_{13/2}$  des ions  $Er^{3+}$  dans les verres sont calculés à partir des quantités de l'intégrale de la section efficace d'absorption et l'indice de réfraction. L'équation permettant le calcul de la durée de vie est la suivante[11] :

$$\tau_{rad} = \frac{2J+1}{2J'+1} \frac{\bar{\lambda}^4}{8\pi cn^2 \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda} \approx \frac{6.3636 \times 10^{-27}}{n^2 \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda} \quad V.1$$

où J et J' sont la moment totale pour les niveaux supérieur et inférieur, c : la vitesse de la lumière, n : l'indice de réfraction,  $\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$  la section efficace d'absorption intégrée de la bande de 1530 nm et  $\bar{\lambda}$  : est la longueur d'onde moyenne de la bande d'absorption.

#### V-3-2-2 Détermination expérimentale :

Une inversion de population élevée dans des conditions d'état stationnaire par une puissance de pompe modérée peut être prévue lorsque l'état d'énergie  ${}^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  montre une durée de vie de fluorescence plus longue. Par conséquent, l'analyse de la durée de vie de la fluorescence ( $\tau_{exp}$ ) a été réalisée pour l'état d'énergie  ${}^4I_{13/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  dans des verres SNWE<sub>x</sub>Yb. Les spectres de déclin de fluorescence ont été obtenus à l'aide du spectrofluoromètre Fluorolog-Horiba sous excitation laser à 980 nm et ils sont illustrés dans la Figure. IV.6.

Le temps total de déclin correspondant au niveau  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  des ions  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  est la somme du taux de transition radiatif ( $W_R$ ), taux de Co-operative up-conversion ( $W_{CUC}$ ), taux de transfert d'énergie up-conversion ( $W_{etu}$ ), taux de transfert d'énergie par  $OH^-$  et

taux de relaxation multiphonon ( $W_{MPR}$ ). La durée de vie relative au  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  est principalement influencée par les processus radiatifs et non radiatifs, la teneur en hydroxyles, les impuretés, la migration et le piégeage radiatif [12]. Normalement, le piégeage radiatif est important pour mesurer les valeurs de durée de vie précises des ions  $Er^{3+}$ , car une partie du rayonnement émis par un ion  $Er^{3+}$  peut être réabsorbée par les ions  $Yb^{3+}$  voisins. Le transfert d'énergie non radiatif entre le  $Er^{3+}$  et l'ion  $Yb^{3+}$  est causé par la concentration plus élevée d'ions  $Yb^{3+}$  et ce processus de migration dépend de la distance entre les deux ions de terre rare [12].

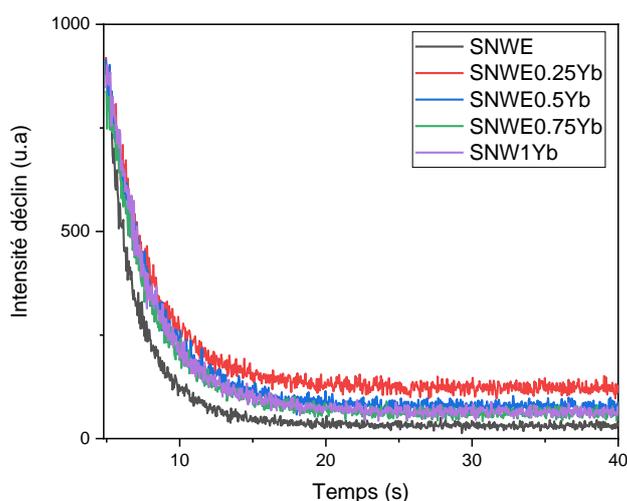


Figure IV.6 Déclin de fluorescence à 1530 nm de l'ion  $Er^{3+}$  dans les verres SNWE(x)Y.

Il a été constaté que les courbes de déclin présentaient un comportement exponentiel unique et que le  $\tau_{exp}$  était déterminé à l'aide de l'ajustement exponentiel du premier ordre. Nous avons obtenu que les valeurs de  $\tau_{exp}$  pour l'état de l'énergie  ${}^4I_{13/2}$  sont : 2.21, 2.96, 2.98, 2.91 et 2.88 ms pour différentes concentrations de  $Yb^{3+}$  de 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1%, respectivement et le même est présenté dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Temps du déclin de fluorescence, temps radiatif, rendement quantique ( $\eta$ ), et taux de décroissance non radiative  $W_{nr}$  autour 1530 nm des verres SNWE(x)Y.

