

Faculté des Sciences Exactes et des  
Sciences de la Nature et de la vie  
Département: Sciences de la Matière  
Réf:.....



كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و  
الحياة  
قسم : علوم المادة  
المرجع:.....

N° Ordre de la thèse : .....  
Série :.....

## THÈSE

### De Doctorat des Sciences en Physique

Option : Physique des Matériaux

Présentée Par :

**Sana MIHI**

Intitulée

Etude et fabrication de nouveaux amplificateurs  
optiques opérant dans le proche infrarouge basé  
sur les verres  $Sb_2O_3$ .

Soutenue publiquement le : 04 - 07 - 2019

**Devant le jury composé de :**

**M. MOUMNI**  
**M. T. SOLTANI**  
**M. DIAF**  
**B. BOUDINE**  
**S. KHIARI**

Professeur à l'Université de Biskra  
Professeur à l'Université de Biskra  
Professeur à l'Université d'Annaba  
Professeur à l'Université Constantine 1  
Professeur à l'Université El Tarf

Présidente  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur

# Remerciements

**T**out d'abord, je tiens à remercier « Dieu » de m'avoir donné le courage et la patience de mener à bien ce modeste travail.

La plupart des travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels de l'Université de Biskra.

Je voudrais remercier tout particulièrement directeur de ma thèse, Monsieur Mohamed Toufik SOLTANI, Professeur à l'Université Biskra qui m'a proposé le sujet me fournissant ainsi la possibilité de découvrir le monde merveilleux de la optique-photonique et laser.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Mustafa MOUMNI Professeur à l'Université de Biskra d'avoir accepté la présidence du jury.

Je voudrais exprimer mes remerciements et ma gratitude aux autres membres du jury pour l'attention particulière portée à mon travail en acceptant de lire et de juger ce mémoire :

- Monsieur Madjid DIAF, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba.
- Monsieur Boubakeur BOUDINE, Professeur à l'Université Constantine 1.
- Monsieur Saïdi KHIARI, Professeur à l'Université Chadli Bendjedid-El-Taref.

Enfin, je voudrais également remercier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à leurs conseils, suggestions et encouragements pour mener à bien ce travail.

*Merci à toute ma famille qui m'a  
guidée et supportée jusqu'à  
aujourd'hui .*

# Dédicace

À mes chers parents,

Mes sœurs et frères.

# Table des Matières :

I. Introduction générale :	1
II. Références :	5
<b>Chapitre I : Rappels et Étude Bibliographique</b>	
I. Introduction :	7
II. Généralités sur les verres à base d'oxyde d'antimoine $Sb_2O_3$ :	8
II.1. Qu'est Ce Qu'un Verre ?	8
II.1.1. Définition Macroscopique :	8
II.2. Comportement phénoménologique du verre : Système vitreux :	9
II.3. Les différentes familles des verres pour l'optique :	11
II.3.1. Verres d'oxydes de métaux lourds :	12
II.3.1.1. Les verres à base d'oxyde d'antimoine $Sb_2O_3$ :	13
II.3.2. Compositions chimiques des verres à base de $Sb_2O_3$ :	13
II.3.2.1. Caractéristiques générales des compositions chimiques du verre :	14
■ L'oxyde d'antimoine $Sb_2O_3$ :	14
■ Le trioxyde de tungstène $WO_3$ :	16
■ L'oxyde de sodium et lithium :	17
II.4. Synthèse des verres :	18
II.5. Exploration des domaines vitreux :	18
■ Systèmes Binaires $Sb_2O_3$ - $M_2O$ ( $M = Li, Na$ ) :	19
■ Systèmes d'oxyde d'antimoine et les oxydes intermédiaires :	19
■ Systèmes ternaires $Sb_2O_3$ - $M_2O$ - $WO_3$ :	20
III. Amplification optique par dopes aux ions des terres rares :	21
III.1. Les terres rares: Qu'est-ce que c'est ?	21
III.2. Propriétés optiques des ions terres rares :	21
III.3. Spectroscopie de base des ions terres rares :	23
III.3.1. Hamiltonien de l'ion libre de terre rare :	23
III.3.2. Niveaux d'énergie dans la matrice hôte :	24
III.4. Règles de sélection :	24
III.5. Choix du matériau actif :	25
a. Praséodyme $Pr^{3+}$ :	26
b. Ytterbium $Yb^{3+}$ :	27
III.6. Co-dopage :	28
III.7. Processus mis en jeu lors de l'excitation optique d'un ion terre rare $TR^{3+}$ :	29
III.7.1. Mécanisme radiative :	29
■ Absorption :	29
■ Emission :	29
a. Emission spontanée :	29
b. Emission stimulée :	29
■ Absorption à partir d'un état excité AEE (ESA Excited State Absorption) :	30

III.7.2. Mécanismes non radiatifs :	30
a. La relaxation multiphonon :	30
b. Transfères d'énergie :	31
■ Energie résonnantes assistés par phonons :	32
■ Processus d'up-conversion :	32
- Up-conversion avec $\text{Pr}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Pr}^{3+}$ :	33
■ Relaxation croisée :	34
IV. Analyse de JUDD-OFELT :	35
IV.1. Principe :	35
IV.2. Les transitions dipolaires électriques :	36
IV.3. Qualité de l'ajustement :	38
IV.4. Probabilité d'émission :	38
IV.5. Calcul des durées de vie et des rapports de branchement :	39
IV.6. Section efficace d'émission :	39
■ La méthode de "McCumber" :	40
■ La méthode de "Füchtbauer-Ladenburg" :	40
IV.7. Rendement quantique :	41
VI. Référence :	42

## Chapitre II : Élaboration et techniques expérimentales de caractérisation des échantillons

I. Introduction :	51
II. Matrice hôte et dopant :	52
III. Étude expérimentale :	52
III.1. Élaboration des verres :	52
III.1.1. Protocole de fabrication des échantillons massifs :	52
III.2. Méthodes de caractérisation des verres :	55
III.2.1. Étude structurales :	56
III.2.1.1. Nature des verres :	56
III.2.1.1.1. Étude par diffraction des rayons X :	57
■ Dispositif expérimental :	57
III.2.1.1.2. Spectroscopie infrarouge :	58
III.2.1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge vibrationnelle avec séparatrice KBr :	58
■ Dispositif expérimental :	59
III.2.1.1.2.2. Spectroscopie Raman :	60
■ Dispositif expérimental :	61
III.2.2. Propriétés thermique :	62
■ Dispositif expérimental :	62
III.2.3. Propriétés mécaniques :	63
III.2.3.1. Masse volumique :	63
■ Dispositif expérimental :	64
III.2.4. Propriétés optiques :	64
III.2.4.1. Spectroscopie UV-Visible d'absorption :	65

■ Dispositif expérimental :	65
III.2.4.2. Spectre de transmission :	66
■ Dispositif expérimental :	66
III.2.4.3. Spectrofluorométrie :	67
III.2.4.3.1. Luminescence :	67
■ Dispositif expérimental :	68
IV. Présentation de MATLAB :	68
■ Programmation par MATLAB :	69
VI. Référence :	71

### Chapitre III : Propriétés structurale, thermique et optiques des verres d'oxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

I. Introduction :	73
II. Propriétés des verres :	73
II.1. Propriétés structurales :	73
II.1.1. Diffraction des rayons X :	73
■ Cas Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	74
■ Verres 60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> et 59Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> -0.5Pr-0.5Yb :	74
■ Verre 79.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Li <sub>2</sub> O-10WO <sub>3</sub> -0.25Pr :	75
II.1.2. Spectroscopie infrarouge :	75
■ Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	75
■ WO <sub>3</sub> :	76
■ Cas des verres Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> et Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> -Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	76
■ Cas des verres Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> :	78
II.1.3. Spectroscopie Raman :	81
■ Cas Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	81
■ Cas WO <sub>3</sub> :	81
■ Cas de verre 60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> :	82
■ Cas de verre 79.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Li <sub>2</sub> O-10WO <sub>3</sub> -0.25PrF <sub>3</sub> :	83
II.2. Propriétés thermiques :	84
■ Cas de verre 79.75Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Li <sub>2</sub> O-10WO <sub>3</sub> -0.25PrF <sub>3</sub> :	84
■ Cas de verre 60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20WO <sub>3</sub> :	85
II.3. Propriétés mécaniques :	86
II.3.1. Masse volumique :	86
II.4. Propriétés optiques :	88
II.4.1. Détermination du gap optique :	88
■ Cas des verres Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> et Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> -Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	89
■ Cas des verres Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> :	91
II.4.2. L'indice de refraction :	93
II.4.3. Transmission infrarouge :	94
■ Cas des verres Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> et Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> -Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	94
■ Cas des verres Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -PrF <sub>3</sub> :	96
■ Le coefficient α <sub>OH</sub> :	96

II.5. La polarisabilité électronique ( $\alpha_e$ ) et d'autre propriété physique :	97
III. Conclusion :	101
IV. Référence :	102

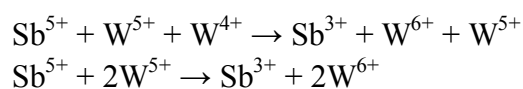
**Chapitre IV : Étude spectroscopique de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres SLW, SNW et  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans le verre SN2W2**

I. Introduction :	105
II. Propriétés spectroscopiques des verres SLW et SNW dopés $\text{Pr}^{3+}$ et SN2W2 co-dopés $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ :	107
II.1. Spectroscopie d'absorption :	107
■ Mesure expérimentale des spectres d'absorption :	107
II.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	108
II.2.1. Détermination des paramètres Judd-Ofelt :	110
II.2.1.1. Calcul des paramètres de Judd-Ofelt :	110
II.2.1.2. Calcul des paramètres radiatifs :	117
II.3. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	121
II.3.1. Analyse Judd-Ofelt :	123
II.4. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ co-dopage praséodyme / ytterbium:	128
II.4.1. Analyse Judd-Ofelt :	130
II.5. Influence des sommations :	134
III. Spectre d'excitation, spectres d'émission visible-NIR et calcul des sections efficaces d'émission :	137
III.1. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	137
III.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	144
III.3. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ co-dopage praséodyme / ytterbium:	149
IV. Mesures de durée de vie et calcul des sections efficaces d'émission :	158
IV.1. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	158
IV.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	162
IV.3. Comparaison entre deux verres $79.75\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}10\text{WO}_3$ et $79.75\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3$ dopé praséodyme :	164
IV.4. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ co-dopage praséodyme / ytterbium:	164
V. Luminescence d'Up-Conversion dans le visible sous une excitation 980 nm :	167
V.1. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	167
V.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ co-dopage praséodyme / ytterbium:	169
VI. Coordonnées de chromaticité CIE :	171
VI.1. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	171
VI.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :	173
VI.3. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ co-dopage praséodyme / ytterbium:	175
VII. Conclusion :	176
VIII. Référence :	178
<b>Conclusion générale :</b>	<b>183</b>

## Introduction générale :

### I. Introduction générale :

Les amplificateurs optiques sont des éléments importants dans la communication optique et la physique des lasers. Plusieurs matériaux solides sont utilisés comme des hôtes pour les lasers et l'amplification optique. Parmi ces matériaux, les verres dopés par des ions de terres rares s'avèrent être comme des bons matrices hôtes. Parmi ces verres, on trouve les verres antimonite qui sont des matériaux très prometteurs en raison de leur grande non-linéarité optique. De plus, le verre riche en oxyde d'antimoine peut être considéré comme un candidat approprié pour les amplificateurs optiques et l'étirage de fibres en raison de sa capacité à transmettre dans une large plage de longueurs d'onde (0.3-6  $\mu\text{m}$ ) indice de réfraction élevé ( $n > 2.0$ ) [1], haute densité, haute constante diélectrique, bonnes propriétés thermiques et faibles pertes de phonons [2,3]. Ces verres possèdent également de bonnes propriétés mécaniques et une meilleure durabilité chimique meilleures que celle des verres de fluorure ou de tellurite [1]. Les verres alcalino-antimonates ont fait l'objet de plusieurs études dans le système binaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}$  ou dans le système de verre ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O-M}_m\text{O}_n$  [4], où  $A = \text{Li, Na, K}$  et  $M = \text{W, Zn, Mo}$ . Les verres contenant  $\text{Li}_2\text{O}$ , comme modificateur de réseau sont facilement synthétisés sans défauts visibles (crystalites, bulles d'air,...), ils sont très stable et très résistant à l'humidité [5-8], chimiques [7] et les propriétés mécaniques [8]. L'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  améliore la solubilité des terres rares, ce qui permet d'utiliser une concentration élevée de dopants, favorable dans la conception d'amplificateurs à fibres courtes à haut rendement [9]. En outre, l'incorporation de  $\text{WO}_3$  à des concentrations suffisamment élevées ( $> 10$  mol. %) diminue l'énergie maximale des phonons du réseau de phosphates en formant des amas de  $\text{WO}_6$ , entraînant des effets intéressants tels que l'absorption optique non linéaire [10], le photochromisme [11] et propriétés luminescentes améliorées des ions RE. Bien qu'à forte concentration en  $\text{WO}_3$  ces verres ne soient pas totalement transparents dans la région visible, compromettant l'émission d'RE, cet inconvénient peut être surmonté par l'ajout de réactif  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pour empêcher la réduction des espèces  $\text{W}^{6+}$  en  $\text{W}^{5+}$  et  $\text{W}^{4+}$  selon [10] :



Le comportement spectroscopique des ions trivalents RE est principalement associé à des transitions électriques-dipolaires forcées qui peuvent être quelque peu affectées par la proximité des ions, en fonction de la composition du verre hôte et des conditions de



préparation. Un transfert d'électrons entre les cations tungstène est autorisé [12]. Les ions de tungstène participent au réseau de verre avec différentes unités structurales telles que  $\text{WO}_4$  (Td) et  $\text{WO}_6$  (Oh) des états d'oxydation  $\text{W}^{6+}$  et  $\text{W}^{5+}$ . Les ions  $\text{W}^{5+}$  ont une influence inhabituelle sur les propriétés optiques et électrochimiques des verres, car ils participent à la forme de  $\text{W}^{5+}\text{O}_3$  et occupent des positions octaédriques dans la structure du verre [13].

Avec le développement rapide du multiplexage par répartition en longueur d'onde, les lasers opérant dans le proche et moyen infrarouge (sans danger pour les yeux) fonctionnant dans des régions de longueur d'onde allant de la bande O (1260-1360 nm) à la bande U (1625-1675 nm) et au-delà de (1.7-3.5  $\mu\text{m}$ ) connaissent une forte demande en raison de diverses applications dans les communications optiques, la chirurgie médicale, le radar laser, la télédétection, la surveillance de la pollution atmosphérique, etc... [14]. Récemment, l'expansion de la fenêtre de transmission des fibres de silice à une plage plus large de 1.2 à 1.7  $\mu\text{m}$  permet d'explorer les sources de luminescence en super-bande pour les amplificateurs optiques infrarouges à large bande et les lasers accordables fonctionnant dans cette fenêtre à faibles pertes [15,16]. Les premières études ont démontré que les ions terres rares de l'erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ), thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ), holmium ( $\text{Ho}^{3+}$ ) et praséodyme ( $\text{Pr}^{3+}$ ) sont de bons candidats pour les amplifications optiques sur des bandes C, L, S, E et O séparées dans cette fenêtre étendue, et des progrès considérables ont été accomplis [17]. Par exemple, les verres d'oxyde lourd  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$ - $\text{GeO}_2$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dopé par des ions  $\text{Pr}^{3+}$  présentent une émission à large bande de (FWHM) d'environ 140 nm à 1.48  $\mu\text{m}$  [18]. De plus, l'ion praséodyme ( $\text{Pr}^{3+}$ ) a de nombreuses applications possibles en raison de son grand nombre de bandes d'absorption dans les UV-Vis-PIR [19], car son spectre d'énergie contient plusieurs multiplets méta-stables  $^3\text{P}_{0,1,2}$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$  qui offrent la possibilité d'émission simultanée bleu, verte et rouge pour l'action laser, ainsi que l'émission infrarouge pour l'amplification optique [20]. L'émission laser autour des longueurs d'onde (488 nm, 521 nm, 635 nm) a récemment été mise en évidence dans une fibre de fluorure de Zr-Ba-La-Al-Na (ZBLAN) par Okamoto [21,22]. Des lasers attractifs pour les médias fonctionnant en up-conversion de 491, 520 et 635 nm ont été réalisés dans les verres  $\text{Pr}^{3+}$  : ZBLAN [23]. D'autres transitions comme :  $^1\text{D}_2 \rightarrow [^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4]$  à  $\sim 1.06 \mu\text{m}$  [24],  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$  à  $\sim 1.31 \mu\text{m}$  [25],  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  à  $\sim 1.48 \mu\text{m}$  [26,27] et à  $[^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4] \rightarrow ^3\text{H}_4$  à  $\sim 1.60 \mu\text{m}$  [28] ont été largement étudiés dans un assortiment d'hôtes, et l'amplification optique basée sur ces transitions a été prouvée [29-31].

L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est l'un des sensibilisateurs les mieux connus pour certains ions de terres rares, tels que  $\text{Er}^{3+}$  [32],  $\text{Pr}^{3+}$  [33] et  $\text{Tm}^{3+}$  [34]. Des largeurs de bande plus importantes ont été étudiées par co-dopage de verres avec, par exemple, verre tellurite tungstène co-dopée  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [35]. Les complexes de praséodyme (III) et d'ytterbium (III) présentent de nombreuses propriétés utiles, y compris une efficacité élevée de la luminescence. L'introduction des ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans les composés dopés au praséodyme conduit généralement à améliorer l'efficacité d'émission de conversion en praséodyme [36]. Il a également été démontré que le schéma de co-dopage est une approche efficace pour obtenir une émission plus large, et des émissions à large bande dans l'infrarouge couvrant S et L ont déjà été obtenues dans les systèmes co-dopés  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$ .

Le co-dopage avec de seconds éléments de terres rares tels que les ions ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) est aussi utilisé pour améliorer l'absorption de la pompe et réduire partiellement les effets parasites. En fait, le diagramme d'énergie à deux niveaux, seul l'état fondamental  $^2F_{7/2}$  et l'état excité  $^2F_{5/2}$  dans la terre rare  $\text{Yb}^{3+}$ , évite les problèmes associés à l'absorption de l'état excité, la relaxation croisée et l'up-conversion [37]. Une technique prometteuse qui a été démontrée consiste à codifier les ions  $\text{Yb}^{3+}$  pour sensibiliser l'émission laser à up-conversion, aux longueurs d'ondes bleue, verte et orange-rouge, à partir d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans des fibres de verre. Il est à signaler aussi que le processus d'up-conversion dans les fibres de verre ZBLAN,  $\text{BaY}_2\text{F}_8$  et  $\text{LiYF}_4$  codopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  est possible selon le même schéma de pompage à 850 nm [38].

De manière courante, la théorie de Judd-Ofelt (J-O) [39,40] s'est révélée être un outil puissant largement utilisé pour l'analyse des spectres optiques des ions RE dans divers substrats. Cependant, il est bien connu que l'application de la théorie (J-O) à l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  pose certains problèmes en raison de la faible différence d'énergie entre la configuration de l'état fondamental  $4f^2$  et la configuration à l'état excité  $4f^1 5d^1$  [41]. Cela se manifeste à la fois par une grande déviation entre les forces mesurées et calculées de l'oscillateur et par conséquent par la difficulté à s'adapter à la transition hypersensible  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  [42]. Pour surmonter ce problème, certaines modifications de la théorie conventionnelle de (J-O) ont été suggérées [41]. Trois paramètres d'intensité sensible ( $\Omega_t$  avec  $t = 2, 4, 6$ ) des ions RE sont utilisés pour caractériser leur environnement (en termes de covalence et de symétrie) et la force de la transition, ces paramètres permettent de calculer divers paramètres radiatifs de différentes transitions  $\text{Pr}^{3+}$ .

Dans ce contexte, le présent travail est une contribution pour le développement et caractérisation des verres à base d'antimoine dopés et codopés par des ions de terres rares ( $\text{Pr}^{3+}$ ) et ( $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) pour les applications lasers et amplificateurs optiques.

Dans cette section, nous proposons un résumé des quatre chapitres qui composent ce manuscrit :

La première chapitre se scinde en trois grandes parties : la première partie de ce travail a été consacrée à l'étude bibliographique qui consiste à donner une vue d'ensemble sur le verre surtout le verre à base d'antimoine et les systèmes choisis. La deuxième partie sera dédiée à l'étude spectroscopique des ions terres rares. La structure électronique de ces ions sera décrite de manière générale. Les différentes transitions électroniques, radiatives ou non, pouvant avoir lieu sont exposées. Le choix l'ion terre rare sera justifié. Enfin en troisième partie les transitions optiques seront étudiées par le biais de la théorie de Judd-Ofelt, dont le raisonnement sera ici détaillé. Les différentes étapes de calculs permettant l'étude des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares dans une matrice, seront présentées.

Le deuxième chapitre regroupera des détails sur les procédures expérimentales, telles que l'élaboration des verres à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopé terre rare, mode opératoire, appareillage, et dispositifs expérimentaux utilisées pour déterminer les différentes propriétés (thermiques, physiques et optiques). Enfin, nous parlons brièvement de l'outil utilisé dans la simulation logiciel connu sous le nom de MATLAB.

Le troisième chapitre présente l'analyse des différentes caractérisations qui sont classées en cinq catégories : structurale (DRX, FTIR, Raman), thermique (DSC), mécanique (densité), optique (transmission UV-visible et infrarouge, le gap optique et indice de réfraction) et autres propriétés physiques des verres.

Le quatrième et dernier chapitre de la thèse a pris la part du lion est dédié à l'étude des résultats de l'analyse faite par la théorie de Judd-Ofelt, pour les verres : SL1W1 : (80Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-10WO<sub>3</sub>), SN1Wx : (90-x)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-xWO<sub>3</sub>) dopés avec Pr<sup>3+</sup> seulement et les verres : (SN2W2 : 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-20WO<sub>3</sub>) co-dopés Pr<sup>3+</sup>/ Yb<sup>3+</sup>. Dans tous ces verres, une étude détaillée est effectuée pour calculer les différents paramètres des propriétés radiatives tels que les probabilités d'émission spontanées ( $A_{rad}$ ), les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ), les taux de branchement ( $\beta$ ), les valeurs de la section efficace intégrée ( $\Sigma$ ), les sections efficaces d'émission stimulées ( $\sigma_{se}$ ) et les paramètres de gain ( $\sigma_{se} \times \tau_{rad}$ ). Cette première étude est essentielle pour la prédiction des potentiels de ces verres en tant que des milieux actifs pour l'émission laser et l'amplification optique.

Enfin, l'étude expérimentale de la photoluminescence est étudiée en fonction de la variation de la concentration des ions dopants à savoir Pr<sup>3+</sup> ou le couple Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> et aussi l'effet du taux de WO<sub>3</sub> sur les propriétés optiques et radiatives des verres étudiés. Cette étude est basée sur les spectres d'émission dans visible et l'infrarouge (au environ de la longueur d'onde à 0.599 et 1.48  $\mu$ m), les durées de vie expérimentales, les rendements quantiques, etc...

Une étude de l'émission par up-conversion des ions Pr<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> dans les verres SNW est aussi réalisée ainsi que le calcul des coordonnées de chromaticité CIE et le CCT pour ces verres.

Enfin, cette étude est résumée par une conclusion générale de tous les différents résultats obtenus ainsi que les perspectives sur les études entrepris dans ce travail avec des suggestions pour de futures études.

## II. Références:

- [1] A. E. Ersundu, M. Çelikbilek, M. Baazouzi, M. T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 712-718.
- [2] M. Çelikbilek Ersundu, A. E. Ersundu, M. T. Soltani, M. Baazouzi, *Ceram. Int.* 43 (2017) 491-497.
- [3] P. Petkova, P. Vasilev, M. Mustafa, I. Parushev, M. T. Soltani, *Spectrochim. Acta A* 152 (2016) 475-479.
- [4] J. Zavadil, Z. G. Ivanova, P. Kostka, M. Hamzaoui, M. T. Soltani, *Journal of Alloys and Compounds* 611 (2014) 111-116.
- [5] M. Kubliha, M. T. Soltani, V. Trnovcová, M. Legouera, V. Labaš, P. Kostka, D. Le Coq, M. Hamzaoui, *Journal of Non-Crystalline Solids* 428 (2015) 42-48.
- [6] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, *Physica B* 454 (2014) 148-156.
- [7] Nisha Deopa, A. S. Rao, *Journal of Luminescence* 192 (2017) 832-841.
- [8] Beena Bhatia<sup>1</sup>, Vishal parihar<sup>1</sup>, Sanjay Singh, A. S. Verma, *American Journal of Condensed Matter Physics* 3 (2013) 80-88.
- [9] G. Lakshminarayana, H. Yang, J. Qiu, *Journal of alloys and compounds* 475 (2009) 569-576.
- [10] M. Reza Dousti, Gael Yves Poirier, Andrea Simone Stucchi de Camargo, *Optical Materials* 45 (2015) 185-190.
- [11] M. Venkateswarlu, M. V. V. K. S. Prasad, K. Swapna, Sk. Mahamuda, A. Srinivasa Rao, A. Mohan Babu, D. Haranath, *Ceramics International* 40 (2014) 6261-6269.
- [12] S. Rada, R. Chelcea, M. Rada, A. Bot, N. Aldea, V. Rednic, E. Culea, *Electrochimica Acta* 109 (2013) 82-88.
- [13] R. M. M. Morsi, A. M. Abdelghany, M. M. Morsi, *Journal of Materials Science Materials in Electronics* (2015).
- [14] V. Naresh, B. S. Ham, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 321-330.
- [15] G. A. Thomas, B. I. Shraiman, P. F. Glodis, and M. J. Stephen, *Nature* 404 (6775), (2000) 262-264.
- [16] S. Kasap, in *The Optics Encyclopedia*, T. Brown, K. Creath, H. Kogelnik, M. A. Kriss, J. Schmit, and M. J. Weber, eds. (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004), Vol. 4. pp. 2237-2284.
- [17] M. J. F. Digonnet, ed., (Second Edition, Revised and Expanded), (Marcel Dekker, New York, 2009), and references therein.
- [18] Alvaro Herrera, Carlos Jacinto, Ariel R. Becerra, Paulo L. Franzen, Naira M. Balzaretto, *Journal of Luminescence* 180 (2016) 341-347.
- [19] A. Kaminskii, second ed., Springer-Verlag, 1990.
- [20] A. Balakrishna, S. Babu, Vinod Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, Y. C. Ratnakaram, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 170 (2017) 167-173.
- [21] H. Okamoto, K. Kasuga, and Y. Kubota, *Opt. Lett.* 36 (8), (2011) 1470-1472.
- [22] H. Okamoto, K. Kasuga, I. Hara, and Y. Kubota, *Opt. Express* 17(22), (2009) 20227-20232.
- [23] H. M. Pask and others, *Optics communications*, 134 (1-6), 1997, pp. 139-144.
- [24] V. Naresh, B. S. Ham, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 321-330.
- [25] Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takahashi, E. Snitzer, G.H. Sigel, *Opt. Lett.* Vol.16, Issue 22 (1991) 1747-1749.
- [26] B. Zhou, E. Y. B. Pun, *Opt. Lett.* 36 (2011) 2958-2960.
- [27] Xiaozhe Han, Lifan Shen, Edwin Yue Bun Pun, Tiecheng Ma, Hai Lin, *Optical Materials* 36 (2014) 1203-1208.