composition	$\tau_{EXP}(ms)$	$\tau_{rad}(ms)$	$\eta(\%)$	$W_{nr}(s^{-1})$
SNWE0Y	$2.21 \pm 0.014$	2.59	85.33	66.39
SNWE0.25Yb	$2.96 \pm 0.019$	3.30	89.70	34.81
SNWE0.5Yb	$2.98 \pm 0.018$	3.29	90.58	31.62
SNWE0.75Yb	$2.91 \pm 0.017$	3.27	88.99	37.83
SNWE1Yb	$2.88 \pm 0.016$	3.26	88.34	40.47

La différence entre la valeur de vie expérimentale et calculée peut être due au transfert d'énergie non radiatif entre les ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$ . Aussi bien, parmi les verres préparés, la durée de vie de l'état excité correspondant à la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  des ions  $Er^{3+}$  dans le verre SNWE0Y exempt d'ions  $Yb^{3+}$  possède une valeur inférieure à celle des verres  $Yb^{3+}$  codopé. En outre, on observe que la valeur de la durée de vie augmente initialement avec l'ajout de la teneur en ions  $Yb^{3+}$  de 0 à 0.5 mol%, puis elle décroît progressivement en raison de l'augmentation des pertes non-radiatifs dues à la formation de grappes dans les verres préparés.

Le phénomène d'augmentation de la durée de vie entre 0% à 0.5% mol en  $Yb^{3+}$  dû à un meilleur processus d'excitation de  $Er^{3+}$  via le transfert d'énergie entre  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$ . Une autre explication possible est le résultat d'une meilleure dispersion d' $Er^{3+}$  évitant la formation de grappes qui, à son tour, évite l'extinction de la fluorescence. Le rayon ionique des ions  $Yb^{3+}$  est similaire à celui des ions  $Er^{3+}$ , en conséquence les ions  $Yb^{3+}$  peuvent agir comme disperseur d'ions  $Er^{3+}$ , ce qui réduit la formation de grappes. Ce résultat est en accord avec la référence [8]

Le taux de décroissance non radiative ( $W_{NR}$ ) correspondant au niveau d'énergie  ${}^4I_{13/2}$  a été déterminé à l'aide des valeurs expérimentales et calculées de la durée de vie des verres préparés (cf. Chapitre 3.III.11). On a trouvé que le  $W_{NR}$  ( $s^{-1}$ ) du niveau  ${}^4I_{13/2}$  est 66.39, 34.81, 31.62, 37.83 et 40.47  $\mu s^{-1}$  pour les verres SNWE0Y, SNWE0.25Y, SNWE0.5Y, SNWE0.75Y et SNWE1Y respectivement. La variation du taux de déclin non radiatif est due à l'augmentation de la concentration d'ions  $Yb^{3+}$  et le taux de déclin dépend fortement de la concentration d'ions de terre rares.

Le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés est appelé rendement quantique de luminescence ( $\eta$ ). Le rendement quantique des verres préparés a été déterminé à l'aide de l'expression  $\eta = [\tau_{exp}/\tau_{rad}] \times 100$ .

Nous avons trouvé des valeurs de rendement quantique pour le niveau  $^4I_{13/2}$  comme suit : 85.33, 89.70, 90.58, 88.99 et 88.34 pour les verres SNWE0Y, SNWE0.25Y, SNWE0.5Y, SNWE0.75Y et SNWE1Y respectivement. Les valeurs de  $\eta$  changent avec l'augmentation de la concentration d'ions  $Yb^{3+}$  et sont dues aux interactions inter-ioniques accrues entre les ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$ . Parmi les verres préparés l'échantillon SNWE0.5Y possède une plus grande valeur de rendement quantique.

### V-3-3 L'émission dans le visible : le processus d'Up-Conversion :

Dans la Figure IV.7, nous présentons les spectres de luminescence d'up-conversion des verres de SNWExYb dans la région de longueur d'onde du visible 500–750 nm, à température ambiante et sous excitation à 980 nm à une densité de puissance faible.