- [28] Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Park, J. Heo, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1249.
- [29] Joanna Pisarska, Martyna Kowal, Marcin Kochanowicz, Jacek Zmojda, Jan Dorosz, Dominik Dorosz, and Wojciech A. Pisarski, *Optics Express*, Vol.24, Issue 3, (2016) pp 2427-2435.
- [30] Y. Y. Du, L. F. Shen, B. J. Chen, E. Y. B. Pun, H. Lin, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013) 505107.
- [31] C. Pan, Z. Yaxun, S. Xiue, Z. Minghan, Z. Zizhong, *Journal of Luminescence* 197 (2018) 31-37.
- [32] E. Snitzer and R. Woodcock, *Appl. Phys. Lett.* 6, 45 (1965).
- [33] J. Y. Allain, M. Monerie, and H. Poignant, *Electron. Lett.* 27, 1012 (1991).
- [34] B. Richards, S. Shen, and A. Jha, *Proc. SPIE* 6367, 63670G (2006).
- [35] Marcos P. Belançon, Jorge D. Marconi, Mariana F. Ando, Luiz C. Barbosa, *Optical Materials* 36 (2014) 1020-1026.
- [36] K. Lemański, P. J. Dereń, *Journal of Luminescence* 146 (2014) 239-242.
- [37] B. Afef, H. H. Hegazy, H. Algarni, Y. Yang, K. Damak, E. Yousef, R. Maâlej, *Journal of rare earths*, Vol. 35, No. 4, Apr. 2017, P. 361.
- [38] H. Scheife, G. Huber, E. Heumann, S. Bär, and E. Osiaç, *Opt. Mater.* 26, (2004) 365-374.
- [39] B. R. Judd, *Physical Review*, 127 (1962) 750-761.
- [40] G. S. Ofelt, *The Journal of Chemical Physics*, 37 (1962) 511-520.
- [41] R. D. Peacock, *Structure and Bonding*, 22 (1975) 83-122.
- [42] J. A. Medeiros Neto, D. W. Hewak, H. Tate, *Journal of Non-Crystalline Solids* 183 (1995) 201-207.

# Rappels et Étude Bibliographique

## I. Introduction :

Le verre, un des premiers matériaux fabriqués par les humains, est connu depuis plus de 9000 ans. A cause de sa disponibilité, de ses propriétés mécaniques uniques et de ses propriétés chimiques, thermiques et optiques, il a beaucoup d'applications bénéfiques [1], le début de l'industrie artisanale du verre qui correspond à l'utilisation des techniques de soufflage se situe au début de notre 15<sup>ème</sup> siècle. Au 17<sup>ème</sup> siècle, avec le développement des connaissances dans le domaine de l'optique, sont apparus les premiers instruments d'observation utilisant le verre (lunette, télescope...) [2]. Montre que le verre reste un matériau d'une grande modernité et de grand avenir [3].

Les verres sont des matériaux intéressants pour les applications photoniques. On peut citer les verres d'oxydes et plus particulièrement les verres à base d'oxydes d'antimoine émergent comme une famille majeure des verres d'oxyde de métal lourd (HMOG) qui comprennent un groupe de matériaux vitreux formés essentiellement par  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Te}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{PbO}$  ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [4-7]. Ils présentent plusieurs avantages par rapport aux verres de silicate, de borate ou de phosphate conventionnels en raison de leurs propriétés physiques supérieures telles que : haute densité, indice de réfraction élevé, basses températures de fusion et de ramollissement et transmission infrarouge élevée. L'énergie des phonons des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  proches de  $600 \text{ cm}^{-1}$  [6] est beaucoup plus faible par rapport aux verres contenant des éléments plus légers tels que le silicium, le bore ou le phosphore. Ainsi, les verres d'antimoine sont plus transparents dans la lumière infrarouge que les verres conventionnels au borate, phosphate ou silicate et plus encore que les verres HMOG correspondants. Au vu de ces qualités, les verres ont été considérés comme les meilleurs matériaux pour les composants optiques tels que des dômes IR, les filtres optiques, les modulateurs, les mémoires et des fenêtres laser. Certains travaux relatent dans la littérature l'utilisation de  $\text{WO}_3$  dans des matrices vitreuses comme modificateur de réseau [8]. Plus récemment, il a été utilisé pour stabiliser des matrices à base de  $\text{GeO}_2$  [9-11] ou  $\text{TeO}_2$  [12] ou  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopées par des terres rares pour leurs propriétés spectroscopiques.

Depuis la première démonstration de l'action laser dans verre dopé Nd par Snitzer en 1961 [13,14]. Les applications des ions  $\text{RE}^{3+}$  s'étendent maintenant à presque tous les domaines technologiques importants. Les ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  et l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  sont principalement

exploités pour leur application dans des dispositifs d'affichage en raison de leurs émissions rouge, verte et bleue, respectivement. La photoluminescence des ions  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  et  $\text{Sm}^{3+}$  est étudiée pour application dans le détecteur de particules à haute énergie, lasers biomédicaux, le stockage de données optique, lecture de code-barres, l'impression laser, la communication sous-marine et par satellite, d'éclairage à l'état solide environnement, etc. Tandis que les ions  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  développent des amplificateurs à fibre dans le système transmission de communication optique, des lasers à protection oculaire, des concentrateur solaire luminescents, etc. Sauf pour Pm et Gd, tous les ions lanthanides ont des transitions qui sont utiles pour de nombreuses applications de laser à l'état solide et photonique intégrée [15]. En outre, le praséodyme trivalent a été un ion actif bien connu présentant une émission quantique (QC) ou émission up-conversion, soit seul soit en co-dopée avec d'autres ions des terres rares [15]. Pour les applications potentielles, les paramètres des transitions d'électrons radiatifs entre les niveaux d'énergie discrète des ions  $\text{RE}^{+3}$  sont importants. Les paramètres optical (les probabilités d'émission spontanée, le rapport de branchement et sections efficaces d'émission) peuvent être évalués sur la base de la théorie de Judd-Ofelt en utilisant les paramètres d'intensité phénoménologique  $\Omega_t$  ( $t=2, 4, 6$ ) [16].

Le principal objectif est de trouver de nouveaux matériaux luminescents émettant dans le visible et le proche infrarouge et l'étude de l'effet des terres rares dans les verres à base  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  contenant de l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ . Utiles pour les applications industrielles, scientifiques, médicales et militaires [17]. Les verres à basse énergie de phonon sont des matrices privilégiées pour des terres rares car ils permettent des émissions impossibles dans des verres à haute énergie de phonon. L'interaction ions terres-rares / rayonnement électromagnétique provoque des transitions entre les différents niveaux d'énergie de l'ion. Ces transitions liées à divers mécanismes sont à l'origine du processus d'amplification [18].

## **II. Généralités sur les verres à base d'oxyde d'antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :**

### **II.1. Qu'est Ce Qu'un Verre ?**

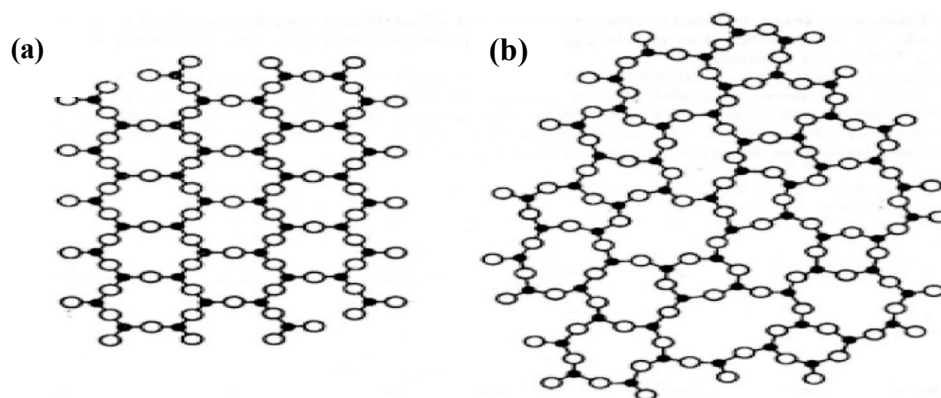
La première question que l'on se pose lorsque l'on souhaite étudier le verre est tout d'abord de savoir à quoi correspond réellement le verre [19,20] : quelles sont les propriétés, les observations ou les comportements physiques permettant de déclarer qu'un matériau est un verre ?

#### **II.1.1. Définition Macroscopique :**

La première qui a été établie par Tamman et selon laquelle : «Les matériaux solides et non cristallisés se trouvent à l'état vitreux» [21]. Cependant, J. Zarzycki [22], directeur du laboratoire des verres de l'Université de Montpellier en 1982, leur préfère la définition suivante : « Le verre est un solide non cristallin présentant un phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux » [23,24]. Ceux du second groupe quant à eux s'attachent davantage à la définition proposée par R. Haase : « D'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide surfondu figé » [25]. Le National Research Council Ad Hoc Committee On Infrared Transmitting Materials elle suggère que : « le verre est un

solide amorphe aux rayons X qui montre le phénomène de transition vitreuse». Ce phénomène se traduit pour les matériaux vitreux par un changement brusque des propriétés thermodynamiques (capacité calorifique, coefficient de dilatation) dérivées des cristaux vers celles des liquides. La température de transition est la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [26]. Il n'existe pas une mais plusieurs définitions du verre selon l'aspect fonctionnel, structural ou opérationnel [27,28], et il est difficile de donner une unique définition scientifique du verre puisque celle-ci dépend souvent du point de vue duquel on se place, vont être explicites dans les paragraphes suivants :

- **solide** [29]: Un solide est caractérisé par son incapacité à prendre la forme du récipient dans lequel il prend place et par sa grande résistance aux forces de cisaillement.
- **non-cristallin**: Dans un solide cristallin [30], les constituants sont repartis de façon régulière et périodique dans les trois dimensions de l'espace. En revanche pour un solide non-cristallin. Une telle périodicité n'existe pas. Il n'y a donc pas d'ordre à grande distance : le verre peut aussi être décrit comme un solide désordonné (figure (I.1)).
- **isotrope** [30]: Du fait du désordre, les propriétés de ce solide sont les mêmes dans les trois dimensions de l'espace. Il n'existe pas de direction privilégiée.



**Figure (I.1)** : Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux [31].

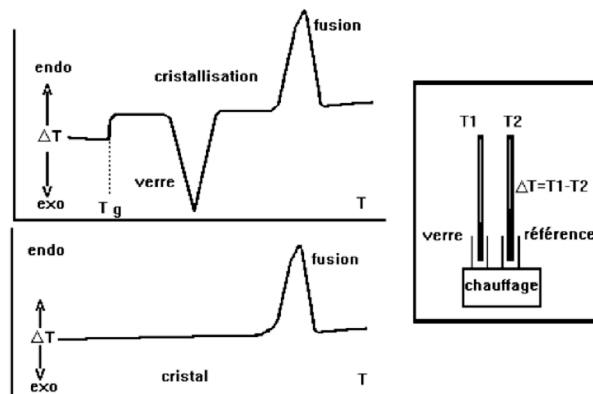
Ainsi en 1995 le prix Nobel de Physique Philip W. Anderson expliquait dans Science [32]: « Le problème le plus profond et le plus intéressant en physique de l'état solide est sûrement celui de la nature du verre et de la transition vitreuse».

## II.2. Comportement phénoménologique du verre : Système vitreux :

Les matériaux vitreux [33], «sa structure d'un verre peut être regardée en première approximation comme celle d'un liquide surfondu figé où les unités constitutives ont perdu la faculté de modifier leurs configurations respectives» [34]. Le verre de manière simple, notamment du point de vue de sa transparence [35], cependant, cela ne suffit pas. Lorsque l'on compare les courbes d'analyse thermique ou enthalpique différentielle d'un verre et d'un cristal (voir figure (I.2)) on constate la présence de deux phénomènes supplémentaires sur la courbe du verre [35,36] :



- Une réaction endothermique : la transition vitreuse.
- Une réaction exothermique : la cristallisation



**Figure (I.2) :** Schématisation de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin (mise en évidence de la transition vitreuse) [36].

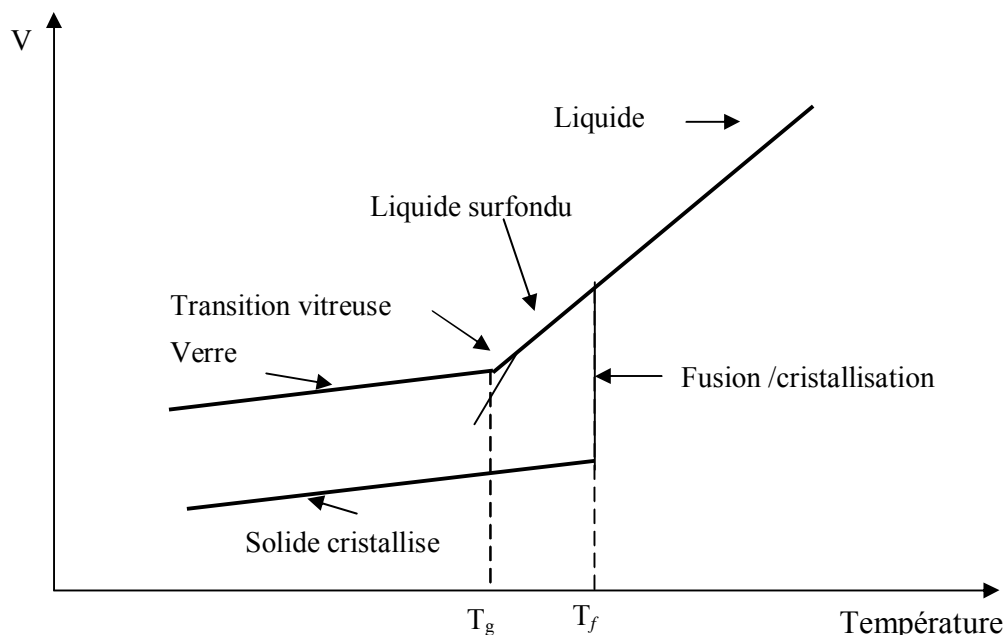
Le verre est un état thermodynamiquement métastable, qui possède les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin [37], mais la transformation en cristal (dévitrification) est extrêmement lente. La manière classique de produire un verre [38] consiste à le refroidissement d'un liquide visqueux au-dessous de sa température de fusion peut, pour des vitesses de trempe suffisantes [39], amener le système à se figer avant même que la cristallisation n'ait pris place. On obtient alors un solide au désordre figé : le verre [40]. Ce phénomène peut être illustré par un diagramme représentant par exemple le volume spécifique en fonction de la température (figure (I.3)). A partir d'un liquide à température élevée, la diminution de la température conduit à un abaissement du volume spécifique, jusqu'à un certain point, la température de solidification ( $T_f$ ). A ce moment là, deux phénomènes peuvent se produire :

- Le liquide cristallise, ce qui se traduit par une discontinuité dans la figure (I.3).
- Le liquide passe dans un état de sur fusion et on n'observe pas de discontinuité de pente dans la figure (I.3). C'est seulement à partir d'une certaine température  $T_g$ , appelée "température de transition vitreuse" que la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du cristal. Ce changement de pente marque la transition entre l'état de liquide surfondu et l'état vitreux [41].

Une relation empirique de ce type a été suggérée par Sakka et Mackenzie. Leur relation est la suivante :  $\frac{T_g}{T_f} = \frac{2}{3} = 0.6$  cette relation découle de l'exigence que la viscosité soit grande

à une température comprise entre le point de fusion et la température de transition vitreuse. Si la viscosité à la température de transition vitreuse est constante, alors plus le rapport  $T_g/T_f$  est élevé, plus la viscosité au nez de la courbe T-T-T est élevée [42,43]. La valeur de la viscosité à  $T_g$  est généralement comprise entre  $10^{12}$  et  $10^{14}$  Pa.s [44].

Pour résumer il existe trois phases stables et une phase instable. Les phases stables sont la phase liquide ( $T > T_f$ ), la phase cristallisée ( $T < T_f$ ) et le verre ( $T < T_g$ ). La phase instable est celle du liquide surfondu pour  $T_f > T > T_g$ . D'un point de vue théorique, presque tous les matériaux peuvent être rendus amorphes et métastables, toute la difficulté expérimentale consiste à assurer un refroidissement entre  $T_f$  et  $T_g$  sans que la cristallisation n'ait lieu [32].



**Figure (I.3) :** Variations thermiques du volume  $V$  lors du passage de l'état liquide à l'état solide [45].

Enfin les coûts relatifs des matériaux vitreux sont plus faibles que ceux des cristaux [46]. W. H. Zachariasen [47] et B. E. Warren [48] ont montré que la structure [49] vitreuse est caractérisée par un ordre à courte distance et un désordre à grande distance pour les verres inorganiques [50]. Les matériaux vitreux sont largement utilisés comme éléments d'optiques. L'intérêt des verres repose sur les propriétés physiques de ce matériau [46].

### II.3. Les différentes familles de verre pour l'optique :

Aujourd'hui, un grand nombre de solides amorphes sont regroupés sous le nom de verre [51], présentent plusieurs avantages [52-54]. Application de verre : médecine, microchirurgie, télécommunication (fibres optiques), applications aux problèmes de défense imagerie IR, pyrométrie etc. Cependant, elle souffre d'une carence en matériaux transmetteurs, surtout au delà de  $8 \mu\text{m}$  [55]. L'optique IR connaît à l'heure actuelle un développement important son champ d'application est très vaste [56].

Les verres synthétiques peuvent être divisés en quatre catégories selon les propriétés qu'ils présentent :

- Les verres naturels et les verres fabriqués par l'Homme. 95% des verres produits par l'homme sont des verres d'oxydes comme [57] :  $\text{SiO}_2$  [58-61],  $\text{GeO}_2$  [62-64],  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

$Sb_2O_3$  [65],  $As_2O_3$  [66] et  $TeO_2$  [67-71] peuvent former des verres seuls ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes. Ce type de verre possède une grande résistance au choc et se trouve par conséquent dans la catégorie présentant la meilleure dureté et possédant un indice de réfraction plus élevé et transmettent plus loin, jusqu'à 6-7  $\mu m$  [65].

- Les verres halogénés comme  $BeF_2$ , et les verres fluorés [66-83], parce que tient à leur faible énergie de phonon - inférieure à celle des verres classiques qui leur permet, non seulement une transmission étendue dans le spectre infrarouge [84].
- Les verres du troisième groupe sont constitués par des éléments S, Se et Te qui peuvent être associés aux éléments Si et Ge. Ce sont des verres de chalcogénures comme  $As_2X_3$  avec  $X = S, Se, Te$  [85-92]. Ils possèdent des propriétés uniques telles que : une très basse énergie de phonon, une large transmission dans l'infrarouge, un indice de réfraction linéaire et non-linéaire élevé, une haute photosensibilité sous rayonnement laser [93].
- Des verres métalliques [94-98] comme par exemple  $Mg_{65}Cu_{35}$ ,  $Au_{55}Cu_{45}$ , et  $Zr/2Co_{28}$ . Ce type de verre possède des propriétés mécaniques intéressantes.

Le verre est un matériau très utilisé pour ses trois qualités principales particulièrement : résistance mécanique, stabilité chimique et surtout transparence à la lumière visible (0.4-0.8  $\mu m$ ). Il est ainsi considéré comme l'un des meilleurs transmetteurs de la lumière [98,100]. Comme ils répondent à tous ces besoins les verres d'oxydes ont retenu tout particulièrement l'attention des chercheurs. Tout au long de cet thèse, nous nous limitons au cas des verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) spécialement le verre à base d'antimoine. Le tableau (I.1) correspondant indique l'énergie de phonon de divers verres oxydes.

Verre	Bande	Energie de phonon ( $cm^{-1}$ )
Borate	B-O	1340-1480
Phosphate	P-O	1200-1350
Germanite	Ge-O	800-975
Tellurite	Te-O	600-750

**Tableau (I.1) :** Energies de phonon de divers verres des oxydes [101].

### II.3.1. Verres d'oxydes de métaux lourds :

Les verres d'oxydes de métaux lourds ont suscité depuis les années 1990 un intérêt important pour des applications spécifiques mais également dans un cadre purement académique, cause de leurs propriétés physiques, thermiques et optiques [4,99]. Ils possèdent un indice de réfraction élevé, une transmission optique allant du visible au moyen infrarouge [102], de faibles énergies de phonons, une grande solubilité des ions de terres rares ( $RE^{3+}$ ) et des propriétés optiques non linéaires [102] qui en font des matériaux prometteurs pour les dispositifs optiques, tels que les commutateurs optiques ultra-rapides, les limiteurs de puissance et les amplificateurs optiques à large bande [102]. En effet, ils sont utilisés dans la mise en œuvre d'instruments optiques de précision (lentilles, objectifs), ils jouent aussi le rôle

de filtre (verre de protection UV) ou de guide d'onde pour la transmission des signaux [4,103]. Le principal intérêt des verres d'oxydes de métaux lourds réside dans la possibilité d'éloigner le front d'absorption loin dans l'infrarouge du fait de la masse atomique élevée et de la haute polarisabilité de leurs éléments constitutifs et deviennent une classe importante de matériaux pour l'application optoélectronique [104]. Les verres d'oxydes de métaux lourds se composent essentiellement des oxydes suivants : PbO [105], WO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>. Ils sont remarquables pour leur faible énergie de phonon comparée à celle des verres d'oxydes conventionnels tels que les verres de silicates ou de phosphates.

En outre, ces verres ont également été jugés comme de très bons matériaux pour l'accueil des ions à effet laser comme les métaux de transition ou les ions de terres rares, étant donné que ces verres offrent un environnement à faible énergie de phonon pour minimiser les pertes non radiatives [106]. Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

### **II.3.1.1. Les verres à base d'oxyde d'antimoine :**

Les verres d'oxyde d'antimoine sont attrayants, avec leur faible énergie des phonons (environ 600 cm<sup>-1</sup> due aux faibles vibrations d'élongation de la bande Sb-O-Sb [107] et des indices de réfraction élevés [108]), et ont également une transmission IR extensive, qui rend les verres de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propices pour les étudier dans la région IR [109]. Ils ont des applications potentielles dans les dispositifs optiques non linéaires tels que les commutateurs optiques ultra-rapides, les limiteurs de puissance et d'amplificateurs optiques à large bande [108]. De plus, l'intérêt porté à la synthétisation des verres d'oxyde d'antimoine réside essentiellement dans :

- Température de synthèse est de 700-900°C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou la température atteint 1700°C.
- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes.
- Durabilité chimique.
- Qualité optique optimale, puisque les verres de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont transmissibles jusqu'à 8 μm dans le spectre d'infrarouge [110], ce qui laisse place à plusieurs applications comme matériaux actifs ou passif : laser, amplificateur.

Motivé par tous ces considérations, les verres d'antimoine sont donc intéressants. Ils présentent l'avantage d'être faciles à élaborer et à mettre en forme. Il est également possible de moduler les propriétés optiques en modifiant leur composition chimique.

### **II.3.2. Compositions chimiques des verres à base de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :**

Au cours des dernières années, de nombreux articles ont été publiés sur les verres à base d'antimoine [111]. Dans l'intervalle, plusieurs verres binaires, ternaires et quaternaires à base de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été étudiés, y compris divers systèmes d'oxyde, d'halogénure et de nombreuses tentatives ont été faites pour former des verres d'oxyde d'antimoine à un composant [112]. Par

conséquent, les verres à base d'antimoine récemment libres des formateurs de verre conventionnelles ont fait l'objet de certaines études menées dans différents systèmes tels que :  $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$  [113],  $Sb_2O_3-PbO-MnO$  [114],  $Sb_2O_3-V_2O_5-K_2O$  [115],  $Sb_2O_3-M_2O-MoO_3$  (où  $M = Li, K$ ) [116],  $Sb_2O_3-CdCl_2-SrCl_2$  [117],  $Sb_2O_3-PbCl_2-MoO_3$  [118]  $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3-Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3-Li_2O-GeO_2$ ,  $Sb_2O_3-M_2O-PbO$  (où  $M = Li, Na$  ou  $K$ ),  $Sb_2O_3-Na_2O-Al_2O_3$ ..... et d'autres verres a base  $Sb_2O_3$  contenant de l'oxyde de tungstène  $WO_3$  dans différents systèmes tels que:  $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$ ,  $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3-PbO$  [111], et  $PbO-Sb_2O_3-As_2O_3-WO_3$  [119],  $K_2O-Sb_2O_3-WO_3$  [120],  $Li_2O-Sb_2O_3-PbO-GeO_2 : WO_3$  [121],  $Sb_2O_3-SbPO_4-WO_3$  [122],  $Sb_2O_3-WO_3$  [123]..., plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence et l'exploration de nouveaux verres d'antimoines continue jusqu'à ce jour.

Les verres élaborés et étudiés dans cette thèse sont basés sur les compositions ternaires ( $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$  ou  $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ ).

### II.3.2.1. Caractéristiques générales des compositions chimiques du verre :

#### ■ L'oxyde d'antimoine $Sb_2O_3$ :

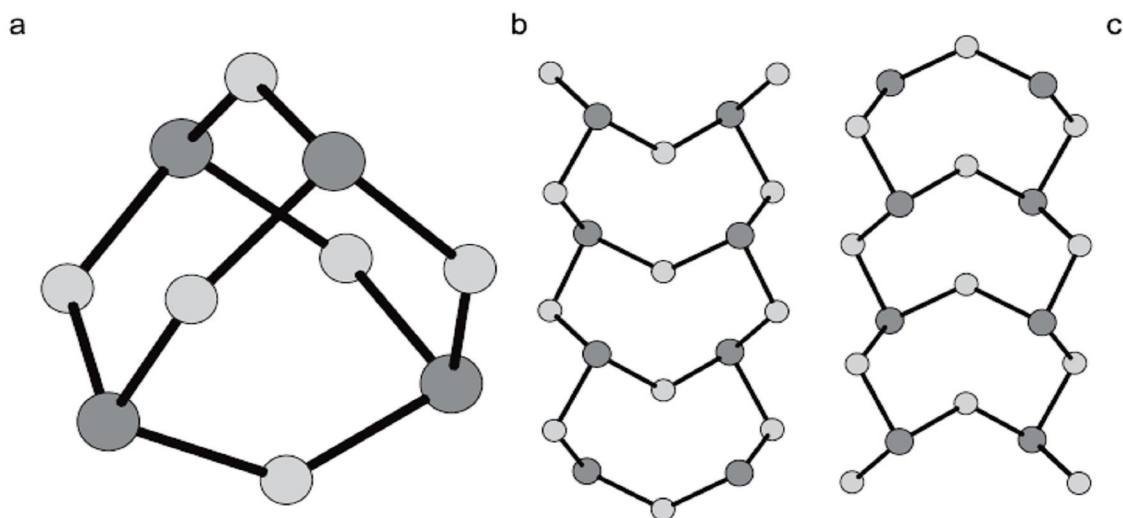
L'antimoine [124], possède un teint gris argenté d'un éclat métallique. Il fut découvert probablement par l'alchimiste allemand Basil Valentine en 1450. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerai, la stibine  $Sb_2S_3$  et sous forme d'oxyde  $Sb_2O_3$  [125] et peut exister sous la forme de  $Sb_2O_3$  ou  $Sb_2O_5$ , il est de couleur blanche, il est largement utilisé [126]. L'oxyde d'antimoine a été prévu pour être un formateur de verre selon Zachariasen [127]. Le trioxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ ), un élément important du groupe V-VI, a été largement utilisé comme retardateurs de flamme, des agents catalyseurs, des agents de recouvrement des charges fonctionnelles, et ainsi de suite [128], avec des propriétés optiques et optoélectroniques uniques, mais aussi, il a remarqué par ses propriétés magnétiques [129]. L'importance de ( $Sb_2O_3$ ) est due à la largeur de la bande interdite et son gap indirect  $E_g = 3.3$  eV [130]. Un autre intérêt est surtout qu'il permet de solubiliser les oxydes de terres rares dans les verres [126]. Le tableau (I.2) suivant présente les variétés d'oxyde d'antimoine avec leurs caractéristiques physiques [131]. Le trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  est un oxyde très stable, il est insoluble dans l'eau, dans les acides nitriques et sulfuriques [131].