Le diagramme schématique du niveau d'énergie des ions  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  et les transitions possibles d'émission sont présentés à la figure IV.8. L'étude du processus de 'Up Conversion' des verres SNWExYb montre la présence des mêmes bandes d'émission dans le visible que celles observées dans les verres dopés aux ions  $Er^{3+}$ . Ces bandes ont été attribuées aux transitions :

- $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  pour l'émission verte centrée vers 525-548 nm ( $^2H_{11/2}$  moyenne,  $^4S_{3/2}$  forts intensité)
- $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  pour l'émission rouge à 654 nm (très faible presque négligeable)

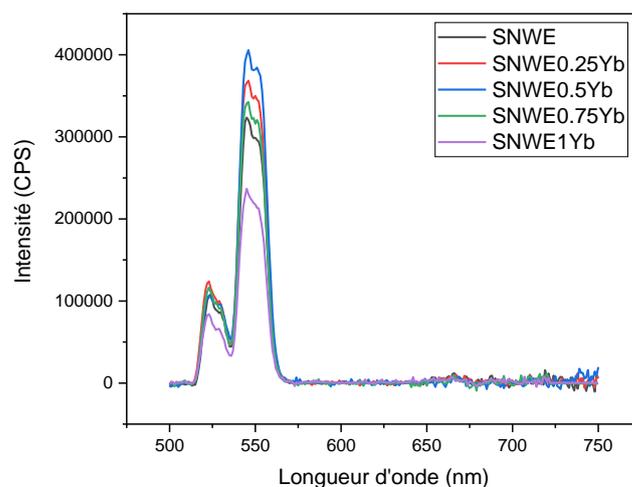


Figure IV.7: Spectres de fluorescence up-conversion dans le visible, après une excitation à 980 nm, des verres SNWE(x)Y .

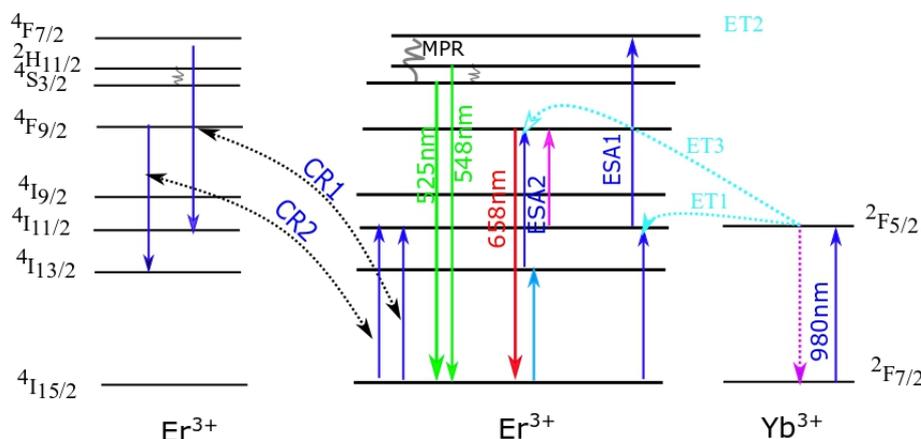
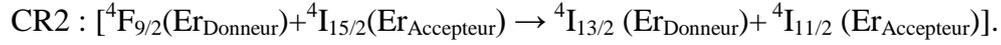
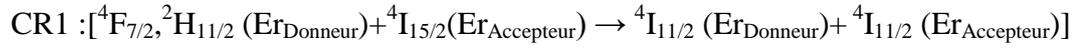


Figure IV.8 Diagramme des niveaux d'énergies des verres SNWE(x)Y montrant le mécanisme d'émission d'up-conversion sous excitation de 980 nm.

Le verre exempt d'ions  $Yb^{3+}$  présente également un processus d'up-conversion qui implique dans la population des états excités  $4S_{3/2}$ ,  $2H_{11/2}$  et  $4F_{9/2}$  des ions de  $Er^{3+}$  en raison de la migration d'énergie entre les ions  $Er^{3+}-Er^{3+}$ . Dans le cas du verre SNWE0Y, les ions  $Er^{3+}$  sont excités de l'état fondamental à l'état  $4I_{11/2}$  par l'intermédiaire de la GSA, puis promus à l'état  $4F_{7/2}$  par l'ESA, puis les ions  $Er^{3+}$  se relaxent aux différents états excités ( $4S_{3/2}$ ,  $2H_{11/2}$  et  $4F_{9/2}$ ) à travers le processus de transfert d'énergie, de relaxation multi-

phonon et de relaxation croisée qui a lieu entre deux niveaux d'énergie des ions  $Er^{3+}$ . Les deux canaux de relaxation peuvent avoir les processus suivants :