Nom	Formule	Masse molaire	Propriétés de la forme cristalline et index de réfraction	Densité ( $g/cm^3$ )	$T_f$ ( $^{\circ}C$ )	$T_e$ ( $^{\circ}C$ )
Tétraoxyde	Cervantite, nat $Sb_2O_4(Sb_2O_3.Sb_2O_5)$	307.5	Poudre blanche, 2.00	5.82	-0,93	-
Trioxyde	Sénarmontite, nat $Sb_2O_3(ou Sb_4O_6)$	291.5	Poudre blanche, 2.087	5.2	656	1550 subl
Trioxyde	Valentinite, nat $Sb_2O_3(ou Sb_4O_6)$	291.5	Coloré ; 2.18, 2.35, 2.35	5.67	656	1550

**Tableau (I.2) :** Constantes physiques des constituants inorganiques.

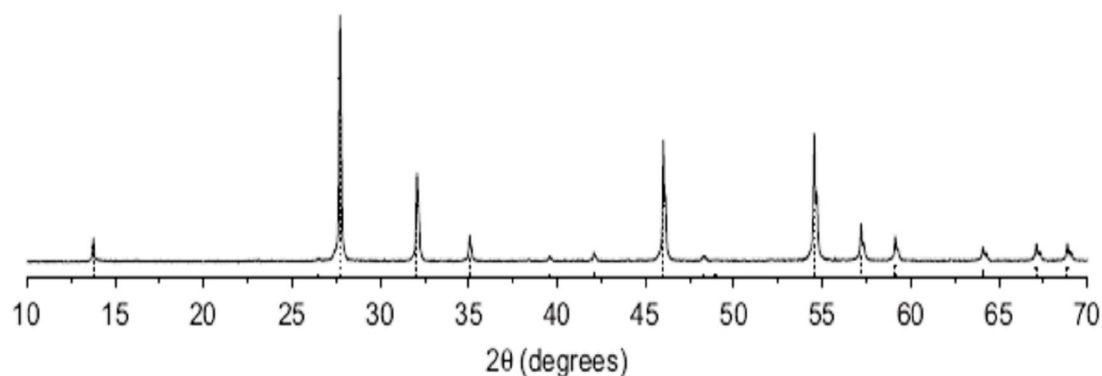
L'oxyde d'antimoine III existe sous deux formes cristallines polymorphes [132] : la sénarmontite est de forme cubique, qui est consisté de molécules de  $Sb_4O_6$  à basse

température et la valentinite de structure orthorhombique, qui est composée de chaîne de pyramide trigonale de  $[\text{SbO}_3]$ . Au chauffage, la structure sénarmontite montrée sur la figure (I.4(a)) [133] présente une transition de phase solide-solide à une température élevée pour donner la forme valentinite stable figure (I.4(b)) [134].



**Figure(I.4) :** Les structures de : (a)  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , sénarmontite [127], (b)  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , valentinite [134], et (c)  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , cervantite [135].

Le produit industriel d'oxyde d'antimoine utilisée pour notre travail au laboratoire est la forme cristalline orthorhombique (valentinite), sa courbe de diffraction figure (I.5) recueillie de la littérature [136] est la suivante.



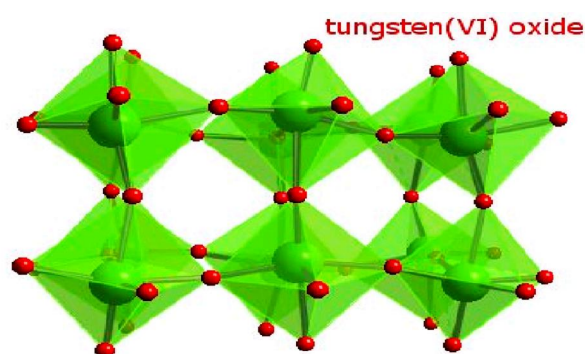
**Figure (I.5) :** Courbe DRX de l'oxyde d'antimoine industriel.

Le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  participe dans le réseau vitreux avec l'unité structurale  $\text{SbO}_3$  et peut être considéré comme des tétraèdres à trois oxygènes aux angles et une seule paire d'électrons d'antimoine ( $\text{Sb}^{3+}$ ) dans le quatrième angle, localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb. La déformation de cette paire est responsable de la grande susceptibilité optique non linéaire d'ordre 3 des verres d'oxyde d'antimoine [137].

En 1939, Kordes [138] fut le premier à obtenir des fragments de verre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sous certaines conditions de synthèse extrême : fusion rapide et hypertrempe.

### ■ Le trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) :

Ces dernières années, le trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) [139-140] a pris de l'importance dans le secteur industriel, est actuellement utilisé comme matériau de base pour les capteurs chimiques. Il est bien étudié à cause de ses propriétés électriques, catalytiques et photochromiques. Parmi les photo-catalyseurs déclarés sensibles à la lumière visible [141], résistivité à la corrosion [142]. WO<sub>3</sub> est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite de 2.7 eV [143]. En effet le trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub>, isolant à température ambiante pourrait présenter un écart par rapport à la composition chimique normale [144-146]. Ce qui est très intéressant du point de vue électrique [147]. Le trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) est un oxyde stable à l'air. Sa structure cristallographique est cubique de type ReO<sub>3</sub> [148-151], légèrement déformée. Les cations W<sup>6+</sup> sont dans un environnement octaédrique WO<sub>6</sub> [152]. Il existe plusieurs variétés cristallines de trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub>. Dans tous les cas, la structure est composée d'un assemblage tridimensionnel d'octaèdres WO<sub>6</sub> [153] reliés entre eux par les sommets. Chaque atome d'oxygène appartient donc à deux octaèdres, d'où la formule chimique WO<sub>6/2</sub> ou WO<sub>3</sub> de cet oxyde. Cet assemblage tridimensionnel d'octaèdres est représenté sur la figure (I.6).



**Figure (I.6) :** Structure cristalline de l'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> [154].

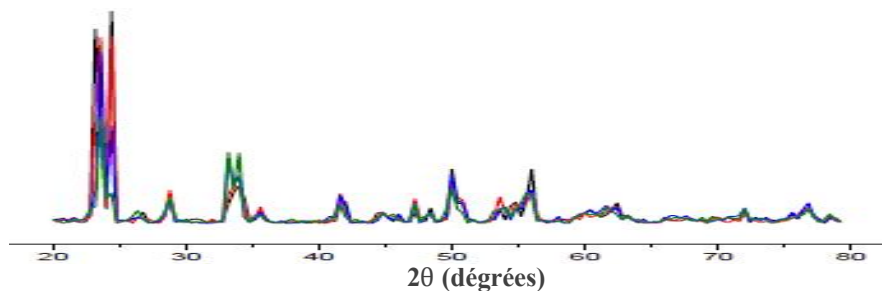
Les trioxydes de tungstène WO<sub>3</sub> sont caractérisés par une distorsion plus ou moins importante de l'octaèdre WO<sub>6</sub> donc par une symétrie plus ou moins élevée. Cette symétrie dépend principalement de la température. En effet, le WO<sub>3</sub> subit beaucoup de changements de phases en fonction de la température.

Diverses études ont déterminé la séquence des structures cristallines du trioxyde de tungstène en fonction de la température. Ces caractéristiques [155], sont rassemblées dans le tableau (I.3).

Températures	Variété	Système	Groupe spatial	Références
-40 à 17°C	Triclinique	C <sub>1</sub>	P-1	[156-159]
17 à 320°C	Monoclinique	C <sub>2h</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	[156, 158, 160, 161]
320 à 720°C	orthorhombique	D <sub>2h</sub>	Pmnb	[162]
720 à 1473°C	Tétragonale	D <sub>4h</sub>	P4/nmm	[163]

**Tableau (I.3) :** Changements de phase de WO<sub>3</sub> cristallin avec la température.

Le produit industriel d'oxyde de tungstène utilisé pour notre travail au laboratoire est la forme cristalline, sa courbe de diffraction est bien représentée figure (I.7).

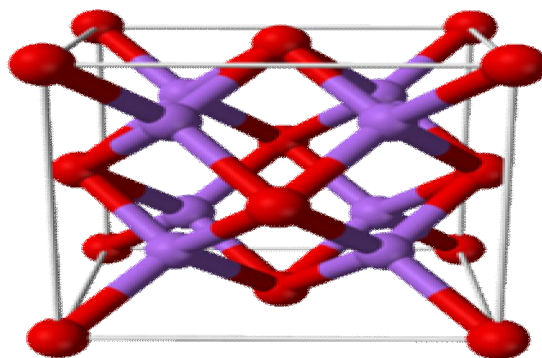


**Figure (I.7) :** Courbe DRX de l'oxyde de tungstène  $WO_3$ .

La possibilité d'obtenir des verres stables contenant de l'oxyde de tungstène fût relatée dans la littérature pour la première fois par W. A. Weyl en 1944 [164]. En outre, les composites à base de tungstène dopés ou supportés par d'autres oxydes métalliques, tels que  $CeO_2$ ,  $CuO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $ZnO$ , ont été révélés d'excellentes propriétés [165].

#### ■ L'oxyde de sodium et lithium :

Si les verres conducteurs d'ions lithium ont été les plus étudiés à ce jour, en revanche moins nombreuses ont été les études relatives aux verres à base d'oxydes contenant l'ion sodium [166]. Les modificateurs ( $Na_2O$  et/ou  $Li_2O$ ) s'insèrent dans le réseau formateur en modifiant les propriétés telles que [167,168] :



**Figure (I.8) :** Structure de l'oxyde de sodium  $Na_2O$  et  $Li_2O$  [169].

- **Viscosité** : Le nombre de coupures du réseau augmentant avec la teneur en  $Na_2O$ , on assiste à une diminution de la viscosité pour une température donnée.
- **Coefficient de dilatation** : L'introduction d'oxydes alcalins augmente la dilatation thermique par suite de l'augmentation de l'asymétrie des oscillations des tétraèdres. Le coefficient de dilatation croît avec l'augmentation de la teneur en alcalins, et pour une teneur constante en alcalins, il croît dans le sens Li-Na-K.
- **Masse volumique** : La masse volumique d'un verre de silicate alcalin est plus élevée que celle d'un verre de silice pur. En effet, le verre de silice pur contient beaucoup



d'espaces vides. Ceux-ci sont partiellement comblés par les cations alcalins dans le verre de silicate alcalin. Le réseau de silice subit soit une contraction (Li), soit une expansion (Na et surtout K). Pour de faibles teneurs en alcalins, la masse volumique croît dans le sens Li-Na-K.

- **Indice de réfraction** : Dans les verres de silicate alcalin, il existe des oxygènes non pontant qui ont une polarisabilité plus grande, il faut aussi tenir compte de la variation du volume molaire. Ces deux effets ont pour conséquence une élévation de l'indice de réfraction lorsque la teneur en oxyde alcalin augmente.

Aussi ils modifient des propriétés telles que la conductivité, l'expansion thermique et surtout la durabilité chimique [170]. Le rôle de modificateur de réseau et l'on peut s'attendre à ce qu'il occupe, comme  $\text{Na}^+$ , des sites de coordinence très imprécise et en tout cas de géométrie très irrégulière [171]. La présence de tels groupements fait obstacle à la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  et entraîne par conséquent une augmentation moins rapide de la conductivité à l'encontre de ce que pourrait laisser supposer le caractère covalent accru du réseau [172].

#### II.4. Synthèse des verres :

Les produits de départ ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{WO}_3$ ) sont fournis par Alpha Aesar, avec une pureté de 99.999%. Les verres ont été synthétisés dans des tubes de silice à l'air. Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Le mélange de 5g est introduit dans un creuset de silice de 16 mm de diamètre. Le mélange est ensuite chauffé à une température comprise entre  $800^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$  pendant environ 5 et 10 minutes jusqu'à ce qu'un liquide homogène soit obtenu. Ensuite, le liquide est coulé sur une plaque de laiton à  $250^\circ\text{C}$ , on effectue alors un traitement thermique à cette température pendant 5h et enfin les échantillons sont polis.

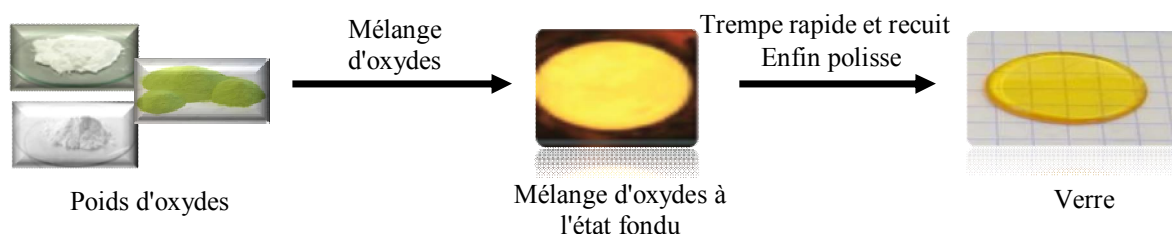


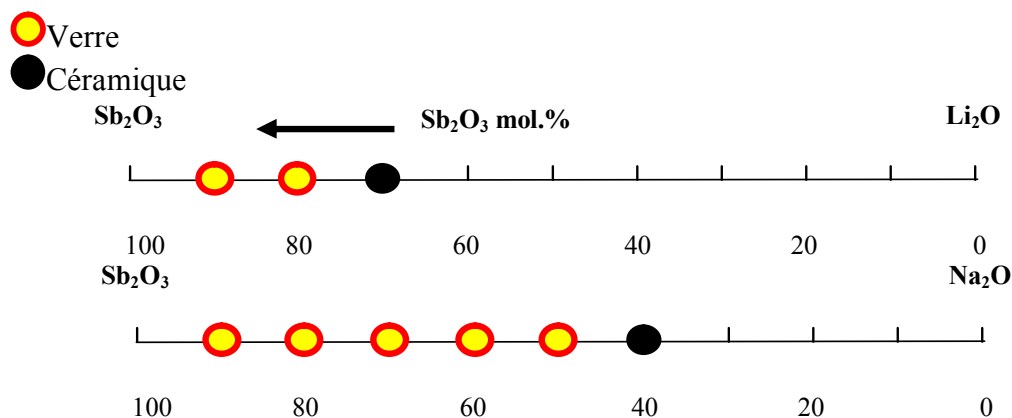
Figure (I.9) : Quelques étapes d'élaboration d'un verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

#### II.5. Exploration des domaines vitreux :

Dans ses travaux [173], M.T. Soltani rapporte, l'existence des verres stables dans les systèmes : binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ),  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  et ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ . Les diagrammes suivants de l'exploration des zones vitreuses possibles dans ce système sont illustrés.

■ **Systèmes Binaires  $Sb_2O_3$ - $M_2O$  ( $M= Li, Na$ ) :**

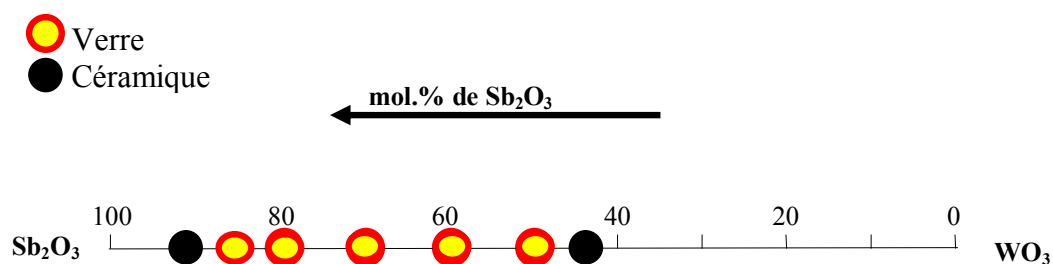
Des tentatives ont été faites pour améliorer les propriétés physiques des verres à base de  $Sb_2O_3$  par l'addition d'oxydes alcalins (comme  $Li_2O$ ) [173,175], l'extension du domaine vitreux  $Sb_2O_3$ - $Na_2O$  et  $Sb_2O_3$ - $Li_2O$  est très significative par le fait que le réseau vitreux de  $Sb_2O_3$  accepte bien l'insertion des ions de  $Na^+$  ou  $Li^+$ .



**Figure (I.10) :** Domaine vitreux dans les systèmes binaires  $Sb_2O_3$ - $M_2O$  ( $M= Li, Na$ ).

■ **Systèmes d'oxyde d'antimoine et les oxydes intermédiaires :**

Une exploration de domaines vitreux pouvant donner lieu à des binaires a été faite sur des oxydes intermédiaires cités dans la littérature [173,123]. Un système actif, mais non stable, étant connu, on peut envisager de le “protéger” en l'associant à un oxyde stable inactif ( $WO_3$ ,  $Cr_2O_3$ ...) [176]. Le système binaire possible est schématisé sur la figure (I.11). Ces verres paraissent plus transmissibles à la lumière de la binoculaire puisque leurs couleurs passent de l'orange au rouge sombre en allant vers les fortes proportions de  $WO_3$ . La formation du verre tient lieu lorsque 15% de  $WO_3$  est ajouté à l'oxyde d'antimoine.



**Figure (I.11) :** Zone vitreuse dans le système binaire  $Sb_2O_3$ -  $WO_3$ .

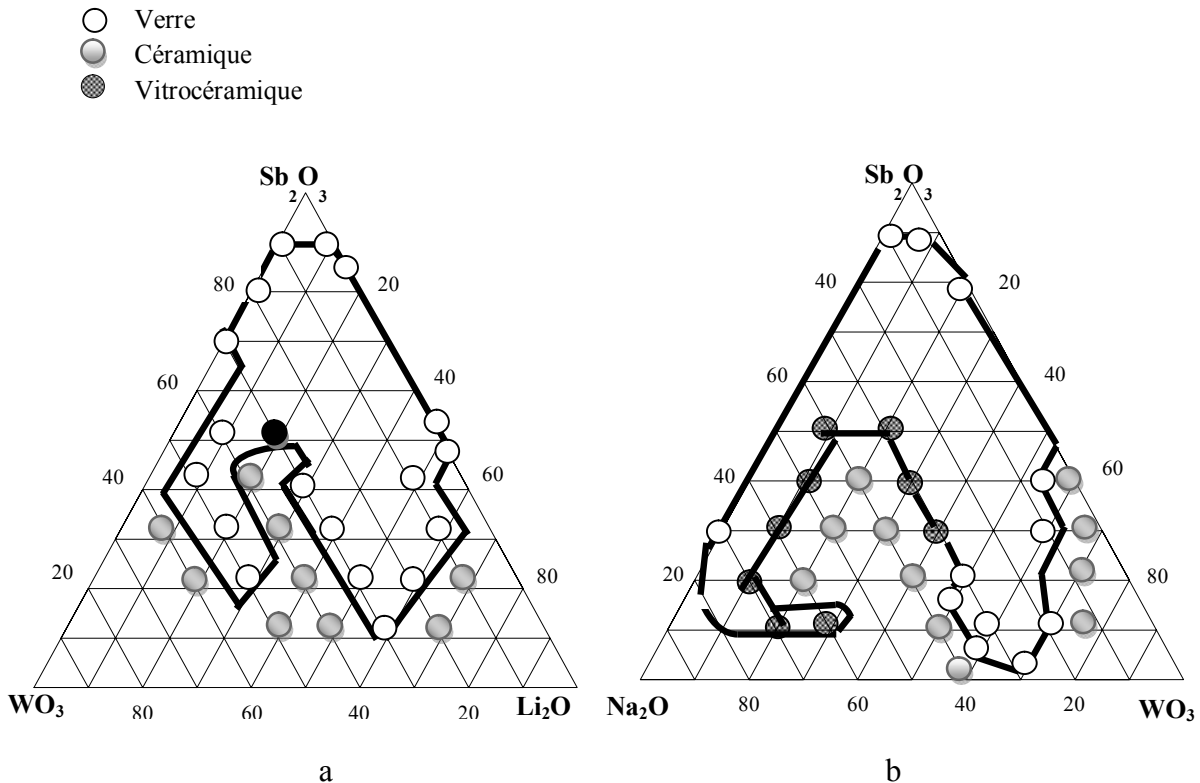
$WO_3$  est classé comme étant un oxyde intermédiaire [177] puisque ils ne forment pas de verre tous seuls, mais en revanche, son addition à l'oxyde d'antimoine contribue à la vitrification du réseau. L'incorporation d'oxyde de tungstène  $WO_3$  dans des réseaux d'oxydes formateurs  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$  et  $NaPO_3$  a été signalée dans la littérature [178]. D'autres travaux ont montrés l'existence de verre  $WO_3$ - $Pb_3O_4$  [179].

■ **Systèmes ternaires  $Sb_2O_3$ - $M_2O$ - $WO_3$  :**

L'existence de verres stables dans le système ternaire  $Sb_2O_3$ - $M_2O$ - $WO_3$  ( $M_2O = Li, Na$ ). Les diagrammes de l'exploration des zones vitreuses possibles pour les systèmes  $Sb_2O_3$ - $M_2O$ - $WO_3$  ( $M_2O = Li, Na$ ) est illustré dans la figure (I.12). Nous remarquons que l'incorporation de  $WO_3$  donne lieu à des domaines vitreux assez étendus. La couleur de tous les verres synthétiser reste pratiquement jaunâtre et ne subit pas de changement relatif à la composition du verre quelque soit les éléments alcalins.

Le  $WO_3$ , en tant que modificateur de réseau ou oxyde intermédiaire, dans les verres de tellure présente plusieurs propriétés avantageuses, telles que le dopage avec des terres rares dans une large gamme, en modifiant la composition par un troisième, quatrième et même cinquième composant pour contrôler les propriétés optiques, la stabilité chimique et la résistance à la dévitrification [180,181].

Dans ce travail ont a également montré qu'il était possible d'introduire d'un élément de terre rare dans compositions de ce système, et faire quelque mesure sur cette composition (voir le chapitre III). D'abord on a synthétisé des verres massifs purs non dopées les compositions ont été choisies de façon à ce que la quantité d'oxyde de lithium  $Li_2O$  et d'oxyde de sodium  $Na_2O$  présente dans le verre soit constante (10 mol.% et 20 mol. %) et les teneurs en  $Sb_2O_3$  et  $WO_3$  sont variables.



**Figure (I.12) :** Domaine vitreux dans les systèmes ternaires : a- $Sb_2O_3$ - $Li_2O$ - $WO_3$ , b- $Sb_2O_3$ - $Na_2O$ - $WO_3$ .

### III. Amplification optique par dopes aux ions des terres rares :

#### III.1. Les terres rares: Qu'est-ce que c'est ?

Les terres rares [182] appartiennent à la famille des lanthanides et sont les 15 éléments métalliques dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71 auxquels sont adjoints l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) pour la proximité de leurs propriétés chimiques (voir Figure (I.13)) [183,184]. Elles sont largement utilisées en raison de leurs propriétés optiques et trouvent des applications dans les lasers, les scintillateurs pour l'imagerie médicale, les luminophores des écrans LCD ou encore les fibres amplificatrices [185].

Eléments terres rares

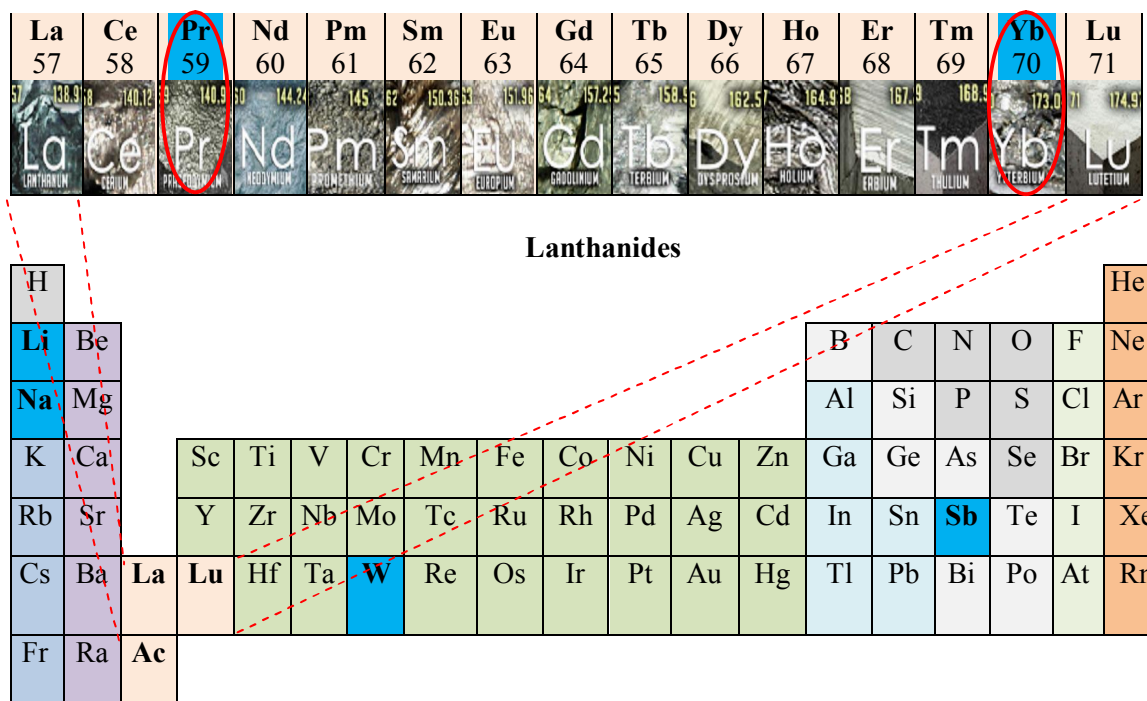


Figure (I.13) : Tableau périodique des éléments.

#### III.2. Propriétés optiques des ions terres rares :

Les propriétés optiques des ions lanthanides trivalents [186], ont été étudiées du point de vue expérimental et du point de vue théorique des 1940-1950, avec les travaux de G. Racah, R. J. Elliot et K. W. H. Stevens, puis B. R. Judd plusieurs ouvrages ou séries de cours ont permis d'expliciter de façon détaillée les configurations électroniques des ions  $\text{Ln}^{3+}$  et comment les traiter théoriquement dans un champ cristallin [187]. La configuration électronique des terres-rares est de la forme suivante :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$$

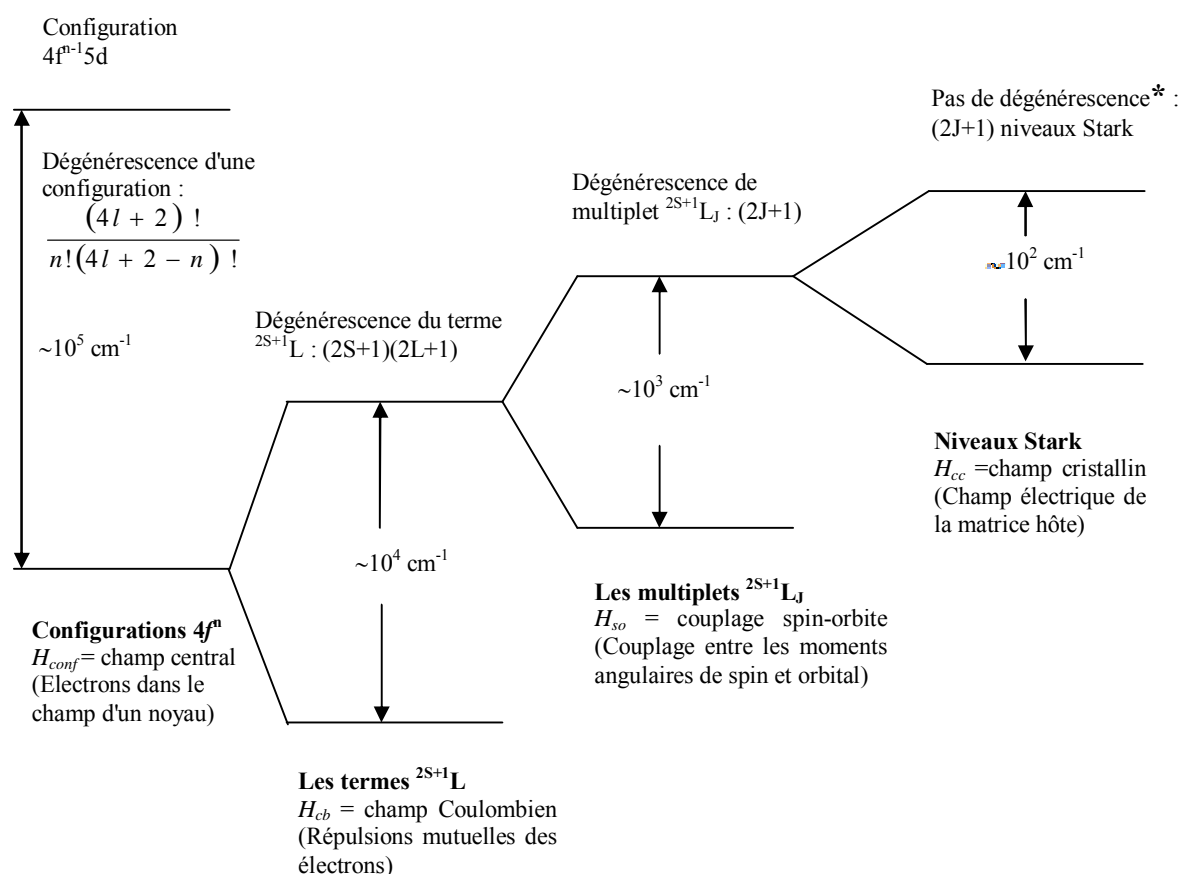
Où  $N$  est le nombre d'électrons de la couche  $4f$  et varie entre 1 et 14 selon la terre rare. On trouve les ions TR dans les solides le plus souvent sous forme trivalente de configuration  $[Xe] 4f^N$ . La configuration électronique des ions libres pour  $Pr^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  est la suivante :

- $Pr^{3+} : [Xe] 4f^2$ .
- $Yb^{3+} : [Xe] 4f^{13}$ .