Comme le montre la figure IV.7, l'intensité UC est nettement augmentée avec l'augmentation de la concentration d'ions  $Yb^{3+}$  de 0.25 à 0.5 mol% pour un taux fixé à 0.25 mol% d'ions  $Er^{3+}$ , ce qui est expliquée en terme de l'efficacité du transfert d'énergie en raison de l'augmentation des donneurs. Au-delà de 0.5 % mol en  $Yb^{3+}$ , le processus d'UC est diminué, probablement par effet de *concentration quenching*. Donc, la concentration optimale des ions ( $Yb^{3+}$ ) dans les verres SNWE(x)Y pour le mécanisme up-conversion est de 0.5 mol% . Les résultats obtenus du processus d'up-conversion des niveaux d'énergie excités des ions  $Er^{3+}$  ont été renforcés et améliorés grâce aux états excités des ions sensibilisateurs  $Yb^{3+}({}^2F_{5/2})$  qui sont peuplés par l'absorption de l'état fondamental (GSA).

Tout en excitant les ions  $Er^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  à 980 nm pour la luminescence verte, le transfert d'énergie résonante (ET1) impliquant le processus  ${}^2F_{5/2}(Yb) + {}^4I_{15/2}(Er) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb) + {}^4I_{11/2}(Er)$  soutient la population des ions erbium  ${}^4I_{11/2}$ . Les états excités ( ${}^4F_{7/2}$ ) ont été peuplés par absorption à l'état excité (ESA1) du niveau d'énergie  ${}^4I_{11/2}(Er) \rightarrow {}^4F_{7/2}(Er)$  et de la relaxation croisée par la transition  ${}^2F_{5/2}(Yb) + {}^4I_{11/2}(Er) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb) + {}^4F_{7/2}(Er)$  (ET2) donnant la production de l'émission verte par la relaxation à partir de la population dans les états excités ( ${}^2H_{11/2}$  et  ${}^4S_{3/2}$ ) à l'état fondamental.

Pour l'émission rouge avec la probabilité que cela se produise dans ce cas est très faible, provient du niveau excité  ${}^4F_{9/2}$  via le processus ESA2 :  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  comme indiqué à la figure IV.8 , CR :  ${}^4I_{9/2}(Er) + {}^4I_{11/2}(Er) \rightarrow {}^4I_{13/2}(Er) + {}^4F_{9/2}(Er)$  et un processus de transfert d'énergie (ET3) impliquant le transition  ${}^2F_{5/2}(Yb) + {}^4I_{13/2}(Er) \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb) + {}^4F_{9/2}(Er)$ . en raison de ces processus, l'émission verte est beaucoup plus forte que les autres transitions. Les niveaux  ${}^4F_{7/2}$  et  ${}^4I_{11/2}$ , plus peuplés, peuplent ensuite les niveaux d'énergie  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ , entraînant ainsi une augmentation de l'intensité de la luminescence. La fluorescence d'up-conversion intense des verres SNW dopés  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  est potentiellement utile pour le développement de dispositifs optiques et d'amplificateurs à up-conversion.

## V-4 Conclusion

Il a été montré, que l'oxyde de Ytterbium, en entrant dans la sphère de coordination des ions  $Er^{3+}$ , contribue à :

- ✓ Augmenter la section efficace d'absorption stimulée à 980 nm et FWHM. Les verres co-dopés Yb sont plus efficaces que l'excitation directe de  $Er^{3+}$ . L'efficacité du transfert d'énergie  $Yb^{3+}$  à  $Er^{3+}$  est due aux niveaux d'énergie de résonance similaires entre l'état  $^2F_{5/2}$  de  $Yb^{3+}$  et l'état  $^4I_{11/2}$  de  $Er^{3+}$
- ✓ L'intensité de la luminescence correspondant à la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  change avec l'évolution de la teneur en  $Yb_2O_3$  et est due au processus de transfert d'énergie se déroulant entre les ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$ .
- ✓ L'augmentations des durées de vie des niveaux excités  $^4I_{13/2}$  des ions  $Er^{3+}$  et les valeurs du rendement quantique  $\eta$  sont supérieures aux verres mono-dopé ( $Er^{3+}$ ) et changent avec l'augmentation de la teneur en ions  $Yb^{3+}$ . En conséquence, l'amélioration des interactions inter-ioniques entre les ions  $Yb^{3+}$  et  $Er^{3+}$ .
- ✓ Amélioration du processus d' 'Up Conversion'

Tous les résultats confirment que le verre antimonio-tungstène codopé aux  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  est un matériau prometteur et approprié pour les applications laser et d'amplificateur optique, et les données obtenues ici donnent des indications utiles sur le choix des verres SNWE(x)Y avec les concentrations fixes 0.25Er-0.5Yb, ainsi que son rôle optimisation des performances d'amplificateurs de guide d'ondes et de lasers fabriqués sur ces verres.

**Bibliographie du Chapitre V**

- [1] H. Haquin, Thèse de l'Université de Rennes 1, N 2876, 1993.
- [2] P. Savel, Thèse de l'Université de Rennes 1, N° 2541, 2014.
- [3] E. V Zharikov, V.A. Smirnov, in: J. Wide-Gap Lumin. Mater. Theory Appl., Springer, 1997, pp. 13–137.
- [4] K. Liu, E.Y.B. Pun, J. Alloys Compd. 470 (2009) 340–346.
- [5] G. Lakshminarayana, J. Ruan, J. Qiu, J. Alloys Compd. 476 (2009) 878–883.
- [6] W. Gruhn, J. Wasylak, J. Ebothe, D. Dorosz, J. Kucharski, I. V Kityk, J. Opt. Mater. 22 (2003) 13–19.
- [7] K. Venkata Krishnaiah, C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, S.F. León-Luis, V. Lavín, S. Chaurasia, L.J. Dhareshwar, J. Appl. Phys. B Lasers Opt. 113 (2013) 527–535.
- [8] K.M. K. Maheshvaran, S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, J. Mol. Struct. (2014) 32.
- [9] J.F. Philipps, T. Töpfer, D. Ehrt, R. Sauerbrey, H. Ebendorff-Heidepriem, J. Appl. Phys. B Laser Opt. 405 (2001) 399–405.
- [10] H. Desirena, E.D. la Rosa, A. Schulzgen, S. Shabet, N. Peyghambarian, J. Phys. D. Appl. Phys. 41 (2008).
- [11] J. Wang, Y. Zhou, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, J. Phys. Condens. Matter 400 (2007) 224–228.
- [12] X. Yu, F. Song, C. Zou, L. Luo, C. Ming, W. Wang, Z. Cheng, L. Han, T. Sun, J. Tian, J. Opt. Mater. 31 (2009) 1645–1649.

---

# **Conclusion Générale**

---

## 1. Conclusion Générale

Les verres à base d'oxyde d'antimoine sont des matériaux photoniques d'un intérêt particulier pour la branche optoélectronique et la communication, en raison de leurs propriétés optiques importantes telles que leurs indice de réfraction élevé, la transmittance IR large, leurs faible énergie de phonon, etc...

En effet, les verres à base d'oxyde d'antimoine sont candidats potentiels pour les dispositifs optiques non linéaires. La faible énergie de phonon en fait un hôte efficace pour les ions dopants comme les terres rares, ce qui permet un meilleur environnement pour les transitions radiatives ou les ions dopants conservent la majorité de leurs propriétés individuelles dans la matrice de verre. De plus, les verres d'oxyde d'antimoine sont moins toxiques que les chalcogénures, une autre classe de solides amorphes non linéaires, chimiquement et thermiquement stables, ce qui en fait un matériau particulièrement bien adapté aux applications non linéaires dans l'infrarouge moyen. Par ailleurs, ces verres présentent un intérêt accru pour la recherche dans des applications telles que le laser, les amplificateurs optiques, les capteurs etc... Notant que le bas point de fusion et la température de transition vitreuse de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  facilitent la préparation du verre comparativement aux autres familles de verres.

Le but de ce travail était d'étudier trois techniques possibles pour améliorer l'efficacité de la transition amplificatrice dans la bande C des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans ces verres. L'étude est axée dans une première approche sur la modification de l'environnement local des ions  $\text{Er}^{3+}$  par incorporation de  $\text{WO}_3$ . La deuxième approche est basée sur la variation de la concentration d'ion dopage ( $\text{Er}^{3+}$ ) comme seul dopant dans un premier lieu, et par la suite essayer d'améliorer l'efficacité de la transition de la bande C par co-dopage  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