Ces éléments de terres rares ont des propriétés physico-chimiques très proches, car ils forment tous des ions de valence  $3+$  stables et de tailles comparables [188].

Les spectres d'émission et d'absorption d'une terre-rare incorporée dans une matrice hôte gardent les principales caractéristiques de la terre-rare libre et ne sont que peu affectés par l'environnement [189]. Pour une configuration  $4f^N$ , la dégénérescence des niveaux d'énergie est :

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (I.1)$$



\* : Pas de dégénérescence pour les systèmes comportant un nombre pair d'électron, par contre les systèmes comportant un nombre impair d'électrons, chaque niveau Stark est dégénéré deux fois (doublet de Kramer).

**Figure (I.14) :** Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie des ions terres rares sous l'effet des différentes interactions.

### III.3. Spectroscopie de base des ions terres rares :

Nous allons à présent rappeler brièvement les différentes interactions qui conduisent à la structure électronique et aux propriétés très particulières de ces ions de terre rares.

#### III.3.1. Hamiltonien de l'ion libre de terre rare :

Pour pouvoir décrire les divers phénomènes influençant les transitions électroniques des ions  $\text{Ln}^{3+}$ , un hamiltonien (noté  $H$ ) est introduit, qui satisfait l'équation de Schrödinger [190]:

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

Pour comprendre les diagrammes d'énergie des ions TR dans les solides, il est nécessaire d'analyser les différents termes qui composent l'Hamiltonien de l'ion libre :

$$H_{ionlibre} = -\sum_{i=1}^N \left( \nabla_i^2 \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(s_i l_i) \quad (\text{I.3})$$

Pour un ion libre possédant  $N$  électrons et un noyau de charge  $Ze$ , de masse supposée infinie, l'Hamiltonien  $H$  peut se décomposer sous la forme de trois termes [191] :

$$H = H_{conf} + H_{cb} + H_{so} \quad (\text{I.4})$$

$H_{conf}$  est l'hamiltonien d'ordre zéro, ou l'hamiltonien de configuration. Dans l'approximation du champ central, c'est-à-dire en symétrie sphérique, ce terme représente la somme des énergies cinétiques et potentielle des  $N$  électrons 4f :

$$H_{ionlibre} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i} \quad (\text{I.5})$$

$Z^*$  est la charge effective du noyau «vue » par les électrons de la sous couche 4f, elle tient compte de l'effet d'écran des sous couches complètes.

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

$$H_{cb} = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.6})$$

$H_{so}$  est l'hamiltonien d'interaction spin-orbite [192], lève la dégénérescence des niveaux  $^{2S+1}L$  en multiplets  $^{2S+1}L_J$  ou  $J$  niveaux avec  $|L-S| \leq J \leq |L+S|$ , s'écrit comme suit :

$$H_{so} = \sum_i^N \xi(r_i) s_i l_i \quad (\text{I.7})$$

$\xi(r_i)$  est la constante du couplage spin-orbite qui dépend uniquement de la position  $r_i$ ,  $l_i$  représente le moment cinétique orbital et  $s_i$  le moment cinétique de spin de l'électron  $i$ .

En mécanique quantique, ce terme spectroscopique noté  $^{2S+1}L_J$ , son compte dans ces littéraires [193] :

- Cas de l'ion praséodyme :

$$\left( \vec{L} = \sum_{i=1} \vec{l}_i \right) \quad L=3$$

$$\left( \vec{S} = \sum_{i=1} \vec{s}_i \right) \quad S=1$$

$$J=L+S=3+1=4$$

Le niveau fondamental est noté  $^{2S+1}L_J = {}^3H_4$

- Cas de l'ion ytterbium [194] :

$$L=3$$

$$S=1/2$$

$$J=3+1/2=7/2$$

$^{2S+1}L_J = {}^2F_{7/2}$

### III.3.2. Niveaux d'énergie dans la matrice hôte :

En considérant maintenant l'ion libre introduit dans une matrice hôte, subit la symétrie particulière de ce milieu au lieu de la symétrie sphérique du vide. Prend en compte l'interaction avec le champ cristallin ou de ligands de la matrice hôte, le hamiltonien dans ce cas s'écrit [195] :

$$H = H_{conf} + H_{cb} + H_{so} + H_{cc} \quad (I.8)$$

Le hamiltonien du champ cristallin  $H_{cc}$  décrit l'influence du champ électrique créé par les charges qui entourent la terre rare par la relation suivante [196] :

$$H_{cc} = \sum_{ikq} B_q^k |C_q^{(k)}|_i \quad (I.9)$$

Où :  $i$  est le nombre d'électrons de la sous couche  $f$ ,  $k \leq 6$  pour ces électrons,  $B_q^k$  sont les paramètres de champ cristallin, et  $C_q^{(k)}$  sont des opérateurs tensoriels.

Lorsque l'ion est placé dans une matrice hôte, le champ cristallin lève partiellement cette interdiction en raison de mélanges avec les configurations  $4f^{(n-1)}5d$ , et les transitions  $4f-4f$  deviennent possibles. Ces transitions dites quasi-interdites possèdent une faible force de raie (de l'ordre de  $10^{-8}$ ) et une largeur naturelle très fine, grâce notamment à l'écrantage par les électrons des sous-couches  $5s$  et  $5p$  [197]. Cependant, la perturbation du champ cristallin lève la dégénérescence des multiplets  $^{2S+1}L_J$  de l'ion libre par effet Stark. Dans un site cristallin de basse symétrie, selon que l'ion possède un nombre pair ou impair d'électrons, la levée de dégénérescence est respectivement complète ou partielle. Dans le dernier cas, les multiplets restants sont des doublets, dits doublets de Kramers, dont la dégénérescence ne peut être levée que par effet Zeeman [197].

### III.4. Règles de sélection :

Certaines « règles de sélection », de manière générale, les transitions  $4f-4f$  intra-configurationnelles, les transitions entre niveaux  $4f$  sont de type dipolaire électrique (DE). D'après la règle de Laporte, ce type de transitions est interdit entre niveaux de même parité dans le cas d'un ion isolé [198], tandis que les transitions dipolaires magnétiques (DM) sont

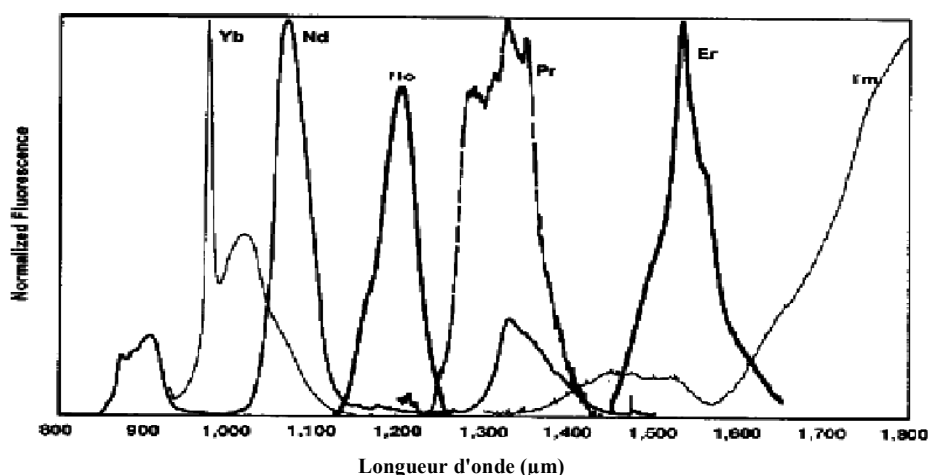
permises a l'intérieur d'une même configuration ou entre deux configurations de même parité [199], et les transitions quadripolaires électriques (QE) sont dues à une distribution de charges asymétriques autour du noyau [200]. Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration  $4f^n$  sont alors mélanges avec ceux de la première configuration excitée  $4f^{n-1}5d^1$ . Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelées transitions dipolaires forcées [201]. En utilisant le modèle de Judd et Ofelt [202,203] décrivant les intensités de ces transitions et en considérant les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin, on peut définir les règles de sélection [201], énoncées dans le tableau (I.4).

	S	L	J ( $0 \leftrightarrow 0$ )	Parité
Dipôle électrique	$\Delta S=0$	$\Delta L \leq 6$	$\Delta J \leq 6$ $\Delta J=2, 4, 6$ (J ou $J'=0$ )	Opposée
Dipôle magnétique	$\Delta S=0$	$\Delta L=0$	$\Delta J=0, \pm 1$	même
Quadripôle magnétique	$\Delta S=0$	$\Delta L=0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta J=0, \pm 1, \pm 2$	même

**Tableau (I.4) :** Règles de sélection pour les transitions entre multiplets [204].

### III.5. Choix du matériau actif :

Des amplificateurs ont ainsi été réalisés avec du praséodyme ( $\text{Pr}^{3+}$ ) et du néodyme ( $\text{Nd}^{3+}$ ). Le dysprosium et le samarium sont des candidats possibles pour un amplificateur à 1.3  $\mu\text{m}$  [205] mais aucune réalisation n'a encore été faite. L'avantage de l'amplificateur optique intégré est de réaliser la même fonction sur une puce de quelques centimètres de long, et qui de surcroît peut supporter d'autres fonctions passives telles que des multiplexeurs. Les terres rares émettant dans le proche infrarouge, qui sont potentiellement utilisables dans un réseau de télécommunications, sont indiquées par leurs spectres d'émission sur la figure (I.15) [206]. Il est à souligner que la grande majorité des réseaux utilisent des amplificateurs dopés avec des ions erbium et fonctionnent autour de 1.53  $\mu\text{m}$  (i.e. la zone d'atténuation minimale dans les fibres optiques).



**Figure (I.15) :** Spectres d'émission normalisés des ions  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  [207].



Le but de ce chapitre est de décrire les matériaux actifs permettant de faire un amplificateur optique afin d'éclairer notre choix. La matrice apporte ensuite des modifications de second ordre à ces propriétés. Nous examinerons les dopants après choix des matrices. Lors de notre travail nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement au praséodyme et l'ytterbium comme centre luminescent. Le tableau (I.5) suivant résumé l'historique de ces éléments.

Element terre rare	Symbole	Origine ou nom	découvreur	Année de découverte
Praséodyme	Pr	Mot signifiant "didymium vert citron", car il a été découvert dans les vert des composés	C. A. von Welbach	1885
Ytterbium	Yb	Le village d'ytterby	J. C. G. de Maignac	1878

**Tableau (I.5) :** L'aperçu historique des lanthanides [208].

### a. Praséodyme $\text{Pr}^{3+}$ :

Le praséodyme [209,210], qui a deux électrons optiquement actifs, son diagramme d'énergie (Figure (I.16)) est composé de 13 multiplets correspondant à trois triplets ( $^3\text{H}_{4,5,6}$ ,  $^3\text{F}_{2,3,4}$ ,  $^3\text{P}_{0,1,2}$ ) et 4 singulets ( $^1\text{G}_4$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{I}_6$ ,  $^1\text{S}_0$ ) [211]. L'ion  $\text{Pr}^{3+}$  est intéressant en raison de son spectre d'émission riche allant de l'ultraviolet à l'infrarouge [212]. Des transitions intraconfigurationnelles 4f-4f de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ont suscité un grand intérêt du fait des 16 transitions laser observées dans le domaine du visible et de l'infrarouge à partir des niveaux  $^3\text{P}_J$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_3$  [213]. Dans de nombreux dispositifs optiques tels que les up-conversion bleu ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), les lasers à semi-conducteurs émettant des verres visibles ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) ou proches de la lumière infrarouge ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ) dopés au praséodyme sont efficaces [214]. Lorsque les ions  $\text{Pr}^{3+}$  sont pompés vers les multiplets  $^3\text{P}_J$  ( $J = 0, 1, 2$ ) et  $^1\text{I}_6$  étroitement groupés, plusieurs émissions laser dans les régions spectrales rouge, orange, verte et bleue ont été démontrées lorsque le multiplet  $^3\text{P}_0$  agit comme le laser supérieur niveau [215] les lasers à fibre bleus sont réalisés en dopant une fibre de verre fluoré au praséodyme ou au thulium. Ces deux dopants permettent de produire des dispositifs émettant à 492, 480 et 455 nm. L'ion praséodyme a l'avantage de pouvoir laser dans le rouge, le vert et le bleu [216], est particulièrement intéressant en raison de son dans le proche infrarouge (NIR), les transitions  $^1\text{D}_2 \rightarrow [^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4]$  à  $\sim 1.06 \mu\text{m}$  [217],  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$  à  $\sim 1.31 \mu\text{m}$  [218],  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  à  $1.48 \mu\text{m}$  [219,220] et  $[^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4] \rightarrow ^3\text{H}_4$  à  $\sim 1.60 \mu\text{m}$  [221] ont été largement étudiés dans un assortiment d'hôtes, et l'amplification optique basée sur ces transitions a été prouvée. Les verres phosphatées dopés  $\text{Pr}^{3+}$  pour amplificateurs fonctionnant à 1.38-1.53  $\mu\text{m}$  de la cinquième fenêtre de télécommunication optique par X. Han et al. [222]. L'émission  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  à  $1.47 \mu\text{m}$  a été observée dans des verres de fluorotellurite et de gallate de bismuth [223]. Dans un amplificateur optique, le praséodyme est pompé vers  $1.01 \mu\text{m}$ , et émet vers  $1.3 \mu\text{m}$  [224]. Pour leur part, les amplificateurs à fibre dopée au praséodyme ont leur bande de gain mieux centrée sur la fenêtre de communication, mais souffrent d'une pauvre efficacité [225]. Une

possibilité consiste à co-doper le praséodyme avec de l'ytterbium pour pomper vers 980 nm [224].

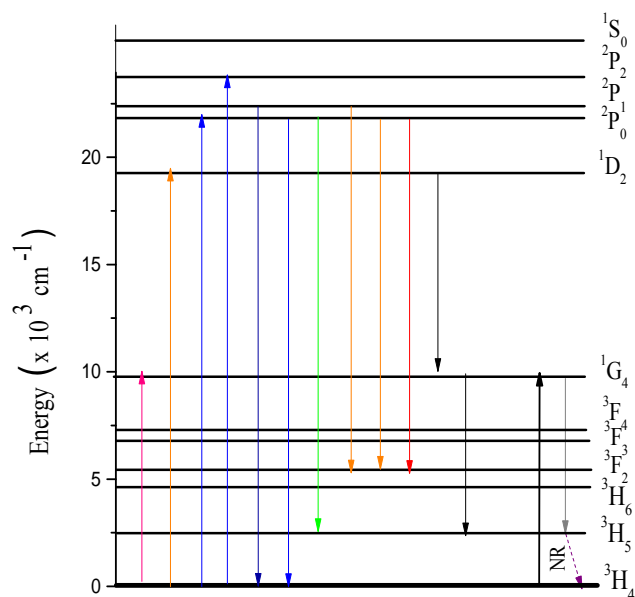


Figure (I.16) : Diagramme d'énergie de l'ion Praséodyme (Pr<sup>3+</sup>) [224,225].

**b. Ytterbium Yb<sup>3+</sup> :**

Le premier laser de verre dopé ytterbium a été rapporté pour la première fois en 1962 par Etzel et al. Depuis, et jusqu'aux dernières années, peu d'intérêt a été réservé à l'ion ytterbium comme ion laser actif [226]. En 1977, la première observation de ce phénomène a été faite par Nakazawa. Il a rapporté la luminescence du transfert de charge de l'ion Yb<sup>3+</sup> dans les réseaux phosphate et oxysulfure [227]. Les spectres optiques correspondent aux transitions électroniques entre les sous niveaux Stark des deux multiplets [228,229] :  $^2F_{7/2} \leftrightarrow ^2F_{5/2}$  (figure (I.17)) éclates respectivement en 4 et 3 sous-niveaux [230].

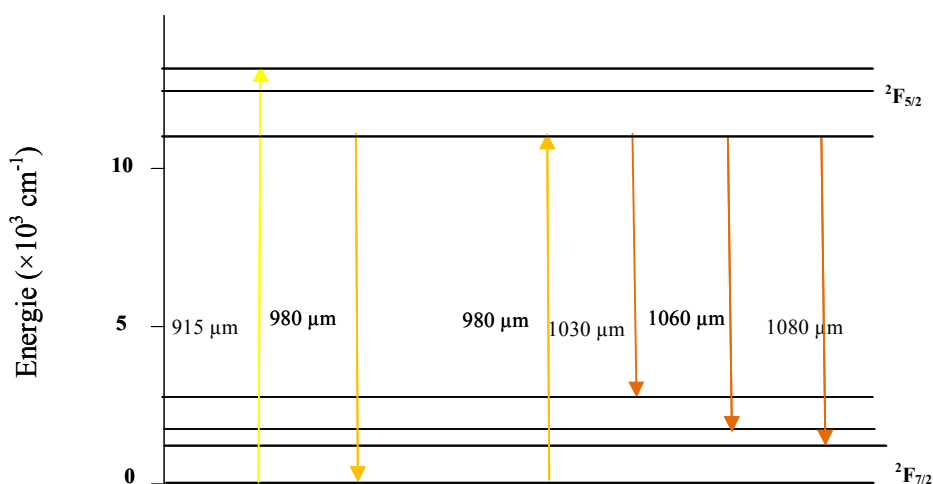


Figure (I.17) : Diagramme d'énergie de l'ion Yb<sup>3+</sup> (transition) [230].

L'apparition au début des années 90 de diodes laser InGaAs émettant autour de 950 nm, relance l'intérêt des nouvelles matrices dopées par l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  [228]. Ces nouvelles sources de pompage sont parfaitement adaptées à l'excitation de l'Ytterbium qui présente un domaine d'absorption localise entre 900-980 nm [228]. L'ion Ytterbium présente plusieurs avantages in la littérature suivante [228]. L'inconvénient est que le laser  $\text{Yb}^{3+}$  est à quasi-3 niveaux, ce qui augmente le seuil laser par la réabsorption de l'émission [231]. Dans l'hôte en verre phosphate, les ions  $\text{Yb}^{3+}$  agissent comme sensibilisateurs qui absorbent fortement à 980 nm, une longueur d'onde qui correspond à la longueur d'onde d'émission des lasers à diode actuellement disponibles [232]. L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  a des caractéristiques très attractives pour l'émission laser dans la gamme  $\sim 1 \mu\text{m}$  [233]. Final, les principales raies d'émission des ions terres rares  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  et leurs niveaux d'émissions sont répertories dans le tableau (I.6).

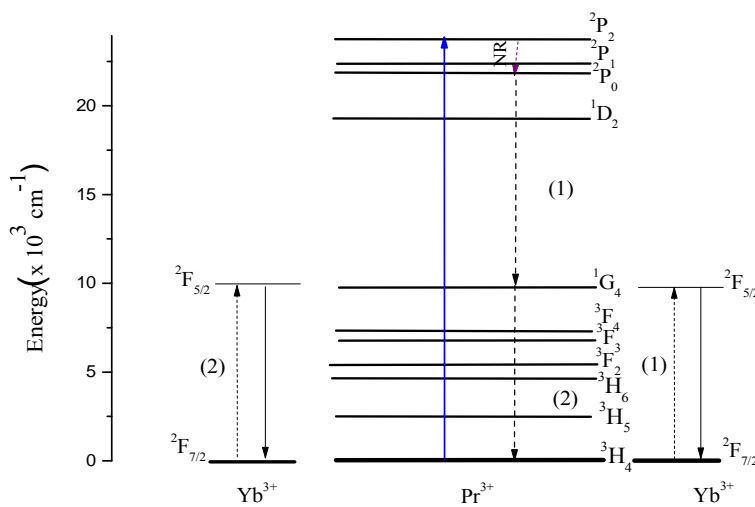
Dopant	Niveaux d'émission	Niveaux final	Longueur d'onde d'émission (nm)
$\text{Pr}^{3+}$	$^3\text{P}_0$ ( $21800 \text{ cm}^{-1}$ )	$^3\text{H}_J$ ( $J=4.5.6$ ) $^3\text{F}_J$ ( $J=2.3.4$ )	490, 540, 600, 650, 705, 730
$\text{Yb}^{3+}$	$^2\text{F}_{5/2}$ ( $10000 \text{ cm}^{-1}$ )	$^2\text{F}_{7/2}$	980

**Tableau (I.6) :** Principales transitions des terres rares étudiées et leur longueur d'onde associée [234].

### III.6. Co-dopage :

Le terme co-dopant est associé à des ions dopants adjoint à l'ion dopant principal. Dans les processus de transfert d'énergie les ions terres rares peuvent être différents. L'un donneur ou sensibilisateur, c'est-à-dire, cet ion permet de mieux capter l'énergie de la pompe avant de la transmettre à l'ion accepteur ou activateur. Les intérêts de co-dopage :

- Effectuer une adaptation de longueur d'onde quand la terre rare accepterait ne présente aucune raie d'absorption aux longueurs d'onde des diodes laser.



**Figure (I.18):** Co-dopage Ytterbium - Praséodyme.

Le co-dopage permet une meilleure efficacité de pompe. Par exemple, lors de son co-dopage avec l'ytterbium, une fois excitée, la dépopulation du niveau  $^3P_0$  peut se faire à travers deux transferts d'énergie consécutifs, le premier pouvant être comme  $Pr^{3+} (^3P_0 \rightarrow ^1G_4)$  ;  $Yb^{3+} (^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2})$  et le second en tant que  $Pr^{3+} (^1G_4 \rightarrow ^3H_4)$  ;  $Yb^{3+} (^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2})$  tel qu'affiché sur la figure (I.18). En conséquence, l'absorption d'un photon bleu dans les niveaux  $^3P_J$  conduit, dans une situation idéale, à l'excitation de deux ions  $Yb^{3+}$  et à l'émission de deux photons NIR. Les processus de transfert d'énergie entre  $Pr^{3+}$  et  $Yb^{3+}$  ont été étudiés pour les applications up-conversion et down-conversion dans les matériaux hôtes tels que les fibres, chlorures et fluorures [235]. L'émission / amplification 1.3  $\mu m$  dans la fibre co-dopée  $Pr^{3+}$ - $Yb^{3+}$  avec une diode laser 980 nm pompe [236].

### III.7. Processus mis en jeu lors de l'excitation optique d'un ion terre rare $TR^{3+}$ :

À l'origine du phénomène d'amplification optique se trouve l'interaction des ions terre rare avec un rayonnement électromagnétique. Cette interaction donnera naissance à des transitions entre les différents niveaux d'énergie des ions, qui peuvent être classifiées en deux catégories suivant le fait qu'elles soient accompagnées ou non par l'échange d'un photon (quantum d'énergie lumineuse) :

#### III.7.1. Mécanisme radiative :

Considérons un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie  $h \cdot E_0$ ,  $E_1$  et  $E_2$  sont leurs énergies quelconques notés 0, 1 et 2 respectives, avec  $\hat{e} E = E_n - E_m = h$  ( $E_n > E_m$ ,  $n = 1, 2$  et  $m = 0, 1$ ). Selon le modèle proposé par Einstein en 1917, il existe processus fondamentaux d'interaction photon-matière [237] :

##### ■ Absorption :

Afin que ce phénomène se produise, il faut que la différence d'énergie entre les deux niveaux concernés  $\hat{e} E$  soit résonnante avec l'énergie apportée par le photon, soit  $\hat{e} E = h$  (Figure (I.19a)).

##### ■ Emission :

###### a. Emission spontanée :

En effet, un ion dans l'état excité revient spontanément dans son état de plus basse énergie, l'état fondamental, sans aucune action extérieure, ce phénomène, appelé émission spontanée (Figure (I.19c)) avec  $\hat{e} E = E_2 - E_1 = h$ .

###### b. Emission stimulée :

Lors de l'émission stimulée, l'atome dans l'état excité 2 interagit avec un photon incident, d'énergie  $\hat{e} E = E_2 - E_1 = h$ . Lors de cette interaction, l'atome se désexcite vers le niveau 1 en émettant un photon (photon stimulé) ayant les mêmes caractéristiques que le

photon incident (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) (voir la figure (I.19b)). Les photons stimulés viennent donc augmenter l'énergie de l'onde incidente, sans s'en distinguer. L'émission stimulée peut être comparée à une duplication de la lumière, et est à la base du phénomène d'amplification optique et de l'effet laser [238].

■ **Absorption à partir d'un état excité AEE (ESA Excited State Absorption) :**

Ce processus est d'autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue in la figure (I.19d). Le photon peut être un photon de pompe (excitation) ou de signal (émission). Dans ce dernier cas, l'AEE est une source de dégradation du signal. Les effets positifs de l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative "self-terminating" et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe [239]. Ce processus permet de réaliser des lasers à upconversion.

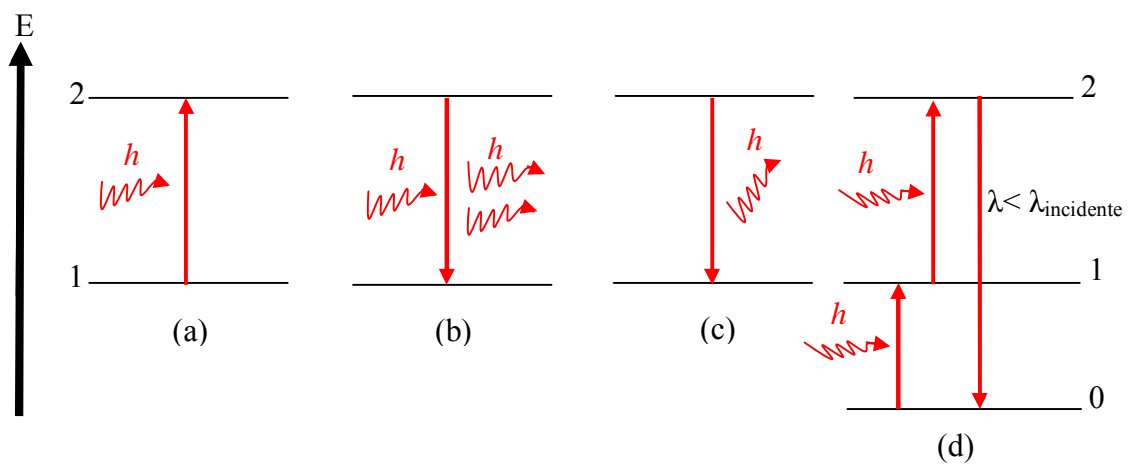


Figure (I.19) : Différents mécanismes radiatifs.

**III.7.2. Mécanismes non radiatifs :**

**a. La relaxation multiphonon :**

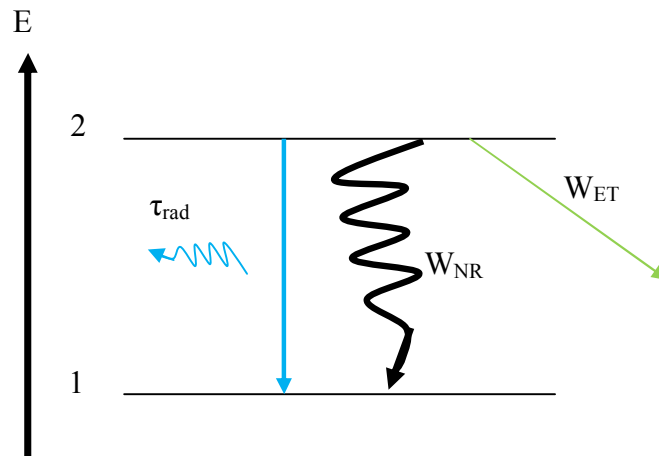
Lors de la relaxation multiphonon [240,241], l'énergie libérée est dispersée thermiquement dans la matrice sous forme d'énergie de vibrations de réseau via la création d'un ou plusieurs phonons (quanta d'énergie vibrationnelle). La probabilité pour ce type de désexcitation ( $W_{MP}$ ) dépend de l'énergie de phonons de la matrice hôte. Plus sa valeur est faible, moins la relaxation multiphonon est probable, ce qui est souhaitable, car ce processus entre en concurrence avec le processus d'émission radiative. L'énergie de phonon d'une matrice vitreuse étant égale à  $\hbar\omega$ , l'écart d'énergie  $\hat{e}E = E_2 - E_1$  entre les deux niveaux considérés détermine le nombre de phonons  $p = \hat{e}E / \hbar\omega_{max}$  émis lors d'une relaxation multiphonon. La probabilité de relaxation multiphonon  $W_{MP}$  dépend donc de l'énergie de phonon de la matrice, de la température et de  $\hat{e}E$  et est décrite, en première approximation par la « loi du gap » [242-243] :

$$W_{MP}(T, \Delta E) = Ce^{-\alpha \Delta E \left( \frac{\hbar\omega}{eKT} \right)^p} \quad (I.10)$$

$C$  (en  $s^{-1}$ ) et  $\lambda$  (en cm) sont des constantes caractéristiques de la matrice étudiée et indépendante de l'ion TR considéré et des niveaux mis en jeu. Elles sont déterminées par comparaison des valeurs de durées de vies radiatives aux durées de vies expérimentales pour différentes TR dans une même matrice considérant des niveaux suffisamment proches en énergie pour être sensibles à ce type de relaxation. Dans les verres d'oxyde, les phonons ont une énergie comprise entre  $800-1100\text{ cm}^{-1}$  [244, 245]. Par conséquent, les transitions non-radiatives entre les niveaux  $^3H_4$  et  $^1G_4$  de l'ion  $Pr^{3+}$  (dont la différence d'énergie est de  $E \sim 3300\text{ cm}^{-1}$ ) [245], sont beaucoup plus probables que dans les verres d'antimoine où l'énergie de coupure de phonons est de l'ordre de  $\sim 605\text{ cm}^{-1}$  [246]. Les transitions multiphonon peuvent même être négligées dans le système  $Pr^{3+}-Yb^{3+}$  lors de l'utilisation de matériaux hôtes à faible énergie de phonons, tels que les fluorures [247].

### b. Transfères d'énergie :

Quand la concentration en ions terres rares est élevée, les distances entre ces ions diminuent permettant des interactions entre eux, en donnant naissance à des phénomènes de transferts d'énergie [248]. Sous l'influence de forces électrostatiques (interactions dipôles-dipôles, dipôles-quadrupôles...) les ions interagissent entre eux pour donner lieu à différents types de transfert d'énergie : les transferts d'énergie résonnants ou assistés par des phonons, les processus d'up-ou down-conversion et les relaxations croisées. Tous ces phénomènes, s'ils ont lieu, affectent la durée de vie du niveau excité considéré en apportant la contribution  $W_{ET}$ , probabilité de désexcitation par transfert d'énergie.



**Figure (I.20) :** Processus de désexcitation d'un niveau excité.

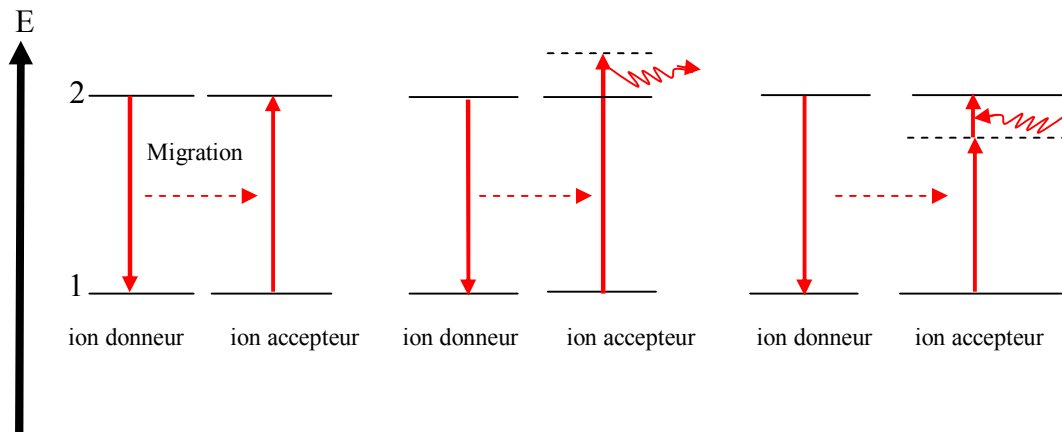
La probabilité de désexcitation totale du niveau devient :

$$W_{tot} = \sum_J A_{J'J} + W_{NR} + W_{ET} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (I.11)$$

Lors du processus de transfert d'énergie, un ion « donneur », en se désexcitant, cède son énergie à un ion « accepteur » sans émission radiative.

### ■ Energie résonnantes assistés par phonons :

Dans le cas de transfert d'énergie résonnant, les ions proches voisins considérés doivent présenter deux niveaux d'énergie identiques. L'ion donneur, en se désexcitant vers un niveau d'énergie inférieur, cède son énergie à un ion accepteur dans l'état fondamental. Cet ion accepteur absorbe alors cette énergie et passe dans un état excité (figure (I.21)). C'est-à-dire qu'un ou plusieurs phonons peuvent être absorbés ou émis par la matrice afin d'assurer la conservation de l'énergie. La diffusion de l'excitation est un phénomène qui peut également conduire à la diminution de la durée de vie d'un niveau d'énergie. Lors de ce processus, l'énergie est transférée de proche en proche, jusqu'à atteindre un ion «piégeur» de la matrice qui va dissiper cette énergie de manière non radiative. La migration d'énergie: ils s'effectuent par migration d'un ion vers un autre [249, 250]. Ce phénomène aussi appelé «Self trapping» est un processus de réabsorption radiative. Dans l'Ytterbium, c'est à 977 nm qu'elle a lieu [249]. C'est un mécanisme néfaste pour l'amplification optique car il entraîne un dépeuplement non radiatif du niveau émetteur.



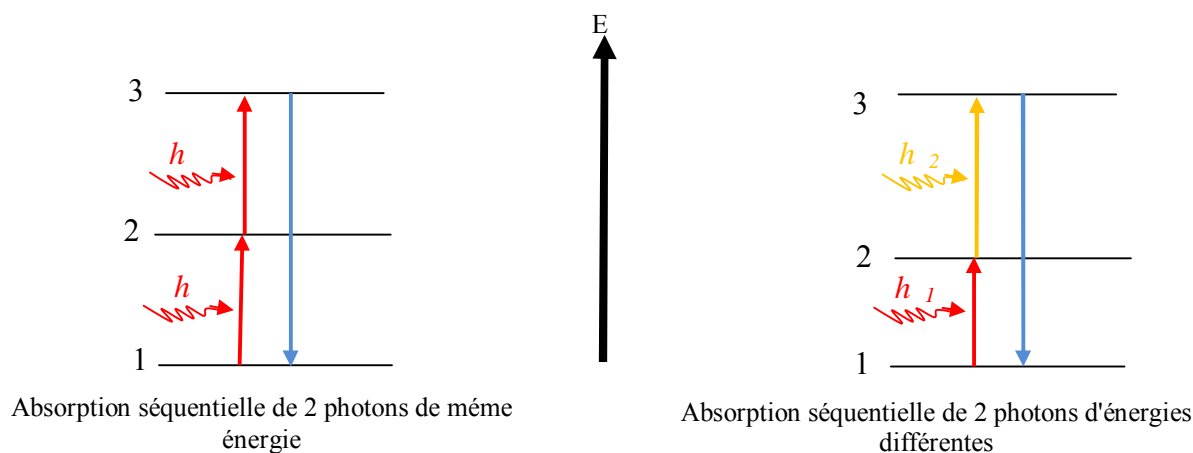
**Figure (I.21) :** Processus de transferts d'énergie résonnants et non résonnants assistés par phonons.

### ■ Processus d'up-conversion :

Dans le cas de l'up-conversion [251-254], les deux ions sont initialement dans un état excité. Lors de sa désexcitation, il émet un photon de longueur d'onde plus courte (d'énergie plus grande) à celui utilisé pour peupler le niveau émetteur. Il existe deux principaux types d'up-conversion :

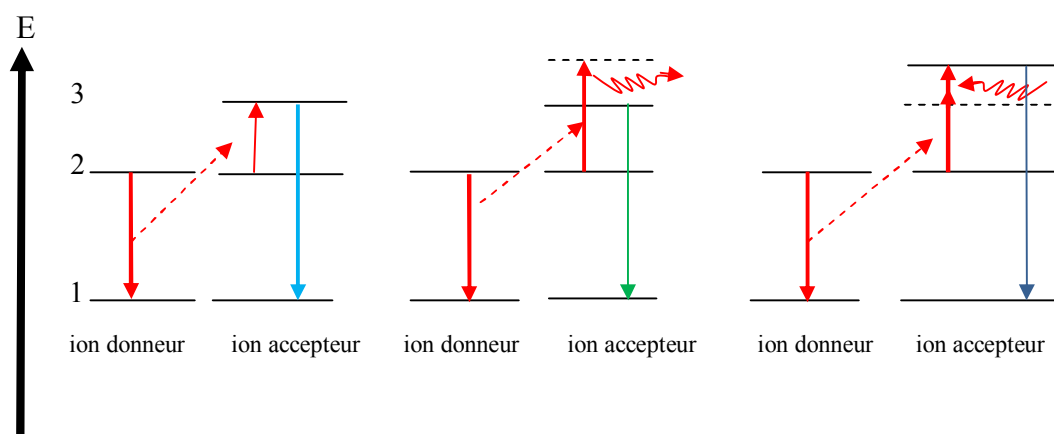
- L'absorption séquentielle de deux photons, proposée par bloembergen [255], met en jeu l'absorption de deux photons par un même ion, entraînant le peuplement d'un niveau excité d'énergie supérieure par le biais d'un état « réservoir » d'énergie intermédiaire [252]. Elle est d'autant plus probable que la puissance des photons incidents est grande. Cette absorption séquentielle peut concerner deux photons de même énergie ou d'énergies différentes.
- L'APTE (Addition de Photons par Transfert d'Energie) depuis sa découverte par Auzel [256], est d'autant plus probable que les ions TR sont proches dans la matrice, donc

quand les concentrations sont élevées. Lors de ce processus, deux ions dans l'état excité s'échangent leurs énergies, le donneur se désexcitant vers un niveau d'énergie inférieur et l'accepteur se trouvant alors dans un état excité de plus haute énergie. L'ATPE peut être ou non assistée par des phonons. Les relaxations croisées et l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) sont deux mécanismes similaires [257].



**Figure (I.22) :** Processus d'absorption séquentielle.

Ces mécanismes d'upconversion diminuent l'inversion de population entre 2 niveaux et donc diminuent le rendement de l'amplification optique. Cependant, ces phénomènes peuvent être mis à profit pour exacerber ou diminuer certaines transitions à différentes longueurs d'ondes de fluorescence [258]. Par exemple:



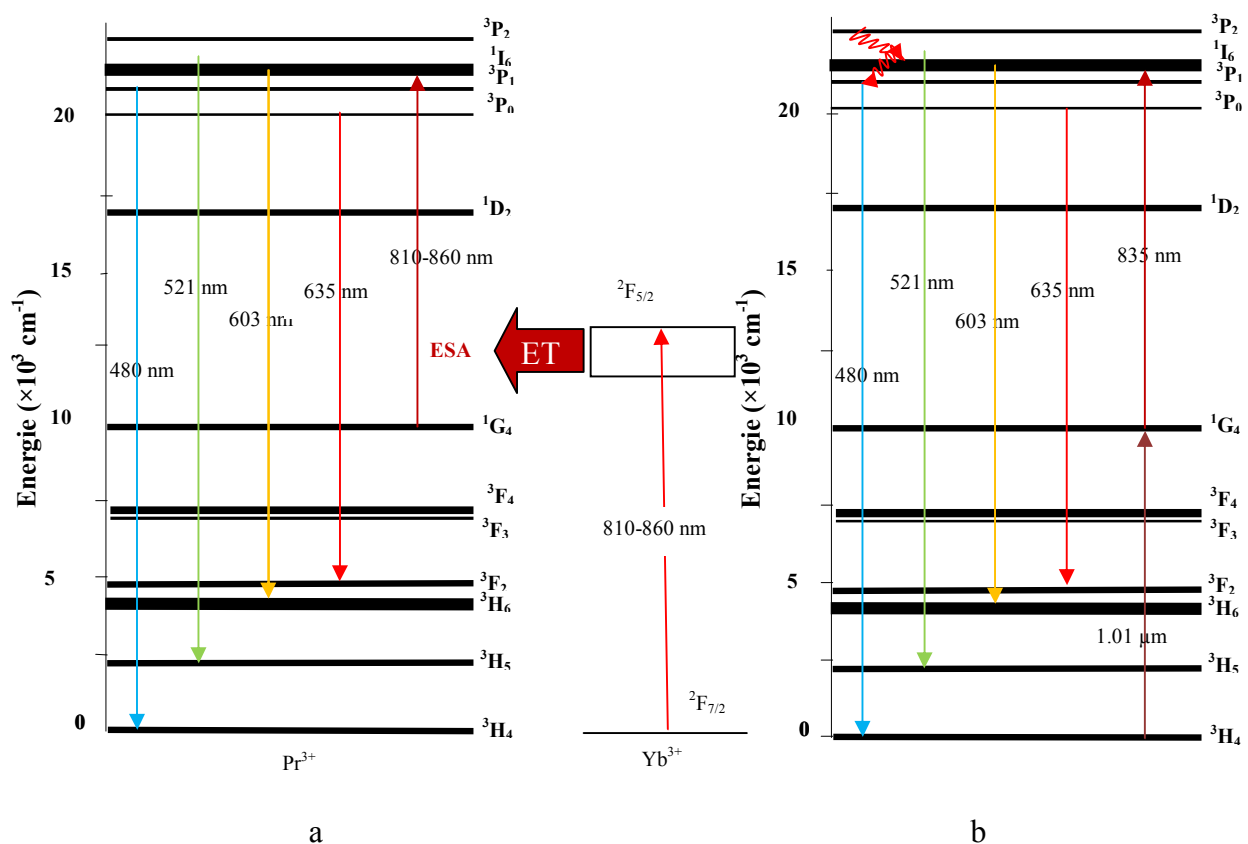
**Figure (I.23) :** L'addition de photons par transfert d'énergie.

**- Up-conversion avec  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Pr}^{3+}$  :**

Dans le cas du dopage simple au praséodyme, l'excitation des niveaux émetteurs peut se faire en deux temps, à l'aide d'un laser Ti : saphir, émettant à 1.01  $\mu\text{m}$  et 835 nm (Figure (I.24b)) [259]. Dans le cas du codopage, l'ion sensibilisateur est utilisé pour l'absorption dans l'infrarouge ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  ...), il transfère son énergie à l'ion accepteur pour des émissions dans le visible ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , ...). Dans l'objectif de réaliser des sources laser émettant dans le



visible (émissions bleue, verte, orange et rouge) après excitation dans l'infrarouge, nous avons choisi un codopage avec le couple  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Pr}^{3+}$  (Figure (I.24a)). L'ion ytterbium, qui possède une forte bande d'absorption vers 980 nm, est utilisé comme sensibilisateur et l'ion praséodyme comme accepteur. Ce processus a été observé dans des cristaux  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  codopés  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Pr}^{3+}$  [260]. L'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est excité à partir de l'état initial (GSA : Ground State Absorption)  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ , par pompage autour de 830 nm, à l'aide d'un laser Ti : saphir par exemple. S'ensuit un transfert d'énergie très efficace entre le niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de l'Ytterbium et le niveau  $^1\text{G}_4$  du Praséodyme. Les ions  $\text{Pr}^{3+}$  sont finalement excités au niveau  $^3\text{P}_0$  par absorption dans l'état excité ESA de la longueur d'onde de pompe (figure (I.24a)). Avec des amplificateurs de 1.3  $\mu\text{m}$ , l'atténuation parasite du signal provient des transitions  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$  et  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , alors que les lasers à conversion ascendante visible nécessitent un puissant phénomène d'absorption à l'état excité (E.S.A.) pour pomper le niveau laser supérieur  $^3\text{P}_0$  à partir du niveau  $^1\text{G}_4$  [261].



**Figure (I.24) :** a. Mécanisme d'up-conversion par avalanche de photons dans le cas du au  $\text{Pr}^{3+}$  codopage  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [262]. b. Mécanisme d'up-conversion dans le cas du dopage.

### Relaxation croisée :

On parle de relaxation croisée [263] lorsque, à l'issue du transfert, l'ion donneur se trouve toujours dans un état excité. De plus l'ion accepteur peut, au départ, être dans l'état fondamental. Ce mécanisme est en jeu dans le cas du co-dopage notamment. Lorsque ce phénomène se produit entre deux ions de même nature, on parle d'auto-extinction.



Figure (I.25) : Mécanismes de relaxation croisée entre deux ions.

#### IV. Analyse de JUDD-OFELT :

##### IV.1. Principe :

Le formalisme de Judd-Ofelt mis au point par Brian. R. Judd et George. S. Ofelt en 1962 [202,203] et détaillé dans les travaux de Henderson [264] et Le Boulanger [265], pour calculer les probabilités de transition radiative entre les niveaux d'énergies 4f des ions TR. Pour un ion donné, dans une matrice hôte donnée, elle permet de déterminer les paramètres phénoménologiques  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , et  $\Omega_6$  (caractérisant un couple ion dopant-matrice) à partir du spectre d'absorption normalisé en section efficace d'absorption à partir des quels on accède aux propriétés radiatives des transitions dipolaires des ions TR. Ces paramètres traduisent l'interaction entre l'ion TR et le champ des ligands et sont relatifs à la structure locale autour de la TR et/ou à la covalence de la liaison TR-ligand.

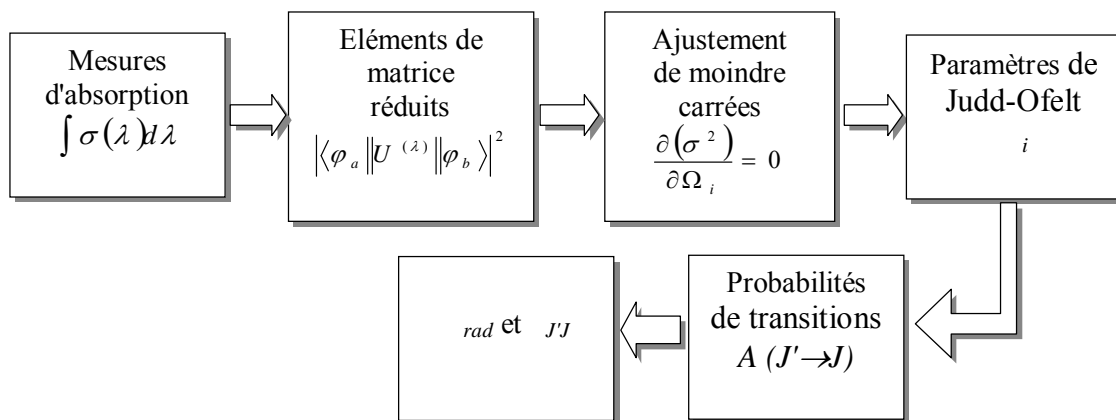


Figure (I.26) : Procédure de l'analyse Judd-Ofelt [266].

L'objectif est donc de calculer la probabilité d'émission dipolaire électrique radiative  $A_{J'J}$  entre deux états  $|J\rangle$  et  $|J'\rangle$  de la configuration  $4f^n$  [267], mais aussi la durée de vie radiative d'un état  $\tau_{rad}$  de l'état  $|J\rangle$  et d'en déduire la probabilité qu'a un électron de se désexciter radiativement à partir de ce niveau, par rapport à l'ensemble de toutes les transitions possibles à partir de  $|J\rangle$  en calculant le rapport de branchement  $\omega_{JJ}$ . Le mode opératoire de l'analyse

Judd-Ofelt est représenté dans la figure (I.26), les principales étapes du processus. On a vu précédemment que les transitions dipolaires électriques et magnétiques (principales transitions au sein de la matrice) sont régies par des règles de sélection citées dans le tableau (I.4).

## IV.2. Les transitions dipolaires électriques :

Ces transitions ne vérifiant pas les règles de Laporte, elles sont théoriquement interdites. Cependant des interactions entre configurations dues au champ cristallin les rendent possibles et observables. Afin d'obtenir les expressions des forces de transitions électriques dipolaires, Judd et Ofelt ont fait trois approximations [268] :

- L'éclatement d'une configuration électronique est négligeable devant l'écart énergétique entre deux configurations. Les résultats qui en découlent ne sont plus valables pour des transitions intraconfigurationnelles qui mettent en jeu des états proches des autres configurations.
- La population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark.
- Le spectre d'absorption nécessaire pour ces calculs doit être enregistré généralement à température ambiante.

Les forces d'oscillateurs  $f_{\text{exp}}$  et les forces de transition mesurée  $S_{\text{meas}}$ , pour toutes les transitions provenant du niveau fondamental est donnée par la relation :

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.12})$$

$$S_{\text{meas}} = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}} n \left[ \frac{3}{n^2+2} \right]^2 \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{I.13})$$

Dans le système u.e.s.c.g.s. toutes les quantités physiques citées ici sont données tel suivant :

$m$ : Masse de l'électron ( $9.109382 \times 10^{-28}$  g).

$e$ : Charge de l'électron ( $4.8032 \times 10^{-10}$  u.e.s).

$c$ : Vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \times 10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>).

$h$ : Constante de Planck ( $h=6.62 \times 10^{-27}$  erg.s).

$J$ : Le moment angulaire total de l'état fondamental, se trouve à partir de la désignation  $^{2S+1}L_J$ .

$n$ : Indice de refraction de la matrice.

$\lambda$ : Longueur d'onde (nm).

$\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ : Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

$\int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda$ : La surface intégrée de la raie considérée (cm<sup>2</sup>) est déterminée par le calcul des aires des pics attribués aux différentes transitions.

$\bar{\lambda}$ : Longueur d'onde moyenne de la transition (nm).

Les transitions intra  $f^n$  sont connus pour avoir une ou l'autre dipôle électrique ( $\sim 10^{-6}$ ) dipôle magnétique ( $\sim 10^{-9}$ ) ou électrique quadripolaire ( $\sim 10^{-11}$ ), caractère ou d'une contribution à plus d'un de ces modes. L'ordre des contributions montre que les transitions sont principalement dipôle électrique dans le caractère [269].

Cette dernière approximation permet d'éliminer les termes impairs et de limiter le calcul aux paramètres  $t$  pairs [270]. C'est pourquoi, dans l'expression de la force de transition dipolaire électrique,  $t$  ne prend que les valeurs 2, 4, et 6 [271]:

$$S_{ED} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle f^n \alpha [SL]J \| U^t \| f^n \alpha' [S'L']J' \rangle \right|^2 \quad (I.14)$$

$\langle 4f^n [SL]J \ U^t \ 4f^n [S'L']J' \rangle$  les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $U^t$  de rang  $t$ . Ils dépendent principalement de la TR considérée et ont été calculés pour différentes TR par Nielson et Koster [272], Carnall [273], Weber [274] pour l'ion  $Er^{3+}$  et Kaminskii [275]. Par la suite, nous utiliserons les éléments de matrices calculés par Weber pour le Praséodyme [276]. Les trois paramètres d'intensité phénoménologiques  $\Omega_{t=2,4,6}$ , communément appelés «paramètres de Judd-Ofelt», sont caractéristiques du couple formé par l'ion TR et la matrice hôte. Ils décrivent l'intensité et l'asymétrie du champ électrostatique créé par les ligands (plus proches voisins de la TR) [277], ainsi que le recouvrement radial inter-configurationnel. Puisqu'il n'y a que trois paramètres de Judd-Ofelt,  $N$  doit être supérieur à 3. Par exemple, puisque l'Ytterbium (Yb) a seulement un seul niveau d'absorption, la théorie Judd-Ofelt ne peut pas être appliquée à Yb [278].

Théoriquement la force d'oscillateur d'une transition est calculée à partir des forces de transitions dipolaires électriques et magnétiques :

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} [\chi_{DE} S_{DE} + \chi_{DM} S_{DM}] \quad (I.15)$$

$\chi_{DE} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$  et  $\chi_{DM} = n^3$  sont les corrections de champs effectifs associés aux composantes dipolaire électrique et dipolaire magnétique, respectivement [279,280].

La force de transition dipolaire magnétique s'exprime comme suit :

$$S_{DM} = \mu_B^2 \left| \langle 4f^n \alpha [SL]J \| L+2S \| 4f^n \alpha' [S'L']J' \rangle \right|^2 \quad (I.16)$$

$\mu_B = \left[ \frac{h}{4\pi mc} \right]$ , et le terme  $\langle 4f^n [SL]J \ L+2S \ 4f^n [S'L']J' \rangle^2$  représente les éléments de matrice réduits de l'opérateur  $L+2S$  entre deux états propres de l'ion en couplage intermédiaire. La méthode de calcul des éléments de matrice réduits décrite dans la littérature [276]. Par exemple, les états propres de l'ion  $Pr^{3+}$  sont tabulés par Weber [276] et Nielson et Koster [272], ces éléments de matrice réduits ne dépendent pas du milieu d'accueil de la terre

rare mais uniquement de l'ion dopant et de la transition considérée, il en est de même pour les forces de transition dipolaire magnétique. Les plus fortes transitions DM seront généralement dans l'infrarouge pour  $\text{Pr}^{3+}$  est la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ , mais des exceptions peuvent être attendues. Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle exceptions la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow ({}^3\text{H}_5, {}^3\text{F}_3, {}^3\text{F}_4, {}^3\text{G}_4)$ .

### IV.3. Qualité de l'ajustement :

La qualité de l'ajustement, caractérisée par la valeur de *r.m.s* "Root Mean Square error", entre les valeurs expérimentales et théoriques des intensités de transition dipolaire électrique et de force d'oscillateur est déterminée par l'équation suivante :

$$r.m.s = \sqrt{\frac{\sum_i^q (x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}})^2}{q - p}} \quad (\text{I.17})$$

Avec  $q$ : Nombre de transitions considérées expérimentalement.

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

$x_{\text{exp}} = f_{\text{exp}}$  ou  $S_{\text{meas}}$  et  $x_{\text{cal}} = f_{\text{cal}}$  ou  $S_{\text{cal}}$

Pourcentage d'erreur [281]:

$$\text{erreur \%} = \frac{r.m.s}{r.m.s(S)} \quad \text{Donc} \quad r.m.s(S) = \sqrt{\frac{\sum x_{\text{cal}}^2}{q}} \quad (\text{I.18})$$

Avec la méthode normalisée [282], pour chaque transition, les forces de transitions calculées sont normalisées par la section efficace d'absorption. Dans le cas de la méthode standard, un ajustement sur les forces de transitions donne un poids plus grand aux transitions de grandes longueurs d'onde, problème qui n'apparaît pas avec la méthode normalisée.