Les verres à base d'oxyde d'antimoine étudiés dans cette thèse ont les compositions chimiques dans le système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ . Ils sont élaborés par la technique de trempé à l'état fondue au laboratoire physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels de l'université de Biskra. Nous avons élaboré des échantillons dans la ligne qui contient 20% mole de  $\text{Na}_2\text{O}$  et avec substitution entre l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de tungstène. Les propriétés physiques et optiques des verres du système ternaire  $\text{SN}(x)\text{WE}$  ont été déterminés et sont dépendantes de la teneur en  $\text{WO}_3$ . La variation linéaire de certains paramètres comme la densité, l'énergie de bandgap et l'indice de réfraction en fonction de la concentration en  $\text{WO}_3$  indique une variation monotone de la

structure en fonction de la composition. Les investigations structurales menées par spectroscopie vibrationnelle (absorption infrarouge et diffusion Raman), mettent en évidence une importante modification du réseau vitreux en fonction de la composition. L'incorporation de  $\text{WO}_3$  provoque une rupture progressive des chaînes linéaires de trigonale pyramide  $\text{SbO}_3$  et on observe l'apparition progressive de clusters  $\text{WO}_6$  formant des chaînes polymériques tridimensionnelles. Les octaèdres  $\text{WO}_6$  présents dans ces verres sont très distordus et possèdent trois distances W-O distinctes. L'oxyde de tungstène est donc un composé modificateur pour les petites concentrations et devient progressivement le formateur de réseau vitreux par la formation de ces chaînes d'octaèdres  $\text{WO}_6$  semblables aux chaînes polymériques présentes dans  $\text{WO}_3$  cristallin. Dans cette partie, l'étude des spectres d'absorption et de fluorescence de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  a été faite aussi.

Les spectres d'absorption optique de ces verres enregistrés à la température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 2200 nm ont présenté les bandes d'absorption suivantes:  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{7/2}$ . Tous les spectres d'absorption sont similaires et par ailleurs ils se différencient par l'intensité des pics d'absorption en fonction de la teneur de  $\text{WO}_3$ .

En effectuant une analyse par ajustement des moindres carrés, les paramètres J-O du système de verre  $\text{SN}(x)\text{WE}$  sont calculés et montrent que  $\Omega_2$  augmente avec l'insertion de  $\text{WO}_3$  indique que le caractère de covalent augmente. Ces verres possèdent un facteur de qualité faible ( $x=40\%$ ,  $Q_F \approx 0.42$ ) prédisant une forte émission laser de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . En se référant aux données sur les transitions d'émission dans le système de verre actuel, les transitions ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), ( ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) et ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) sont marquées par un rapport de branchement maximal et une durée de vie élevée. Ces transitions peuvent donc donner une bonne émission laser.

Les spectres de luminescence et de déclin de fluorescence des verres  $\text{SN}(x)\text{WE}$  enregistrés à la température ambiante dans la région PIR ont montré une importante émission de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .

L'insertion de  $\text{WO}_3$  agit sur l'élargissement de raie d'émission. La largeur à mi-hauteur (FWHM) et la bande passante effective  $\lambda_{\text{eff}}$ , augmentent de manière significative selon la teneur d'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Les sections efficaces d'émission calculées par les deux méthodes de réciprocité de Mc-Cumber et celle de Fuchtbauer-Ladenburg sont directement affectées par le taux de  $\text{WO}_3$ . Les meilleures valeurs de la section efficace d'émission et la valeur de gain sont obtenues pour le verre  $\text{SN}20\text{WE}$  ( $0.96 \times 10^{-20} \text{cm}^2$  et  $581.46 \times 10^{-28} \text{cm}^3$  respectivement). Par contre la durée de vie diminue quand le taux de

WO<sub>3</sub> augmente, avec un rendement quantique de faibles variations et prend la meilleure valeur 82.42 % pour le verre SN20WE.

La deuxième approche adoptée pour améliorer l'efficacité de la transition de la bande C consistait à étudier l'augmentation de la concentration du dopant (Er<sup>3+</sup>) dans les verres SNW(x)E, en se basant sur les spectres d'absorption optique, de fluorescence des ions Er<sup>3+</sup>, le déclin et la fluorescence d'up-conversion lors du transfert d'énergie entre l'ion Er<sup>3+</sup>.

Les spectres d'absorption optique de ces série de verres sont enregistrés à la température ambiante dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 2200 nm ont présenté les bandes d'absorption suivantes:  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4H_{11/2}$  et  $^4F_{7/2}$ , Nous avons trouvé que le changement des bandes et l'augmentation consécutive de leur intensité avec la teneur en Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effectuant une analyse par ajustement des moindres carrés, les paramètres J-O,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  de ces échantillons sont déterminés, caractérisant le couple matrice-ion dopant. Nous avons vu que les valeurs de  $\Omega_2$  et  $\Omega_6$  diminuent avec une augmentation de la concentration en Er<sup>3+</sup>, contrairement aux valeurs du facteur qualité, ceci est attribué à la diminution de l'asymétrie de la structure de coordination à l'environnement local des ions RE<sup>3+</sup>. Nous avons une idée sur les transitions susceptibles de donner lieu à des émissions laser dans le système de verre SNW(x)E qui sont : ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), ( $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) et ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) marquée par un rapport de branchement maximal et une durée de vie élevée par rapport aux autres niveaux.

Les spectres de luminescence et du déclin de fluorescence des verres SNW(x)E sont enregistrés dans la région PIR sous excitation 980 nm à la température ambiante, ont montré une intense bande d'émission de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

Nous avons vu que les valeurs de largeur à mi-hauteur et la bande passante effective  $\lambda_{\text{eff}}$ , augmentent lorsque la concentration des ions Er<sup>3+</sup> augmente. Par contre, la diminution des sections efficaces et du gain d'émission et la durée de vie est attribuée à l'effet de l'extinction de concentration de dopant. Par ailleurs, le processus d'up-conversion, sous excitation à 980 nm a donné lieu des émissions vertes et rouges. Le meilleur rendement radiatif a été obtenu pour les faibles concentrations des ions Er<sup>3+</sup>.

La troisième approche adoptée pour améliorer l'efficacité de la transition de la bande C était le codage Er<sup>3+</sup> avec l'ion sensibilisant Yb<sup>3+</sup>. L'étude a été menée par la mesure des spectres d'absorption et de fluorescence du couple d'ion Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> dans les verres SNWE(x)Y.

Les spectres d'absorption optique des verres SNWE(x)Y enregistrés à la température ambiante dans le domaine de longueur d'onde de 300 à 2200 nm ont présenté les bandes d'absorption similairement aux verres dopés  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{H}_{11/2}$  et  $^4\text{F}_{7/2}$ . Il a été démontré qu'il n'y avait pas de changement notable sur les pic d'absorption, sauf la transition  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ , qui augmente l'intensité tant que la concentration de  $\text{Yb}^{3+}$  croît. Nous avons vérifié que les verres dopés Er sensibilisés par Yb sont plus efficaces en énergie que l'excitation directe de  $\text{Er}^{3+}$ . L'efficacité du transfert de charge (ET)  $\text{Yb}^{3+}$  à  $\text{Er}^{3+}$ , est due aux niveaux d'énergie de résonance similaires entre l'état  $^2\text{F}_{5/2}$  d' $\text{Yb}^{3+}$  et l'état  $^4\text{I}_{11/2}$  d' $\text{Er}^{3+}$ .

Les spectres de luminescence et de déclin de fluorescence des verres SNWE(x)Y sont enregistrés sous une excitation à 980 nm dans la gamme de longueurs d'onde de 1425 à 1675 nm, ont montré une émission importante de la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ .

L'intensité de la luminescence correspondante à la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  change avec le changement de teneur en  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et est due au processus de transfert d'énergie se déroulant entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ . Il a été constaté que les valeurs de gain de la bande passante évoluent avec l'augmentation de la teneur en ions  $\text{Yb}^{3+}$  et sont dues à l'amélioration des interactions inter-ioniques entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  pour atteindre une valeur maximale ( $638.659 \times 10^{-28} \text{cm}^3$ ) à 1%  $\text{Yb}^{3+}$ . L'absorption à deux photons contribue aux processus de l'upconversion infrarouge et visible, et sous excitation à 980 nm, les mécanismes dominants sont ESA et ET pour l'émission verte et ET pour l'émission rouge. Parmi les verres préparés, le verre SNWE0.5Y présente un rendement quantique élevé ( $\eta=90.58\%$ ), avec bonne valeur de section efficace d'émission stimulée ( $1.071 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ ).

## **2. Perspectives d'avenir :**

Au cours des dernières années, de nombreux systèmes de verre dopés aux ions de terres rares ont été largement étudiés pour le développement de lasers P-IR, qui pourraient être utilisés dans les domaines de l'optoélectronique, des capteurs de stockage de données et des communications sous-marines. Les ions Erbium codopé avec les ions ytterbium ont été reconnus comme les ions les plus efficaces pour obtenir une luminescence dans la bande C et les processus l'up-conversion en région visible.

les grandes lignes des travaux futurs pouvant être réalisés sur la base des résultats obtenus

- ❖ D'étudier l'effet de la composition du verre sur la luminescence que possèdent les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  dans diverses matrices de verre.
- ❖ D'étudier l'évolution des propriétés radiatives des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  de la vitro-céramique à base de verre alcali-antimoine-tungstate.
- ❖ Etudes optiques non linéaires de nano composites à base de verre de alcali-antimoine-tungstate pour applications photoniques.
- ❖ Préparation de verres alcali-antimoine-tungstate par technique de sol gel.
- ❖ Etudes optiques non linéaires des verres alcali-antimoine-tungstate à base de sol gel pour applications photoniques.
- ❖ Préparation de guides d'ondes à base de verre alcali-antimoine-tungstate pour applications optoélectroniques.
- ❖ Préparation de fibres à base de verre alcali-antimoine-tungstate pour la communication optoélectronique.