### IV.4. Probabilité d'émission :

La théorie de Judd-Ofelt [202,203] permet de déterminer les probabilités de transitions radiatives  $A$  entre ces deux multiplets se décompose en deux termes:

$$A(J' \rightarrow J) = A_{DE}(J' \rightarrow J) + A_{DM}(J' \rightarrow J) \quad (\text{I.19})$$

Les probabilités de transitions dipolaires électriques ( $A_{DE}$ ) et magnétiques ( $A_{DM}$ ) s'expriment en fonction des forces de transitions dipolaires électriques et magnétiques,  $S_{DE}$  et  $S_{DM}$  respectivement, selon l'équation (I.19). Les forces de transitions dipolaires magnétiques sont la plupart du temps très inférieures aux forces de transitions dipolaires électriques.

$$A(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} \left[ n \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (\text{I.20})$$

Les transitions du niveau  $5d$  vers le niveau  $4f$  sont quant à elles des transitions entre des niveaux de parités différentes, et sont donc autorisées par les règles de sélection. Elles ont donc un temps de vie court de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes [198], et possèdent une forte intensité de luminescence. De même, dans ce cas, la section efficace d'excitation directe est beaucoup plus grande (de l'ordre de  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>) [198]. Le section efficace d'émission intégrée ( $\Sigma$ ) devient [283] :

$$\Sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 c} A_{rad} \quad (I.21)$$

#### IV.5. Calcul des durees de vie et des rapports de branchement :

En effet, la durée de vie radiative d'un niveau émetteur d'un ion terre rare donné peut être calculée suivant les relations :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_J A(J' \rightarrow J)} \quad (I.22)$$

Un autre paramètre radiatif important caractérise l'état excité est le rapport de branchement, rend compte de la probabilité qu'a un niveau de se désexciter vers un niveau d'énergie inférieure en particulier. Il s'exprime en % et la somme des rapports de branchement calculés pour un niveau est égale à 1. Pour une désexcitation de  $J\phi$  vers  $J$  :

$$\beta = \frac{A(J' \rightarrow J)}{\sum_J A(J' \rightarrow J)} = \tau_{rad} \times A(J' \rightarrow J) \quad (I.23)$$

Le rapport de branchement est directement accessible par l'expérience, à partir d'un spectre de photoluminescence. La transition avec  $\beta > 0.5$  est un candidat potentiel pour l'effet laser [284]. Tous les outils ont été développés, et il est maintenant une simple question de trouver la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$ , et le rapport de branchement  $\beta$ . C'est l'objectif du programme de Judd-Ofelt.

En conclusion, la technique de Judd-Ofelt apparaît comme un outil prédictif permettant la détermination des différentes propriétés spectroscopiques d'un ion de terre rare dans un matériau donné. Cependant, elle ne donne pas accès aux spectres de sections efficaces d'émission stimulée, lesquels sont nécessaires pour toute modélisation de systèmes laser.

#### IV.6. Section efficace d'emission :

Pour déterminer ces sections efficaces, nous avons combiné les résultats obtenus par l'analyse de Judd-Ofelt aux méthodes spectroscopiques dites:

- La méthode de McCumber, dite aussi de réciprocité [285]
- La méthode de Füchtbauer-Ladenburg (FL) [286]

- Les méthodes « laser », *i.e.* les mesures de « gain à petit signal », de saturation de gain, de seuil et de rendement [287].

Les deux premières méthodes sont les plus courantes et sont celles développées et utilisées par la suite :

▀ **La méthode de "McCumber" :**

La méthode de réciprocité n'utilise donc pas le spectre de fluorescence mais le spectre d'absorption. Cette méthode proposée par McCumber [285] et reformulée par Payne et al [288], est calculée à l'équation suivant :

$$\sigma_{emMC}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda}}{k_B T}\right] \quad (I.24)$$

$Z_l$  et  $Z_u$ : sont respectivement les fonctions de partition des multiplets.

$g_i$  et  $g_j$ : sont les dégénérescences respectives des sous niveaux Stark  $i$  et  $j$ .

$E_i$  et  $E_j$ : sont respectivement, les énergies des sous niveaux de l'état fondamental et de l'état excité.

$E_{ZL}$ : L'énergie de la *zero-line* ( $E_{ZL} = hc / \lambda_{ZL}$ ).

Les constantes utilisées ici sont :  $hc = 1 \times 10^7 \text{ nmcm}^{-1}$ , et  $kT = 208 \text{ cm}^{-1}$  à la température ambiante.

Cette méthode donne des résultats précis, mais ne peut être utilisée que lorsque le niveau inférieur de la transition est le niveau fondamental. Cet inconvénient peut être contourné par l'utilisation de la méthode de Füchtbauer-Ladenburg. Pour l'étude des sections efficaces d'émission stimulée entre deux multiplets excités, il est nécessaire dépasser par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg.

▀ **La méthode de "Füchtbauer-Ladenburg" :**

Pour calculer la section efficace d'émission stimulée d'une transition donnée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg, il est nécessaire d'avoir connaissance du spectre de fluorescence  $I(\lambda)$  de l'ion TR dans la matrice, de l'indice de réfraction  $n$  de cette matrice, de la durée de vie du niveau émetteur  $\tau_{rad}$  et du rapport de branchement  $\beta$  de la transition concernée. La section efficace d'émission stimulée  $\sigma_{em}$  calculée, pour chaque transition, à partir de la relation suivante :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (I.25)$$

Cette méthode de calcul de la section efficace d'émission stimulée est pertinente lorsque le spectre d'émission n'est pas modifié. Cette méthode est donc complémentaire de la précédente puisqu'elle est valable essentiellement pour les transitions aboutissant sur des

niveaux faiblement peuplés, c'est-à-dire la partie des faibles énergies du spectre d'émission [289].

Expérimentalement le rapport de branchement d'une transition  $m \rightarrow i$  est donné par le rapport entre la surface sous la bande correspondant à cette transition dans le spectre de fluorescence quantique  $I(\lambda)$  et la surface de l'ensemble du spectre [290] :

$$\beta = \frac{\int_{bande\ m \rightarrow i} I(\lambda) d\lambda}{\int_{spectre} I(\lambda) d\lambda} \quad (I.26)$$

Trois programmes MATLAB ont été développés : l'un pour la théorie de Judd-Ofelt, le deux pour la méthode de réciprocité et l'autre pour la relation de Fuchtbauer-Ladenburg.

#### IV.7. Rendement quantique :

Le rendement quantique de luminescence, noté  $\eta$  est défini comme le rapport entre le nombre des photons émis correspondant à la longueur d'onde laser sur les ions à l'état excité de la transition laser. Ce rendement s'écrit :

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (I.27)$$

Où  $\tau_{exp}$ : La durée de vie de fluorescence du niveau émetteur, on la détermine expérimentalement en étudiant le déclin de luminescence à partir de ce niveau en fonction de temps.

$\tau_{rad}$ : La durée de vie théorique calculée à l'aide de la théorie de Judd Ofelt.

Plus le rendement quantique est élevé plus l'énergie thermique déposée sur le niveau laser est limitée favorise la bonne performance (baisse des radiations non radiatives).



## VI. Référence :

- [1] M. Sargolzahi, Thèse doctorat, Université Sherbrooke, 2005.
- [2] Chorfa Abdellah, Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, 2010.
- [3] S. Bouabdallah, Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2016.
- [4] William H. Dumbaugh and Josef C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol (75), (1992) 2315-2326.
- [5] D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain and J. Zavadil, *J. Non-Cryst. Solids*, (2001) 284-288.
- [6] T. Som and B. Karmakar, *Optical Materials*, Vol.31, (2009) 609-618.
- [7] M T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi and M. Poulain, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.64, (2003) 2307-2312.
- [8] J. J. Rothermel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 32 (5), (1949) 153-162.
- [9] X. Wu, J. P. Denis, G. Ozen, P. Goldner, M. Genotelle, F. Pellé, *Chem. Phys. Letters*, Vol 203, (1993) No 2-3.
- [10] X. Wu, J. P. Denis, G. Ozen, F. Pellé, *J. Luminescence*, 60-61 (1994) 212-215.
- [11] W. Xu, G. Chen, J. R. Peterson, *J. Sol. State. Chem.*, 115, (1995) 71-75.
- [12] X. Feng, C. Qi, F. lin, H. Hu, *J. Non. Cryst. Solids*, 256-257 (1999) 372-377.
- [13] Sunil Bhardwaj, Rajni Shukla, Sujata Sanghi, Ashish Agarwal, Inder Pal, *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, Vol.2, Issue.5, (2012) pp 3829-3834 ISSN: 2249-6645.
- [14] S. Rai, A.L. Fanai, *Journal of Luminescence* 170 (2016) 325-329.
- [15] Tirtha Som, Basudeb Karmakar, *Spectrochimica Acta Part A* 79 (2011) 1766-1782.
- [16] P. Němec, J. Jedelsky, M. Frumar, *Journal of Non-Crystalline Solids* 326 & 327 (2003) 325-329.
- [17] G. Boulon, *Les lasers et leurs applications scientifiques et medicates*.
- [18] Laurent Calvez, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2006.
- [19] J. P. Suchet, *Journal of Non-Crystalline solids* 6 (1971) 370-392 © North-Holland Publishing Co.
- [20] V. Vercamer, Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.
- [21] G. Tammann, Voss (Leipzig), (1933).
- [22] J. Zarzycki, Masson (Paris), (1982).
- [23] Julien Hiet, Thèse doctorat, Université D'Orléans, 2009.
- [24] Olivier Veron, Thèse doctorat, Université D'Orléans, 2010.
- [25] R. Haase, Berlin: Springer, 1956.
- [26] I. Tovena, Thèse doctorat, Université Montpellier II, 1995.
- [27] Aurélie Tournié, Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- [28] Isabella-Ioana Oprea, Thesis doctor, Universty Osnabrück, 2005.
- [29] C. Sombret, *Journal of Nuclear Materials* 82 (1979) 163-171, ©North-Holland Publishing Company.
- [30] S. Leparmentier, Thèse doctorat, Université Limoges, 2010.
- [31] C. Lasbrugna, Thèse doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [32] G. Papon, Thèse doctorat, Université Bordeaux1, 2012.
- [33] Omar Bentouila, Ferhat Rehouma, Kamel Eddine Aiadi et Marcel Poulain, *Annales des Sciences et Technologie* Vol. 5, N° 2, (2013).
- [34] Florent Olivier, Thèse doctorat, L'école Polytechnique, 2006.
- [35] M. Chligui, Thèse doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [36] H. Khedim, Thèse doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2008.
- [37] C. Cailleau, Thèse doctorat, l'Ecole polytechnique, 2008.
- [38] I. Savelii, Thèse doctorat, Université Bourgogne, 2012.

- [39] Sébastien Le Roux, Thèse doctorat, Université Montpellier II, 2008.
- [40] Xavier Orlhac, Thèse doctorat, Université Montpellier II, 1999.
- [41] Camille Coussa -Simon, Thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2008.
- [42] Eugenie Victoria Uhlmann, Thesis docdor, University of Arizona, 1995.
- [43] Elodie Xolin, Thèse doctorat, Université Lyon, 2005.
- [44] Benjamin Le Corre, Thèse doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [45] J. Barton, C. Guillemet, EDP Sciences, 2005.
- [46] Brito Ferreira, Thèse doctorat, Université Bordeaux I, 2002.
- [47] W.H. Zachariasen, 11 (1933) 120-123.
- [48] B.E. Warren, Journal of the American Ceramic Society, 24 (1941) 256-261.
- [49] O'donnell, Matthew David, PhD thesis, University of Nottingham, (2004).
- [50] M. A. Al Choueiry, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
- [51] M. Ch. Sow, Thèse doctorat, Université Jean Monnet De Saint-Etienne, 2013.
- [52] K. Nassau, D. L. Chadwick, J. Amer. Chem. Soc., 66 5 (1983) 3.
- [53] O. Mhibik, Thèse doctorat, Université Paris 11 - Orsay, 2011.
- [54] E. Barthel, Habilitation, Université Paris VI, 1980.
- [55] B. Tsobgny, J. J. Videau, J. Portier, B. Tanguy, et P. Hagenmuller, Journal of solid state chemistry 83, (1989) 170-177.
- [56] H. Aomi, B. Dubois, J. J. Videau et J. Portier, Journal of Fluorine Chemistry, 31 (1986) 395-403.
- [57] Bérandère Raguene, Thèse doctorat, Université Montpellier II, 2011.
- [58] J. Etchepare, Spectrochimica Acta, Vol. 26A, pp.2147 to 2164. Pergamon Press 1970. Printed in Northern Ireland.
- [59] L. Maetin-Samos Colomer, Thèse doctorat, Université Cergy-Pontoise, 2004.
- [60] Pierre Mezeix, Thèse doctorat, Université de Rennes 1, 2017.
- [61] Romain Mathieu, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, 2009.
- [62] V. Garino-Canina, J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press 1961. Vol. 20. Nos. 1/2, pp. 110-121.
- [63] Kanichi Kamiya, Toshinobu Yoko, Yoshitaka Itoh and Sumio Sakka, Journal of Non-Crystalline Solids 79 (1986) 285-294.
- [64] M. Fan, F. Mtiler and W. Wilsmann, Thermochemica Acta, 224 (1993) 19-32, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam
- [65] B. Dubois, Thèse doctorat, Université de Bordeaux I, 1984.
- [66] M. Imakoa, H. Hasegawa, Phys. Chem. Glasses, 21.
- [67] C. J. Prebende, J. Cottrant, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, Re Minérale, t 23 (1986) 231.
- [68] Y. Dimitriev, V. Dimitrov, E. Gatev, E. Kashchieva, H. Petkov, Journal of Non Gys Ldinc Solids 95 & 96 (1987) 937 - 944, North-Holland. Amsterdam.
- [69] Guillaume Guery, Thèse doctorat, Université Bordeaux 1, 2013.
- [70] V. Trnovcova, M. Kubliha, V. Labas, M. Kadlecikova, J. Pedlikova, J. Gregus, J. Slabeycius, Journal of optoelectronics and advanced materials Vol. 14, No.1-2, (2012), p. 77-83.
- [71] D. Yardımcı, M. Çelikbilek, A. E. Ersundu, S. Aydin, Materials Chemistry and Physics 137 (2013) 999-1006.
- [72] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, M. L. Baesso, A. C. Bento, F. C. G. Gandra, Journal of Non-Crystalline Solids 256 & 257 (1999) 337-342.
- [73] G. de Leede and H. de Waal, Journal of Non-Crystalline Solids 104 (1988) 45-51, North-Holland, Amsterdam.

- [74] Marc Matecki, Michel Poulain et Marcel Poulain, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 16, pp. 749-757, 1981. Printed in the USA.
- [75] G. Fonteneau, H. Slim, F. Lahaie et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 15, pp. 1425-1432, 1980. Printed in the USA, Copyright (c) 1980.
- [76] G. Fonteneau, F. Lahaie et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 15, pp. 1143-1147, 1980.
- [77] J. P. Malugani, G. Robert et R. Mercier, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 15, pp. 715-720, 1980. Printed in the USA, Copyright (c) 1980 Pergamon Press Ltd,
- [78] Gilles Fonteneau, Denis Trégoat et Jacques Lucas, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 20, pp. 1047-1051, 1985. Printed in the USA.
- [79] Denis Tregoaat, Gilles Fonteneau et Jacques Lucas, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 20, pp. 179-185, 1985. Printed in the USA. Copyright (c) 1985 Pergamon Press Ltd.
- [80] Michel Poulain, Marcel Poulain et Marc Matecki, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 17, pp. 661-669, 1982. Printed in the USA.
- [81] Marc Matecki, Michel Poulain, Marcel Poulain et Jacques Lucas, *Mat. Res. Bull.* Vol. 13, pp. 1039-1046, 1978. Pergamon Press, Inc. Printed in the United States.
- [82] J. Guery, G Courbion, C. Jacoboni, R De Pape, *Materials Chemistry* 7 (1982) 715-722.
- [83] B. Tanguy, J. Poprtier et P. Hagenmuller, *Journal of Fluorine Chemistry*, 25 (1984) 1-5.
- [84] M. Chalal, T. Djouama, R. Ragheb1, Y. Benmadani, A. Kermaoui, *Verres, Céramiques & Composites*, Vol. 3, N°1 (2014), 8-16.
- [85] Emeline Baudet, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2015.
- [86] Jean-François Viens, Thèse doctorat, Université Laval Canada, 1997.
- [87] A. Bouaza, A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 22, pp. 973-984, 1987. Printed in the USA.
- [88] D. Hemeda et G. Tilloca, *Journal of solid state chemistry* 74, (1988) 209-227.
- [89] Par Suzanne Barnier, Micheline Guittard et Jean Flahaut, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 15, pp. 689-705, 1980. Printed in the USA.
- [90] Jean-Baptiste Vaney, Thèse doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [91] Jean-Philippe Bérubé, Thèse doctorat, Université Laval Canada, 2014.
- [92] S. Khatir, Thèse doctorat, Université Lille, 1992.
- [93] Rémi Boidin, Thèse doctorat, Université du Littoral Côte d'opale, 2013.
- [94] Kh. Hajlaoui, Thèse doctorat, Université Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [95] Glenn Orveillon, Thèse doctorat, Université Bordeaux I, 2008.
- [96] F. Saidi, Thèse doctorat, Université Tlemcen.
- [97] M. Aljerf, Thèse doctorat, Université Grenoble Alpes, 2011.
- [98] Mokhtari Lyamine, Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2016.
- [99] Guo, Y, Tian, Y.; Zhang, L.; Hu, L.; Zhang, J. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377, (2013)119-123.
- [100] Y. Benmadani, A. Kermaoui, M. Chalal, W. Khemici, A. Kellou, F. Pelle, *Optical Materials* 35(2013) 2234-2240.
- [101] R. Reisfeld and Y. Eckstein, *Solid State Communications*, Vol. 13, (1973) PP. 741-744, Pergamon Press. Printed in Great Britain.
- [102] J. Zavadil, Z. G. Ivanova, P. Kostka, M. Hamzaoui, M. T. Soltani, *Journal of Alloys and Compounds* 611 (2014) 111-116.
- [103] B. Jeansannetas, S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Merle-Méjean, B. Frit, V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, M. O. Martin, B. Bousquet, L. Canioni, S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Sarger, *Journal of Solid State Chemistry*, 146, (1999) 329-335.
- [104] S. L. Meena and Beena Bhatia, *Journal of Pure Applied and Industrial Physics*, Vol.6(6), (2016) 89-96, (An International Research Journal).

- [105] J. P. Vigouroux, G. Calvarin, et E. Husson, *Journal of solid state chemistry* 45, (1982) 343-352.
- [106] P Petkova, A Ghamri, P Vasilev, I Ismailov and M T Soltani, *Phys. Scr.* T162 (2014) 014028 (4pp).
- [107] P. J. Miller, C. A. Cody, *J. Spectrochimica Acta*, 38A, 555 (1982).
- [108] P. Petkova, K. Boubaker, P. Vasilev, M. Mustafa, A. Yumak, H. Touihri, and M. T. Soltani, *AIP Conference Proceedings* 1727, 020017 (2016).
- [109] P. Petkova, M.T. Soltani, S. Petkov and V. Nedkov, Vol. 121 (2012) *Acta physica polonica a* No. 1.
- [110] K. Ouannes, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2015.
- [111] M. Çelikbilek Ersundu, A.E. Ersundu, M.T. Soltani, M. Baazouzi, *Ceramics International* (2016) 1-7.
- [112] Robin George Orman, Thesis, University of Warwick, 2005.
- [113] M. Hamzaoui, S. Azri, M. T. Soltani, R. Lebullenger and M. Poulain, *Physica Scripta* November 2013.
- [114] M. Nouadji, A. Attaf, R.El Abdi, M. Poulain, *Journal of Alloys and Compounds* 511 (2012) 209-214.
- [115] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, Vol. 11, No. 1, (2009), p. 34-40.
- [116] M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, *Acta Phys.* Vol. 123 (2013) 227-229.
- [117] M. Iezid, M. Legouera, F. Goumeidane, M. Poulain, V. Nazabal, R. Lebullenger, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2984-2988.
- [118] F. Goumeidane, M. Legouera, M. Iezid, M. Poulain, V. Nazabal, R. Lebullenger, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 3572-3577.
- [119] G. Little Flower, G. Sahaya Baskaran, N. Krishna Mohan, N. Veeraiah, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 211-216.
- [120] V.A. Burmistrov, Dmitry Zakharyevich, *Inorganic Materials*, 39 (2003) 68-71.
- [121] R. Vijay, L. Pavić, A. Šantić, A. Moguš-Milanković, P. Ramesh Babu, D. Krishna Rao, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 107 (2017) 108-117.
- [122] Douglas Faza Franco, Hssen Fares, Antônio Eduardo de Souza, Silvia Helena Santagneli, Marcelo Nalin, *Eclética Química Journal*, 42, 2017.
- [123] Marcelo Nalin, Marcel Poulain, Michel Poulain, Sidney J. L. Ribeiro, Younes Messaddeq, *Journal of Non-Crystalline Solids* 284 (2001) 110-116.
- [124] S. Lahlil, Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008.
- [125] Emmanuel Roy, Thèse doctorat, Université Marne-La-Vallée, 2002.
- [126] R. E. Youngman, S. Sen, L. K. Cornelius, A. I. G. Ellison, *Phys. Chem. Glasses* 44.
- [127] W. H. Zachariasen, *Journal American Ceramic. Society*, Vol. 54 (10), (1932) 3841-3851.
- [128] Gaochao Fan, Zaiyin Huang, Chunfang Chai, Dankui Liao, *Materials Letters* 65 (2011) 1141-1144.
- [129] Hyoun Woo Kim ,Hyo Sung Kim, Han Gil Na, Ju Chan Yang, Mesfin Abayneh Kebede, Chongmu Lee, *Ceramics International* 37 (2011) 593-598.
- [130] Lazhar Bouhdjer, Thèse doctorat, Université Constantine 1, 2013.
- [131] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, John Wiley Sons, 1999.
- [132] N. Tigau, V. Ciupina, G. Prodan, G. I. Rusu, C. Gheorghies, E. Vasile, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 6, No. 2, (2004), p. 449-457
- [133] C. Svensson, *Acta Crystallogr.* (1975). B 31, 2016-2018.
- [134] C. Svensson, *Acta Crystallogr.* (1974). B 30 458-461.

- [135] G. Thornton, *Acta Crystallogr.* (1977). B 33 1271-1273.
- [136] R. G. Orman, D. Holland, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2587-2596.
- [137] J. C. Sabaded, P. Armand, D. Cachau-herrailat, P. Baldeck, O. Doctot, A. Ibanez, E. Phillipot, *Journal of Solid State Chemistry* 132 (1997) 411.
- [138] E. Kordes, *Z. Phys. Chem.*, B 43 .173-190 (1939).
- [139] Clement Sanchez, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 31 (1992) 3, 191-199.
- [140] Zbigniew Dendzik, Dariusz Chrobak and Roman Nowak, *Task Quarterly* 13 No 1-2, 93-98.
- [141] N. Bondarenko, O. Eriksson, and N. V. Skorodumova, *Physical review B* 92, 165119 (2015).
- [142] Mollie R. Waller, Troy K. Townsend, Jing Zhao, Erwin M. Sabio, Rachel L. Chamousis, Nigel D. Browning, and Frank E. Osterloh, *Chem. Mater.* 2012, 24, 698-704 © 2012.
- [143] S. Ferrer and G. S. Somorjai, *J. Appl. Phys.*, 1981 vol. 52 n° 7, p.4792-4.
- [144] Simachev-V-Yu, Novoselov-S-S, Svetlichnyj-V-A, Gavrilov-A-F, Gorokhov-M-V, Semenov-V-I, Ryzhikov -V-A, Demchuk-V-V, *Thermal-Engineering.* 1988, vol.35, no. 3 ; p.171-5.
- [145] Eichwald-O; Yousfi -M; Hennad-A; Benabdessadok-MD, *Journal-of-Applied-Physics.*, 1997, vol.82, no.10; p.4781-4794.
- [146] Zoltan Pinter, Thèse doctorat, Université Lyon, 2002.
- [147] E. Cazzanelli, G. Mariotto, C. Vinegoni, A. Kuzmin and J. Purans, *Ionics* 5 (1999) 335-344.
- [148] Patrick M. Woodward, Thesis doctorat, Oregon State University, 1996.
- [149] Shuguo Ma, Thèse doctorat, Université Maine, 2003.
- [150] Thomas Reeswinkel, Thèse doctorat, Université, 2012.
- [151] Hafsia Belatel, Thèse doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2005.
- [152] Issam Koutiri, Thèse doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [153] R. G. Gossink and J. M. Stevels, *Journal of non crystalline solids* 5 (1971) 217-236.
- [154] Danilo Manzani, Thèse doctorat, Université Estadual Paulista, 2011.
- [155] E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, A. Kuzmin, J. Purans, *Solid State Ionics* 123 (1999) 67-74.
- [156] S. Tanisaki, *J. Phys. Soc. Japan*, 15 (1960) 566.
- [157] R. Diehl, G. Brandt, E. K. H. Salje, *Acta. Crystall*, B 34 (1978) 1105.
- [158] P. W. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Solids*, 56 (1995) 1305.
- [159] E. K. H. Salje, *Ferroelectrics*, 12 (1976) 215.
- [160] B. O. Loopstra, P. Boldrini, *Acta. Crystall*, B 21 (1966) 158.
- [161] B. O. Loopstra, H. M. Rietveld, *Acta. Crystall*, B 25 (1969) 1420.
- [162] B. Salje, *Acta. Crystall*, B 33 (1975) 574.
- [163] K. L. Kehl, R. G. Hay, D. Wahl, *J. Appl. Phys.*, 23 (1952) 212.
- [164] W. A. Weyl, *J. Soc. Glass. Tech.*, 28, 158-266 (1944).
- [165] Shuhao Wang, Yun Huang, *Chemical Engineering Science* 152 (2016)436-442.
- [166] Mohamed Zahir, Roger Olazcuaga et Paul Hagenmuller et Francis Cruège et Michel Couzi, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 17, pp. 217-222, 1982. Printed in the USA.
- [167] Séka Simplicie Kouassi, Thèse doctorat, Université Limoges, 2011.
- [168] Sabine Portal, Thèse doctorat, Université Montpellier II, 2001.
- [169] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde\\_de\\_sodium\\_et\\_lithium-oxide](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_sodium_et_lithium-oxide).
- [170] Valia Fascio, Thèse doctorat, Ingénieur de l'Ecole Centrale de Nantes, France, 2003.
- [171] M. A. Esnault, J. Lucas et F. Babonneau, *J. Livage, Mat. Res. Bull.*, Vol. 21, pp. 201-208, 1986. Printed in the USA.

- [172] Mohamed Zahir et Roger Olazcuaga, René Berger et Geneviève Vignaud, I, Phys. Chem. Solids Vol. 44, No. 8, pp 755-757, 1983, Printed in Great Britain. Pergamon Press Ltd.
- [173] M. T. Soltani, Thèse doctorat, Université Biskra, 2005.
- [174] P. Nageswara Rao, B.V. Raghavaiah, D. Krishna Rao, N. Veeraiah, Materials Chemistry and Physics 91 (2005) 381-390.
- [175] B.V. Raghavaiah, D. Krishna Rao, N. Veeraiah, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 284 (2004) 363-368.
- [176] G. Feuillade, J. Bouet et B. Chenaux, *Elstmchhica Acta*, Vol. 15, (1970) 1527-1542.
- [177] Koster, Werner, Braumann, Franz. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 42. 269-271. (1951).
- [178] King, W. Burnham, Kelly, D. George. *J. Am. Cer. Soc.* (1958).
- [179] A. A Bahgat, M. M El-Samanoudy, A. I Sabry, *Journal of physics and chemistry of solids*, Vol 60, (1999) 1921-1931.
- [180] Ali Erçin Ersundu, Miray Çelikbilek and Süheyla Aydın, *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology* (A. Méndez-Vilas, Ed.), © 2012.
- [181] M. Çelikbilek, A. E. Ersundu, N. Solak, S. Aydin, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5646-5654.
- [182] Chantal Bonnot-Courtois, Thèse doctorat, Université Paris -Sud centre d'orsay ,1981.
- [183] Mathieu Devautour, Thèse doctorat, Université Limoges, 2009.
- [184] Damien Bregiroux, Thèse doctorat, Université Limoges, 2005.
- [185] Hélène Tregouët, Thèse doctorat, Université Pierre et marie curie, 2015.
- [186] Simon Joly, Thèse doctorat, Université National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [187] Séverine Lechevallier, Thèse doctorat, Université Toulouse, 2010.
- [188] Jessica Bonhoure, Thèse doctorat, Université Nancy, 2007.
- [189] Blandine Tortech, Thèse doctorat, Université Jean Monnet de Saint- Etienne, 2008.
- [190] A. Al-Kattan, Thèse doctorat, Université Toulouse, 2010.
- [191] S. Khlari, Thèse doctorat, Université Baji Mokhtar-Annaba, 2006.
- [192] Gheorghe Cristina Petruta, Thèse doctorat, Universite Bucureste, 2008.
- [193] Guillaume Canat, Thèse doctorat, Université Paris, 2006.
- [194] Guillaume Gorju, Thèse doctorat, Université Paris-XI, 2007.
- [195] H. Bouchouicha, Thèse doctorat, Université de Lyon, 2016.
- [196] O.J. Sovers, M. Ogawa and T. Yoshioka, *Journal of Luminescence* 18/19 (1979) 336-340 © North-Holland Publishing Company.
- [197] Yaroslav Romanyuk, Thèse doctorat, University Lutsk Ukraine, 2006.
- [198] Jennifer Weimmerskirch-Aubatin, Thèse doctorat, Université Lorraine, 2014.
- [199] Aurélie Denoyer, Thèse doctorat, Université Sherbrooke, 2007.
- [200] Antoine Le Rouge, Thèse doctorat, Université Lille 1, 2013.
- [201] Yoann Jestin, Thèse doctorat, Université Maine, 2002.
- [202] B.R. Judd, *Physical Review*, 127 (1962) 750-761.
- [203] G.S. Ofelt, *The Journal of Chemical Physics*, 37 (1962) 511-520.
- [204] B.M. Walsh, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, ed. B. Di Bartolo and O. Forte (Springer, Netherlands, 2006) 403-433.
- [205] D. T. Schaafsma, L. B. Shaw, B. Cole, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, *IEEE Photonics Technology Letters*, 10 (11) :1548, 1998.
- [206] Pierre Jenouvrier, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2003.
- [207] M. Dejneka et B. Samson, *MRS Bul.* 24, 39 (1999).
- [208] Iustyna Vasilchenko, Thesis Dottorato, Università Degli Studi Di Trento, 2015-2016.
- [209] W. Xiao, Thesis doctor of philosophy, Hong Kong Polytechnic University, 2014.

- [210] Fabian Reichert, Thesis doctor, University Hamburg, 2013.
- [211] M. R. N. Soares, C. Nico, J. Rodrigues, M. Peres, M. J. Soares, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, T. Monteiro, *Optical Materials* 34 (2011) 27-29.
- [212] L. Guerbous, M. Seraiche, O. Krachni, *Journal of Luminescence* 134 (2013) 165-173.
- [213] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Applied Optics*, 2(7) (1963) 675-686.
- [214] Deepa Ananthanarayanan Vasumathy, Priya Murugasen, Suresh Sagadevan, *Materials Research* © 2016.
- [215] Weijie Guo, Yanfu Lin, Xinghong Gong, Yujin Chen, Zundu Luo, Yidong Huang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 8-15.
- [216] F. Brunet, Thèse doctorat, Université Laval, 2000.
- [217] V. Naresh, B. S. Ham, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 321-330.
- [218] Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takahashi, E. Snitzer, G.H. Sigel, *Opt. Lett.* Vol.16, Issue 22 (1991) 1747-1749.
- [219] Bo Zhou, Lili Tao, Yuen H. Tsang, Wei Jin and Edwin Yue-Bun Pun, *Optical Society of America*, 20 (2012) 12205-12211.
- [220] B. Zhou, E. Y. B. Pun, *Opt. Lett.* 36 (2011) 2958-2960.
- [221] Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Park, J. Heo, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1249.
- [222] Xiaozhe Han, Lifan Shen, Edwin Yue Bun Pun, Tiecheng Ma, Hai Lin, *Optical Materials* 36 (2014) 1203-1208.
- [223] A. Herrera, N. M. Balzaretta, *Journal of Luminescence* 181 (2017)147-152.
- [224] B. Viallet, Thèse doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2004.
- [225] E. Lupan, V. Ciornea, M. Iovu, *Chalcogenide Letters* Vol. 6, No. 10, (2009) 563-568.
- [226] A. Hideur, Thèse doctorat, Université Rouen, 2001.
- [227] L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer, A. Meijerink, *Journal of Luminescence* 91 (2000) 177-193.
- [228] A. Laouamri-Cheddadi, Thèse doctorat, Université Badji - Mokhtar - Annaba, 2014.
- [229] Ramatou Bello Doua, Thèse doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.
- [230] Geoffroy Granger, Thèse doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [231] K. E. Aiadi et O. Bentouila, *Annales de la Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur* Vol. 1 N°2/2007.
- [232] Dhiraj K. Sardar, John B. Gruber, Bahram Zandi, J. Andrew Hutchinson, and C. Ward Trussell, *Journal of applied physics*, Volume 93, Number 4, 2003.
- [233] V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, C. Gheorghe, S. Hau, *Romanian Reports in Physics*, Vol. 62, No. 3, (2010) 429-443.
- [234] Emmanuel Le Boulbar, Thèse doctorat, Université d'Orleans, 2010.
- [235] D. Serrano, A. Braud, J. L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, R. Moncorgé, *Opt. Mater.* (2010).
- [236] Y. Ohishi, T. Kanamori, J. Temmyo, M. Wada, M. Yamada, M. Shimizu, K. Yoshino, H. Hanafusa, M. Horiguchi, and S. Takahashi, *Electron. Lett.* 27(22), 1995-1996 (1991).
- [237] Bertrand Charlet, Thèse doctorat, Université Grenoble, 2011.
- [238] Herve Haquin, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2003.
- [239] Faiza Bendjedaa, Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.
- [240] R. Cases and M. A. Chamarro, *Journal of Solid State Chemistry* 90, 313-319 (1991).
- [241] Kenneth Michael Dinndorf, Thesis doctor, Massachusetts Institute, 1993.
- [242] L. A. Riseberg, H. W. Moos, *Physical Review*, 174 (2), (1968) p. 429.
- [243] M. J. Weber, *Physical Review B*, 8 (1), (1973) p. 54.
- [244] V. Nazabal, S. Todoroki, A. Nukui, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, S. Inoue, C. Rivero, T. Cardinal, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325 (1-3), 2003, p. 85.

- [245] J. M. F. van Dijk, M. F. H. Schuurmans, *The Journal of Chemical Physics*, 78 (9), 1983, p. 5317.
- [246] D. Dorosz, J. Zmojda, M. Kochanowicz and J. Dorosz, Vol. 118 (2010) *ACTA Physica Polonica A* No. 6.
- [247] D. Serrano, A. Braud, J. L. Doualan, W. Bolanos, R. Moncorge, and P. Camy, *Physical Review B* 88, 205144 (2013).
- [248] Marta Quintanilla Morales, *Memoria Doctora*, Universidad Autonoma de Madrid, 2010.
- [249] Sylvain Bordais, *Thèse doctorat*, Université Rennes 1, 2002.
- [250] Laura Agazzi, *Thesis doctor*, University of Twente, 2012.
- [251] François Auzel, *Chem. Rev.* 2004, 104, 139-173.
- [252] Andrée-Anne Trudel, *Thèse doctorat*, Université Laval, 2015.
- [253] Ying Tian, Yao Fu, Mingming Xing, and Xixian Luo, Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2015, Article ID 573253, 7 pages.
- [254] Rosa Martín Rodríguez, *Tesis Doctoral*, Universidad de cantabria, 2010.
- [255] N. Bloembergen, *Physical Review Letters*, 2 (3), 1959, p. 84.
- [256] F. Auzel, *Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences Série B*, 262 (15), 1966, p. 1016.
- [257] Guillaume Androz, *Thèse doctorat*, Université Laval, 2010.
- [258] Melinda Olivier, *Thèse doctorat*, Université Rennes 1, 2012.
- [259] R. G. Smart, D. C. Hanna, A. C. Tropper, S. T. Davey, S. F. Carter and D. Szebesta, *Electronics Letters* 27 (1991), p. 1307-1309.
- [260] K. J. Kim, A. Jouini, A. Yoshikawa, R. Simura, G. Boulon, T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* 299. 2007, 171-177.
- [261] A. Saissy, E. Maurice, G. Monnom, D. Ostrowsky, *Journal de Physique III*, EDP Sciences, 1996, 6 (2), pp.323-330.
- [262] E. Osiac, E. Heumann, G. Huber, S. Kuck, E. Sani, A. Toncelli and M. Tonelli, *Applied Physics Letters* 82 (2003), p. 3832.
- [263] Viet Giang Truong, *Thèse doctorat*, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2004.
- [264] B. Henderson, G. F. Imbush, Oxford University Press, 1989.
- [265] P. Le Boulanger, *Thèse*, Université de Caen, 1998.
- [266] B. T. Huy, Min-Ho Seo, Jae-Min Lim and Yong-Ill Lee, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol.59, No.5, (2011), pp.3300-3307.
- [267] Mohamed Amine Hassairi, *Thèse doctorat*, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015.
- [268] O. Bentouila, *Thèse doctorat*, Université Ouargla, 2017.
- [269] S. V. J. Lakshma and S. Buddhudu, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transferr* Vol. 24, pp. 251-257 © Pergamon Press Ltd. 1980. Printed in Great Britain.
- [270] R. Peacock, E. Nieboer, C. Jorgensen, R. Peacock and R. Reisfeld, Springer Berlin / Heidelberg (1975).
- [271] Ł. Sójka, Z. Tang, H. Zhu, E. Bereś-Pawlik, D. Furniss, A. B. Seddon, T. M. Benson and S. Sujecki, Vol. 2, No. 11 © 2012 Optical Society of America.
- [272] Nielson. C. W, Koster. G. F, The M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.
- [273] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, *The Journal of Chemical Physics*, 42 (1965) 3797-3806.
- [274] M. J. Weber, *Physical Review* 157 (1967), p. 262.
- [275] A. A. Kaminskii, Springer Verlag, Berlin (1990).
- [276] M. J. Weber, *The Journal of Chemical Physics* 48 (1968), p. 4774.
- [277] S. Chaussedent, *Habilitation à Diriger des Recherches*, Université d'Angers, 2011.
- [278] Guonian Wang, Junjie Zhang, Shixun Dai, Jianhu Yang, Zhonghong Jiang, *Physics Letters A* 341 (2005) 285-290.



- [279] Pierre Paul Proulx, These doctorat, Universite Montreal Québec Canada, 1992.
- [280] Raja J. Amjad, M. R. Dousti, M. R. Sahar, Current Applied Physics 15 (2015) 1-7.
- [281] S. Ganesamoorthy, Indranil Bhaumik, R. Bhatt, A. Saxena, A. K. Karnal, P. K. Gupta, Materials Research Bulletin 48 (2013) 1132-1136.
- [282] P. Goldner and F. Auzel, Proceedings of the 2nd Winter Workshop S&SRES'96, Polanica Zdroj 1996, Vol.90 (1996).
- [283] Chunfeng Lu, Haitao Guo, Yantao Xu, Chaoqi Hou, Min Lu, Xin He, Pengfei Wang, Weinan Li, Bo Peng, Materials Research Bulletin 60 (2014) 391-396.
- [284] Markus P. Hehlen, Mikhail G. Brik, Karl W. Kramer, Journal of Luminescence 136 (2013) 221-239.
- [285] D. E. McCumber, Physical review, vol. 4, no. 2A, p. A299, 1964.
- [286] Virginie Moizan, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2008.
- [287] R. Moncorgé, © EDP Sciences, 2003. <http://dx.doi.org/10.1051/bib-sfo:2002813>.
- [288] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, and W. F. Krupke, IEEE J. Quant. Elec. 28, (1992) 2619-2629.
- [289] Marie Chavoutier, Thèse doctorat, Université Bordeaux 1, 2010.
- [290] Michel J. F. Digonnet, editor, Marcel Dekker, Inc., 1993.

# Chapitre II

## Élaboration et techniques expérimentales de caractérisation des échantillons

### I. Introduction :

L'objectif de ce travail est d'élaborer des matrices vitreuses à base d'oxyde d'antimoine, nous avons choisi pour cela d'y associer des oxydes modificateurs tels que l'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ou lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) et des oxydes intermédiaires tels que l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  ou un modificateur sur le réseau de verre et dopés par des ions  $\text{Pr}^{3+}$  et co-dope  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans les systèmes ternaires suivants :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$  (SLWPr),  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$  (SNWPr) et  $59.5\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}20\text{WO}_3\text{-}0.5\text{PrF}_3\text{-}x\text{Yb}_2\text{O}_3$  (SN2W2Pr0.5Ybx). Nous allons présenter dans ce chapitre la description l'étape d'élaborer de verre et de différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les systèmes vitreux. Dans une première partie nous détaillerons les techniques utilisées pour l'étude des propriétés :

- Structurales : DRX, la spectroscopie infrarouge (FTIR) ainsi que la spectroscopie Raman pour des informations sur la structure locale interne du matériau notamment les impuretés.
- Thermique : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour stables thermiquement.
- Mécanique : la densité
- Optique : le gap optique des verres étudiés a été déterminé par l'absorption dans le domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet-visible pour calcul l'indice de réfraction. La spectroscopie UV-Vis au proche infrarouge d'absorption pour le calcul du paramètre Judd-Ofelt par programme MATLAB, transmission UV-visible et infrarouge, la photoluminescence (PL) et de déclin de la fluorescence.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux l'outil de calcul est la simulation numérique en utilisant le logiciel connu sous le nom de MATLAB et les résultats dans le chapitre (IV).

### II. Matrice hôte et dopant :

Le choix a été porté sur trois séries des verres suivant :  $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3$  (SL1W1),  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}x\text{WO}_3$  (SN1Wx) et  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O-}20\text{WO}_3$  (SN2W2) a été

déjà élaborés par notre groupe [1]. En effet, ajouté l'oxyde de tungsten, pourra servir à améliorer les propriétés radiatives de praséodyme et co-dope praséodyme-ytterbium dans ce verre. Les ions de terres rares (TR) ont été choisis comme des centres activateurs dans les matrices hôtes grâce à leurs multiples émissions importantes, et sont des composantes essentielles de l'optique d'aujourd'hui et l'optoélectronique.  $\text{Pr}^{3+}$  diffère de la famille des terres rares car lorsqu'il est pompé vers les multiplets étroitement groupés  $^3\text{P}_J$  ( $J = 0, 1, 2$ ), l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  possède des raies spectrales d'émission riches dans les régions rouge, orange, verte et bleue [2]. De plus, les niveaux d'énergie des ions  $\text{Pr}^{3+}$  démontrent plusieurs états méta-stables et de nombreux chercheurs se concentrent sur les transitions laser  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (bleu) et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (orange) qui offrent une émission dans le domaine visible [3] et une émission proche infrarouge à  $1.481 \mu\text{m}$  pour l'amplification optique [4], couvrant simultanément les bandes E, S, C et L.

### III. Etude expérimentale :

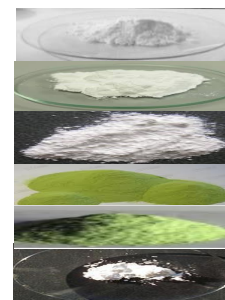
#### III.1. Elaboration des verres:

Les paramètres importants doivent être pris en considération avant de passer à l'étape de l'élaboration d'un verre: le type de verre que nous souhaitons obtenir, le choix des produits de départ et leur pureté, le creuset approprié. Soumis aux conditions nécessaires à la fabrication.

##### III.1.1. Protocole de fabrication des échantillons massifs :

Pour améliorer les propriétés optiques des systèmes ternaire  $80\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{WO}_3$  (SL1W1),  $(90-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}x\text{WO}_3$  (SN1Wx) et  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{WO}_3$  (SN2W2) étudié par Soltani et al [1], il est nécessaire d'utiliser des oxyde plus pur. Tous les échantillons de cette étude ont été synthétisés, selon le protocole suivant : les produits et les températures de fusion utilisés pour la synthèse des verres sont :

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (99+% ACROSORGANICS)	:	656°C	→
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (99.8 min Prolabo brand)	:	853°C	→
$\text{Li}_2\text{O}$ (ALFA AESAR)	:	723°C	→
$\text{WO}_3$ (99+% ACROS ORGANICS)	:	1473°C	→
$\text{PrF}_3$ (99.9%)	:	1395°C	→
$\text{Yb}_2\text{O}_3$ (Acros, 99.99%)	:	2355°C	→



Après choix de la composition, nous avons calculé des masses de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  et  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  par relation suivant :

$$m_x = x_x \times \frac{m_{\text{verre}}}{M_{\text{verre}}} \times M_x \quad (\text{II.1})$$

Où  $x_x$  : Le coefficient stœchiométrique,  $M_x$  : La masse mol d'une matière première,  $m_{\text{verre}}$  : la masse du verre,  $M_{\text{verre}}$  : Le poids moléculaire du verre et le poids moléculaire des matières premières.

Exemple : 79.75Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>O-10WO<sub>3</sub>-0.25PrF<sub>3</sub>

$M_{Sb_2O_3}=291.42$  g/mol,  $M_{Na_2CO_3}=105.97$  g/mol,  $M_{WO_3}=231.85$  g/mol,  $M_{PrF_3}=197.90$  g/mol,  $m_{verre}=5$  g

$$m_{Sb_2O_3} = x_{Sb_2O_3} \times \frac{m_{verre}}{M_{verre}} \times M_{Sb_2O_3} \quad (II.2)$$

$M_{verre} = (x_{Sb_2O_3} \times M_{Sb_2O_3}) + (x_{Na_2CO_3} \times M_{Na_2CO_3}) + (x_{WO_3} \times M_{WO_3}) + (x_{PrF_3} \times M_{PrF_3})$

$M_{verre} = (0.7975 \times 291.42) + (0.1 \times 105.97) + (0.1 \times 231.85) + (0.0025 \times 197.90) = 266.684$  g/mol

$m_{Sb_2O_3}=4.3574$  g, même manière donc  $m_{Na_2O} = 0.1987$  g,  $m_{WO_3} = 0.4347$  g et  $m_{PrF_3} = 0.0093$  g.

Les compositions choisies et mélangés en proportion stoechiométrique et placés dans des creusets en silice fondue. Le mode d'opérations au cours desquelles le mélange est fondu, puis mis en forme comprend trois étapes :

- **Fusion:** La synthèse se fait sur un bec bunsen, pendant 5 jusqu'à 10 minutes en voisinant une température à environ de 900 °C au maximum selon la hauteur à laquelle le creuset se trouve par rapport à la flamme du bec.
- **L'homogénéisation et l'affinage:** Le verre fondu n'est pas homogène et de plus il contient de nombreuses bulles de gaz piégées (causées certainement par le dégagement du CO<sub>2</sub>), en raison de la décomposition du carbonate de sodium ou du carbonate de lithium. Pour les éliminer, on procède à l'affinage qui consiste à maintenir le mélange fondu le temps nécessaire avec une agitation mécanique qui favorise l'homogénéisation et le dégazage.
- **La coulée :** Le fondu est coulé sur une plaque de laiton préalablement chauffée au dessous de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>-10) °C pour éviter un choc thermique trop brutal.

La figure (II.1) représente les étapes successives pour obtenir le verre à la base Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les verres obtenus sont ensuite recuits à une température (T<sub>g</sub>-10) °C pendant 3 heures de maintien, suivis d'un refroidissement très lent jusqu'à température ambiante pendant des heures, pour éliminer les contraintes internes d'origine thermique ou mécanique créées lors de la trempe. Cette étape de recuit est une opération extrêmement importante, car elle permet de supprimer les contraintes résiduelles, un milieu privilégié à la corrosion. Le polissage des verres massifs après le recuit est nécessaire pour donner la forme des faces parallèles et l'épaisseur convenables pour les mesures optiques et physiques. On utilise un solvant non aqueux comme lubrifiant pour éliminer les résidus de polissage sans attaquer le verre. Les disques des verres obtenus sont de couleur jaunâtre, transparent et exempt bulles. Le profil du traitement thermique pour la synthèse du verre à base Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présente sur la figure (II.2). Le verre synthétisé est amorphe et homogène (vérifier par la DRX et le MEB).

Enfin, ces échantillons de verre sont préparés sous deux formes : poudres verre broyé pour les mesures des différentes techniques structurales, thermiques et les verres de forme cylindriques pour les mesures optique, mécanique (densité) et de luminescence.

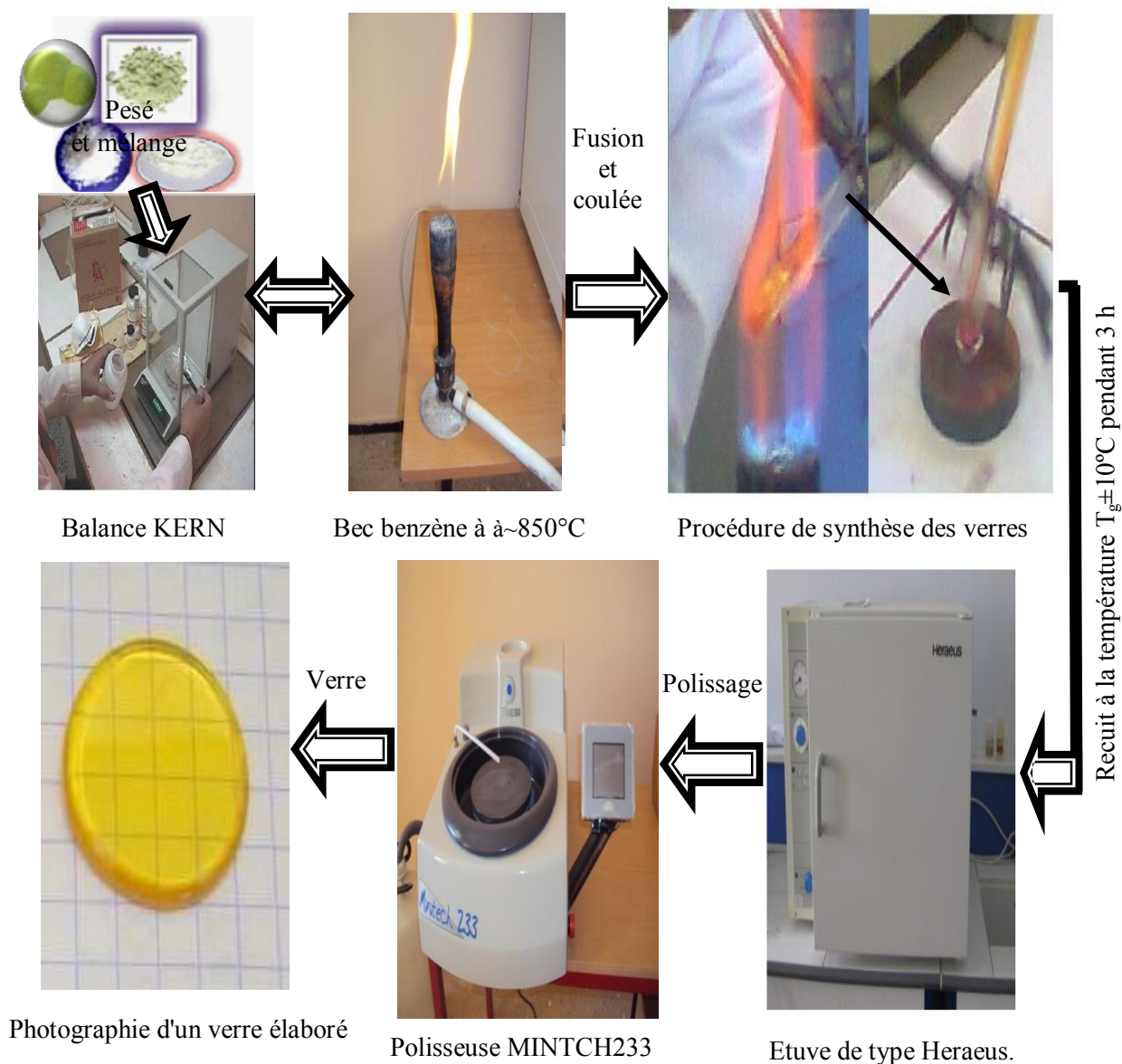


Figure (II.1) : Protocole d'élaboration des verres de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

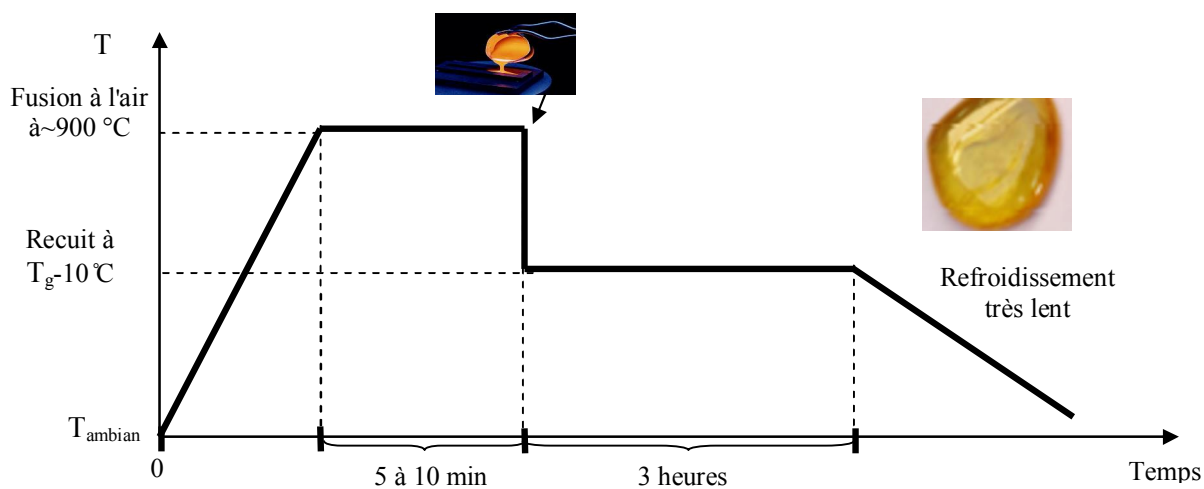


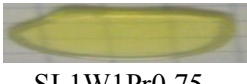




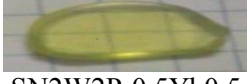
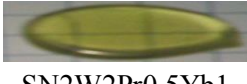


Figure (II.2) : Profil thermique adopté pour l'élaboration des verres à base  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Le tableau (II.1) ci-dessous rassemble les compositions molaires, les codes et l'épaisseur des échantillons étudiés tout au long de notre travail.

Nom	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	Li <sub>2</sub> O (mol%)	Na <sub>2</sub> O (mol%)	WO <sub>3</sub> (mol%)	Pr <sup>3+</sup> (mol%)	Yb <sup>3+</sup> (mol%)	Aspect	Épaisseur (mm)
SL1W1Pr <sub>x</sub> (x= 0.25, 0.5, 0.75, 1 mol.%)	79.75	10	-	10	0.25	-	 SL1W1Pr0.25	2.67
	79.5	10	-	10	0.5	-	 SL1W1Pr0.5	2.45
	79.25	10	-	10	0.75	-	 SL1W1Pr0.75	2.41
	79	10	-	10	1	-	 SL1W1Pr1	2.60
SN1W <sub>x</sub> Pr0.25 (x= 1, 2, 3)	79.75	-	10	10	0.25	-	 SN1W1Pr0.25	2.60
	69.75	-	10	20	0.25	-	 SN1W2Pr0.25	2.69
	59.75	-	10	30	0.25	-	 SN1W3Pr0.25	2.25
SN2W2Pr0.5Yb <sub>x</sub> (x= 0.5, 1 mol.%)	59	-	20	20	0.5	0.5	 SN2W2Pr0.5Yb0.5	2.82
	58.5	-	20	20	0.5	1	 SN2W2Pr0.5Yb1	2.80

**Tableau (II.1) :** Compositions des échantillons analysées.

### III.2. Méthodes de caractérisation des verres :

De nos jours, le verre est présent partout dans notre quotidien, des fenêtres des habitations aux écrans tactiles des téléphones portables, en passant par les fibres optiques des réseaux de télécommunications, le verre des ampoules de nos lampes et les lentilles de microscope des chercheurs. Tout ceci est bien évidemment le résultat de l'exploitation des innombrables propriétés de cette matière synthétique, générant des applications en constante évolution. Par exemple, celle-ci est capitale dans le cas des fibres optiques, lors de leur positionnement, mais aussi au regard du vieillissement du matériau. Le lecteur peut cependant se référer à l'ouvrage en référence [5] pour plus de détails.

Les caractéristiques d'un verre dépendent de sa composition, nous pouvons parler de trois caractéristiques principales pour un verre : caractéristiques structurale, thermique et optique. Quelques méthodes de caractérisation des verres (voir la figure (II.3)).