## Résumé

Le travail envisagé dans cette thèse repose sur l'étude de l'amplification optique dans les verres dopés par  $Er^{3+}$  et co-dopés ( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) dans les Systèmes  $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$ . Les verres sont élaborés par la technique de trempe à l'état fondu. Ces verres sont caractérisés par les techniques de spectroscopie FTIR, RAMAN, spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-Vis et proche infrarouge. La luminescence de ces verres est étudiée par les spectres mesurés de l'excitation, l'émission et les mesures des déclin de fluorescence.

Les compositions des échantillons utilisés dans la présente étude sont :

- (80-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-(x)WO_3-0.25Er_2O_3$  pour x=0 à 40% mol
- (60-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-(x)Er_2O_3$  pour x=0.25 à 1.25% mol
- (60-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-0.25Er_2O_3-(x)Yb_2O_3$  pour x=0 à 1% mol

**MOTS CLEFS :** Verres d'oxyde d'antimoine, Erbium, Ytterbium, indice de réfraction, densité, Spectroscopie IR, Spectroscopie Raman, Spectroscopie d'absorption, Luminescence, déclin de fluorescence.

## SUMMARY

Optical amplification in glasses doped with  $Er^{3+}$  and Co-doped ( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) in the  $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$  Systems. The work done in this thesis is based on the study of optical amplification in glasses doped with  $Er^{3+}$  and Co-doped ( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) in the  $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$  Systems. The glasses are made by the melt quenching technique. These glasses are characterized by FTIR spectroscopy techniques, RAMAN, absorption spectroscopy in the UV-Vis and near-infrared range. The luminescence of these glasses is studied by measured spectra of excitation, emission and fluorescence decay measurements.

The sample compositions used in this study are:

The compositions of the samples used in the present study are:

- (80-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-(x)WO_3-0.25Er_2O_3$  for x=0 to 40% mol.
- (60-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-(x)Er_2O_3$  for x=0.25 to 1.25% mol.
- (60-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-0.25Er_2O_3-(x)Yb_2O_3$  for x=0 to 1% mol.

**KEYWORDS :** Antimony oxide glasses, Erbium, Ytterbium, refractive index, density, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, absorption spectroscopy, luminescence, luminescence decay.

## المخلص

يتم إجراء هذا البحث على التضخيم الضوئي لزجاج ذو التركيبة الكيميائية " $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$  المطعمة بذرات الأترية النادرة ( $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ). النتائج التفصيلية للبحث الحالي معروضة في هذه الأطروحة. النتائج الواردة في الأطروحة تقدم مراجعة واسعة النطاق لكل من العمل التجريبي والنظري حول التضخيم الضوئي في الزجاج ذو التركيبة الكيميائية  $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$  المطعمة بأيونات الأترية النادرة ( $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ) من خلال إجراء دراسة منهجية تتكون من إعداد تركيبات مختلفة من عينات الزجاجية عبر تقنية التبريد السريع في نطاق تشكيل الزجاجي، والعمل على استكشاف خصائص البنيوية من خلال أطياف امتصاص الإشعاعي في مجال تحت الحمراء وأطياف RAMAN، وكذلك الخصائص البصرية عن طريق أطياف الامتصاص الضوئي، أطياف الفلورة الضوئية و طيف اضمحلال الضوئي .

التركيبة الكيميائية لعينات الزجاجية المستخدمة في الدراسة الحالية هي كما يلي :

- (80-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-(x)WO_3-0.25Er_2O_3$  من أجل x = 0 إلى 40% مول
- (60-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-(x)Er_2O_3$  من أجل x = 0.25 إلى 1.25% مول
- (60-x) $Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-0.25Er_2O_3-(x)Yb_2O_3$  من أجل x = 0 إلى 1% مول

**الكلمات المفتاحية:** زجاج أكسيد الأنتيمون، قرينة إنكسار، الكثافة، الإيريبيوم، اليتيربيوم، مطيافية اشعة تحت الحمراء، المطيافية رمان ، طيف الإمتصاص، طيف الفلورة ، طيف الإضمحلال الضوئي .