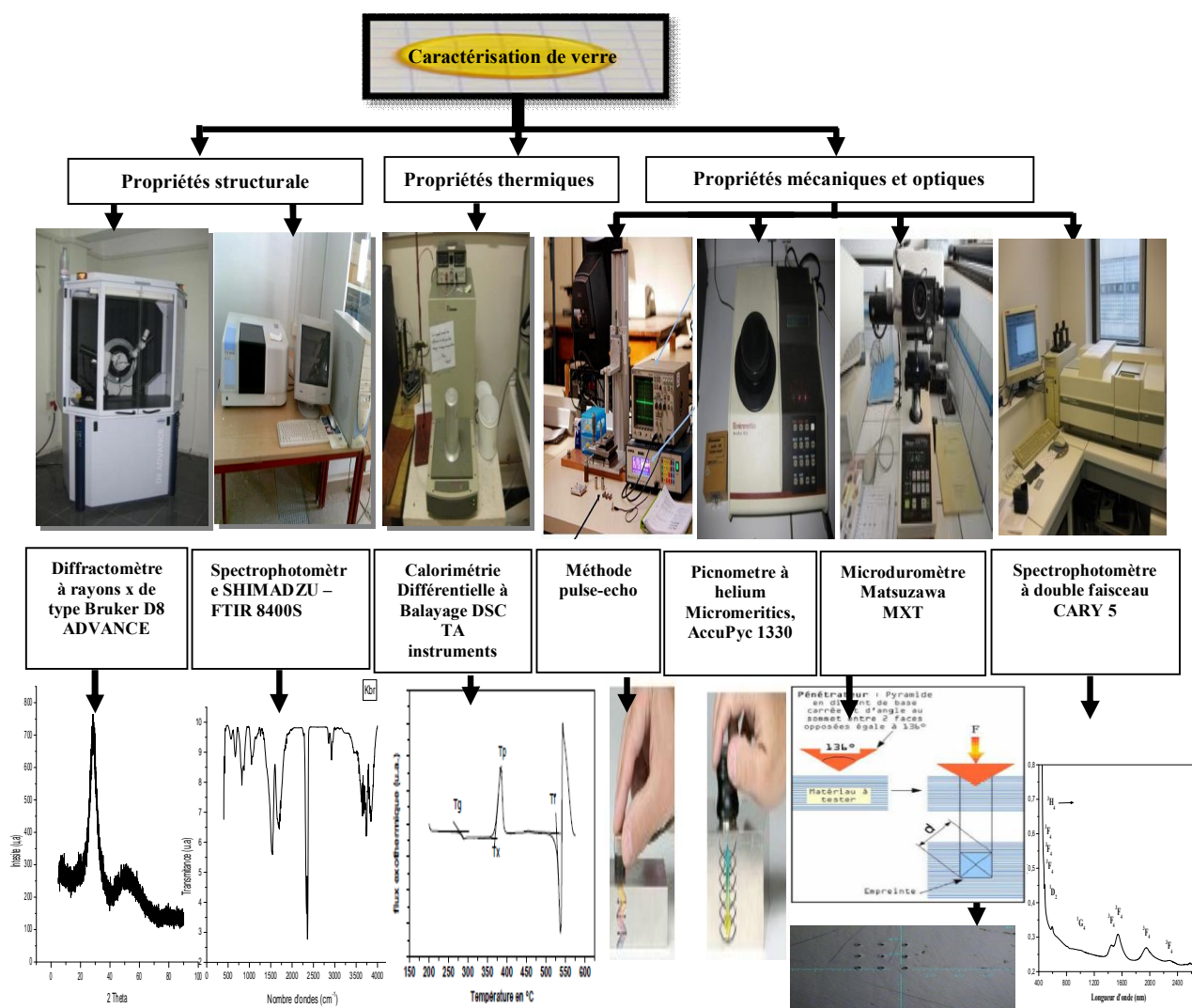


Figure (II.3) : Quelques méthodes de caractérisation des verres.

### III.2.1. Étude structurales :

#### III.2.1.1. Nature des verres:

Une des principales propriétés du verre reste le caractère amorphe qu'il présente naturellement car la vitesse de refroidissement est trop rapide pour lui laisser le temps d'organiser sa structure et ainsi d'obtenir un cristal. Le caractère vitreux des verres est le premier paramètre à vérifier. Il s'agit de vérifier l'absence de résidus cristallins au sein de la matrice. Nous avons procédé à la vérification de l'état amorphe de chaque échantillon par mesure de diffraction des rayons X sur poudre.

### III.2.1.1.1. Étude par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique non-destructive [6], les échantillons synthétisés sont systématiquement caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre afin d'identifier les phases présentes et ainsi contrôler la pureté des échantillons [7]. Les méthodes de diffraction sur poudre sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour caractériser les matériaux cristallisés et amorphes [8]. Pour un échantillon amorphe ne contenant donc aucun réseau cristallin, le cliché se compose d'un point central et d'un ou plusieurs halos diffus [9].

#### Dispositif expérimental :

Les mesures de diffraction aux rayons X (DRX) [10], ont été effectuées via un diffractomètre modèle X'PERT Pro MPD PANALYTICAL [11] fonctionnant à la longueur d'onde Cu K $\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). La vitesse d'enregistrement étant de  $0.02^\circ/\text{s}$  ( $2\theta$ ). Les diffractogrammes obtenus ont été traités par le logiciel X'pert HighScore Plus. Grâce à la DRX nous avons pu vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés. Les mesures ont été réalisées sur un domaine angulaire de  $10^\circ$  à  $100^\circ$  en  $2\theta$  par pas de  $0.0334^\circ$  avec un temps de comptage de 1.33 secondes.

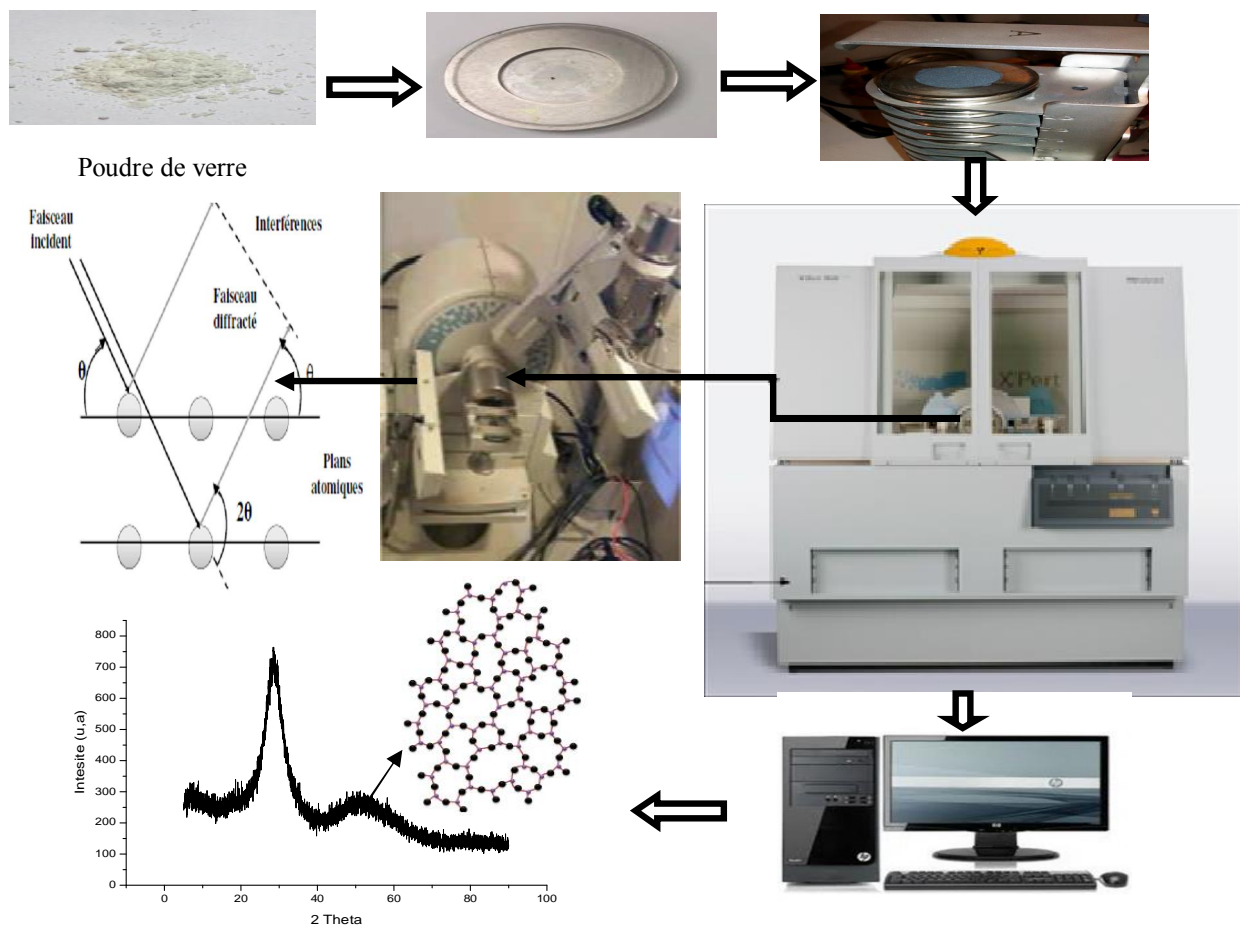


Figure (II.4) : Principe de fonctionnement dispositif Diffractomètre d'essai.



### III.2.1.1.2. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption [12] ou la réflexion de radiations électromagnétiques [13], permet d'obtenir des informations moléculaires car les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. L'absorption de la lumière dans les régions ultraviolette et visible du spectre est due aux transitions électroniques, alors qu'il existe quelques transitions électroniques de faible énergie dans la région infrarouge du spectre qui sont dues aux transitions vibrationnelles [14].

#### III.2.1.1.2.1. Spectroscopie infrarouge vibrationnelle avec séparatrice KBr :

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par les modes de vibration (déformation, élongation) d'une molécule. La spectroscopie infrarouge nécessite une propagation du rayonnement à travers le matériau [15]. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques, la comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis par l'échantillon permet de déterminer les espèces chimiques qu'il contient. La région infrarouge du spectre électromagnétique s'étend de 0.8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$  et est découpée en trois régions (Figure (II.5)), selon leur longueur d'onde. On a ainsi (Bégaudeau, pers. com.) [16] :

- L'IR lointain (10 à 400  $\text{cm}^{-1}$  soit 25-1000  $\mu\text{m}$ ) : utilisé pour la spectroscopie rotationnelle.
- L'IR moyen (400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  soit 2.5-25  $\mu\text{m}$ ) : utilisé pour étudier les structures fondamentales et rotationnelles.
- L'IR proche (4000 à 14000  $\text{cm}^{-1}$  soit 0.8-2.5  $\mu\text{m}$ ) : excite les vibrations harmoniques.

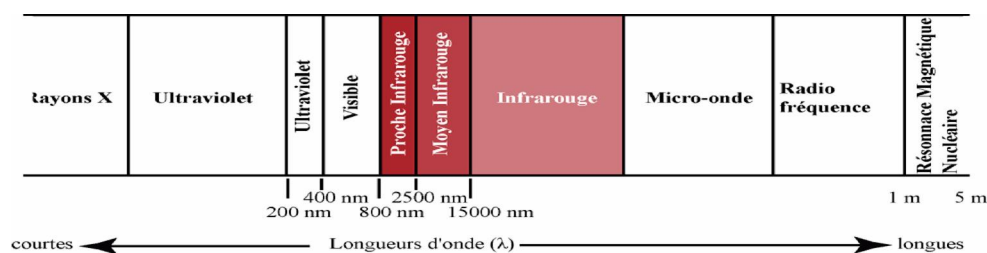


Figure (II.5) : Localisation de la zone infrarouge sur le spectre électromagnétique [16].

Les vibrations des groupes moléculaires dipolaires constituent la source d'absorption du rayonnement infrarouge par un verre. On retrouve plusieurs modes de vibrations des molécules qui peuvent être concernés par ce genre de spectroscopie :

Les modes d'élongations dans ces domaines de fréquences qui diffèrent selon les types de liaisons (symétrique ou asymétrique).

Les modes de flexion caractéristiques des oscillations angulaires entre trois atomes. Ainsi que les modes de déformations qui proviennent de la torsion entre deux plans définis par quatre atomes [17].

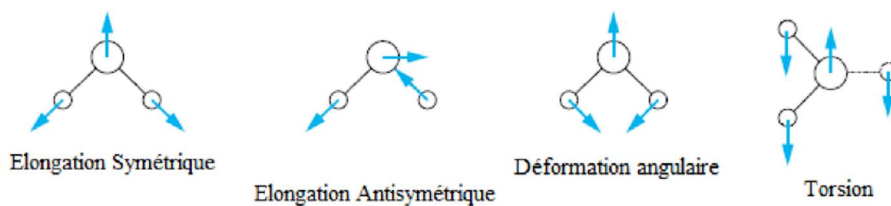


Figure (II.6) : Modes de vibrations.

Dispositif expérimental :

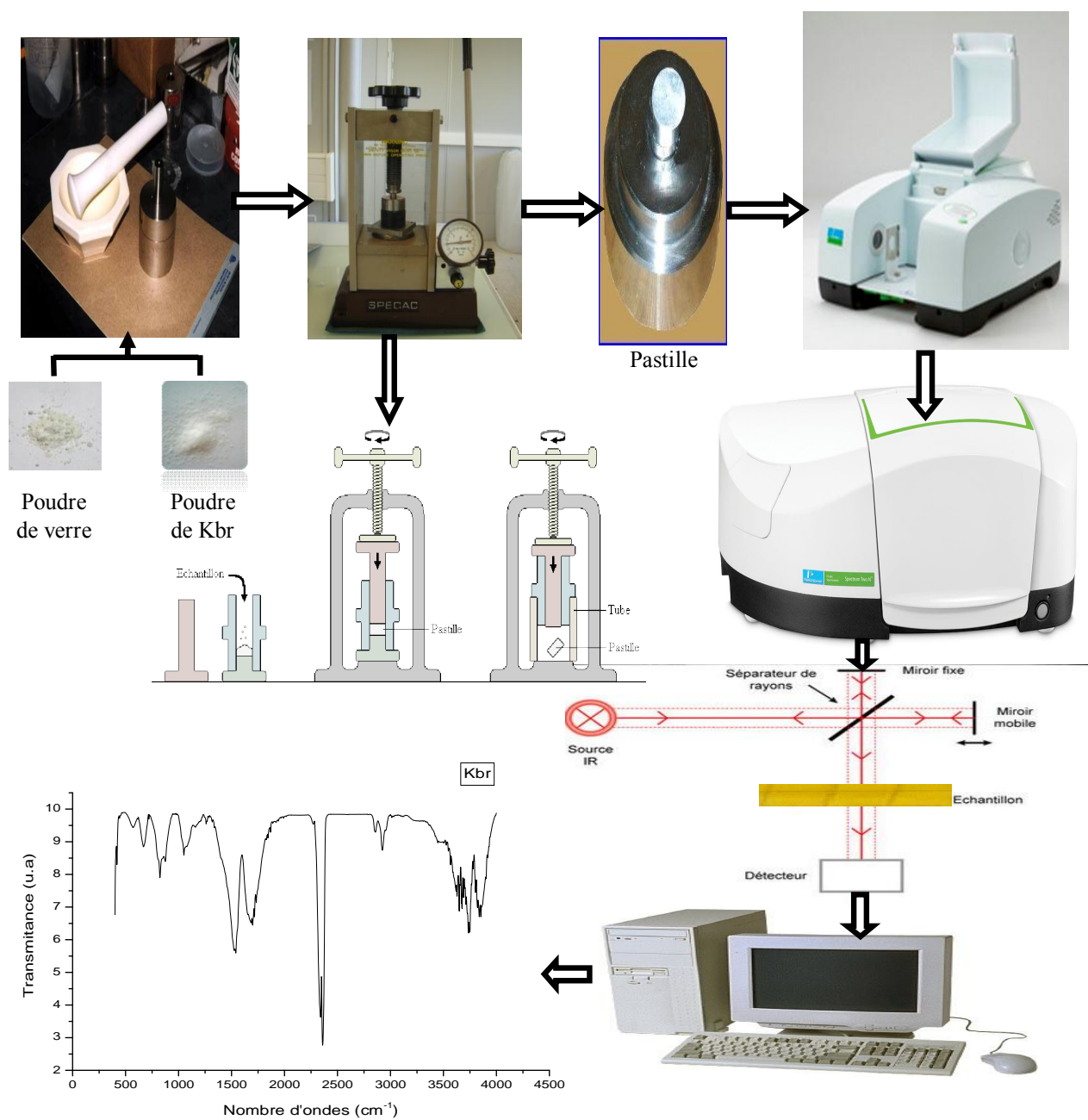


Figure (II.7) : Principe de fonctionnement d'un spectromètre FTIR.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer (FTIR Spectrum Two), sur des échantillons pastillés à l'aide d'une presse dans du bromure de potassium (KBr) de pureté spectroscopique à raison de 2 mg de produit pour 300 mg de KBr. L'enregistrement est réalisé entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à une meilleure résolution de 0.5  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.2.1.1.2.2. Spectroscopie Raman:

La spectroscopie Raman [18-22] est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau [23] ainsi que la liaison chimique. Elle est spécialement adaptée à l'étude des matériaux vitreux [24]. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons) [23]. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau.

**Le principe de la technique :** Suite à l'interaction entre un échantillon et un faisceau monochromatique de lumière laser de fréquence  $\nu_0$ , l'échantillon diffuse élastique de la lumière. Si cette lumière est de même fréquence que le rayonnement incident, on parle de diffusion Rayleigh. Par contre, lorsque la lumière diffusée inélastique présente un changement de fréquence par rapport au rayonnement incident, on parle d'effet Raman (Diffusion Raman Stokes ou anti-Stokes (le photon diffusé peut posséder une énergie plus élevée (raie anti-Stokes) ou moins élevée (raie Stokes) que le photon incident)). Les écarts de fréquence entre photons incidents et photons diffusés sont égaux aux fréquences de vibration Raman de la molécule. Ainsi, un spectre Raman représente, sans ambiguïté une signature portant à la fois la composition chimique et l'organisation cristalline du matériau [25,27]. Un spectre Raman représente des bandes dont la position est liée à la fréquence du mode de vibration considéré et dont l'intensité est liée au nombre de photons correspondant à ce mode de vibration. Le spectre représente l'intensité de la diffusion (en u.a) par rapport au nombre d'onde des vibrations (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre Raman est essentiellement dominé aux basses fréquences par la présence du « **pic Boson** » résultant de la présence de vibrations acoustiques [28].

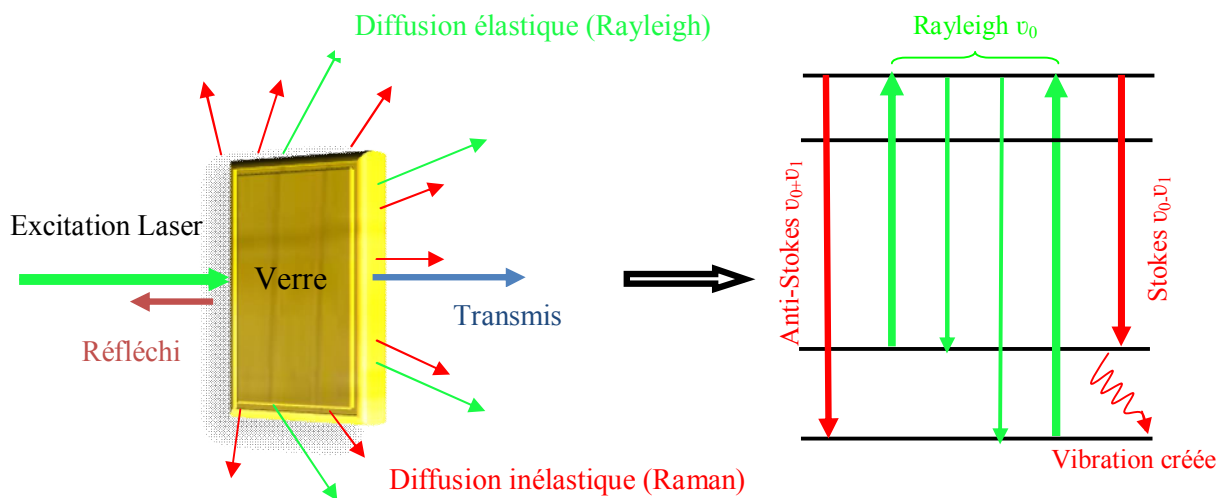
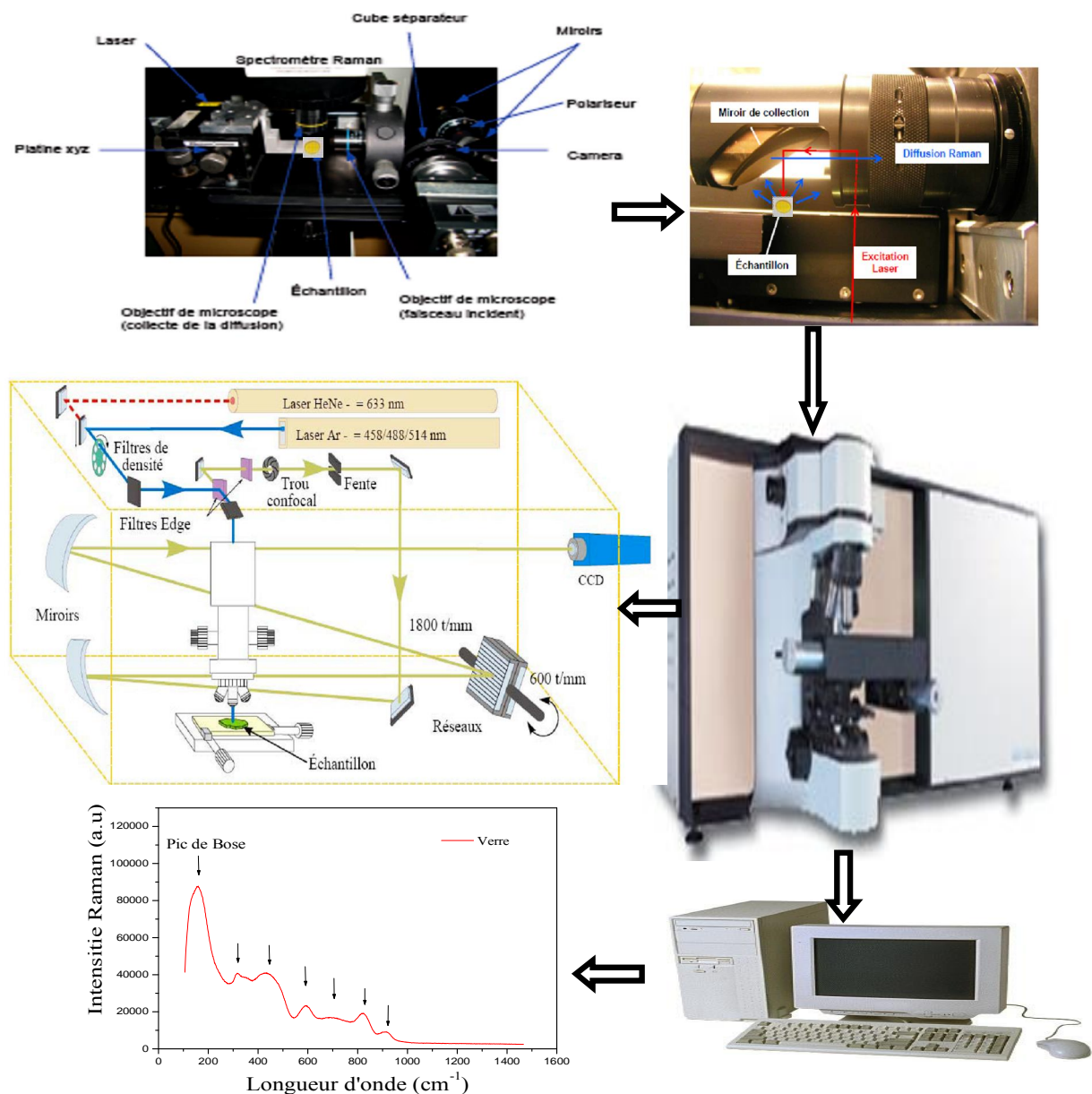


Figure (II.8) : Principe de la diffusion Raman.

Une analyse directe des bandes Raman est rendue difficile par le manque de calcul théorique des modes de vibration dans les groupes spécifiques pour les verres.

**Dispositif expérimental :**

L'analyse de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre *LabRam* de marque Horiba Jobin Yvon (voir figure (II.9)). Deux lasers ont été utilisés, un laser He-Ne permettant de travailler à 633 nm (rouge) et un laser Argon délivrant plusieurs raies excitatrices, dont 458, 488 (bleu) et 514.5 (vert) nm. Le laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide du microscope optique *OLYMPUS*, qui permet d'atteindre un diamètre de faisceau de 2  $\mu\text{m}$  avec l'objectif x100.



**Figure (II.9) :** Principe de fonctionnement dispositif Micro spectromètre Raman de haute résolution UV-Visible-NIR.

### III.2.2. Propriétés thermique :

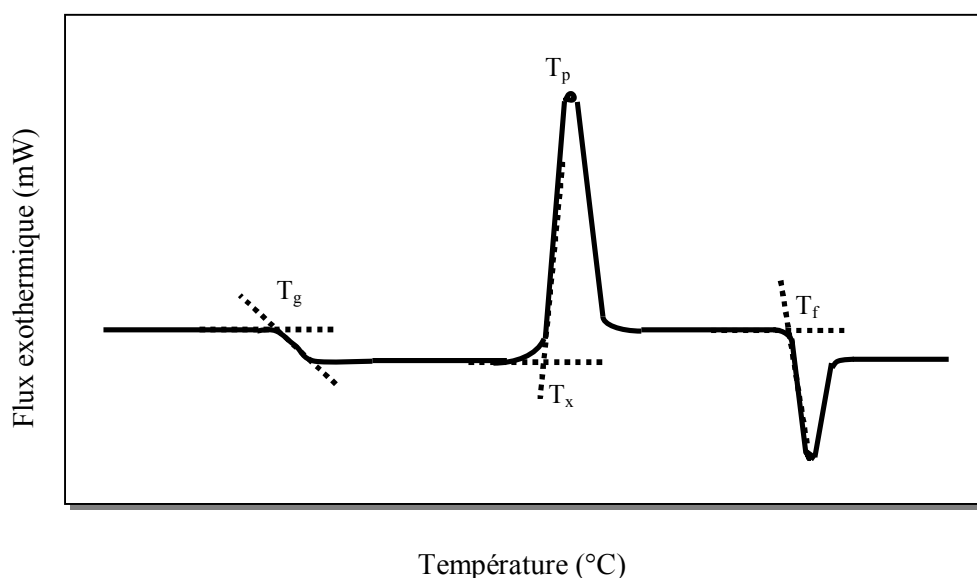
Il existe deux techniques expérimentales pour faire une analyse thermique d'un matériau: l'analyse thermique différentielle (DTA) [29] et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [31]. Nous avons utilisé pour nos mesures thermiques, la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). La courbe DSC d'un verre nous permet de déterminer les quatre températures caractéristiques du matériau  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  et  $T_f$  [32,33] (voir la figure (II.10)).

$T_g$  : Température de transition vitreuse.

$T_x$  : Température de début de cristallisation

$T_p$  : Température au maximum de pic de cristallisation.

$T_f$  : Température de fusion.



**Figure (II.10) :** Courbe de DSC typique d'un verre.

Les températures caractéristiques sont donc utilisées pour définir des critères de stabilité :

- La différence [33] :  $\Delta T = T_x - T_g$  (II.3)

- Facteur de Saad et Poulain [34] définit par :  $S = \frac{[(T_p - T_x)(T_x - T_g)]}{T_g}$  (II.4)

- Facteur de Hruby [35] définit par :  $H_r = (T_x - T_g) / (T_f - T_x)$  (II.5)

- On peut encore estimer le facteur :  $H' = (T_x - T_g) / T_g$  (II.6)

#### ■ Dispositif expérimental :

Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 823<sup>e</sup> Mettler Toledo entre la température ambiante et 800°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous

atmosphère neutre d'hélium. L'erreur de mesure est estimée à moins de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les échantillons vitreux sont poudre, puis introduits dans des creusets en platine.

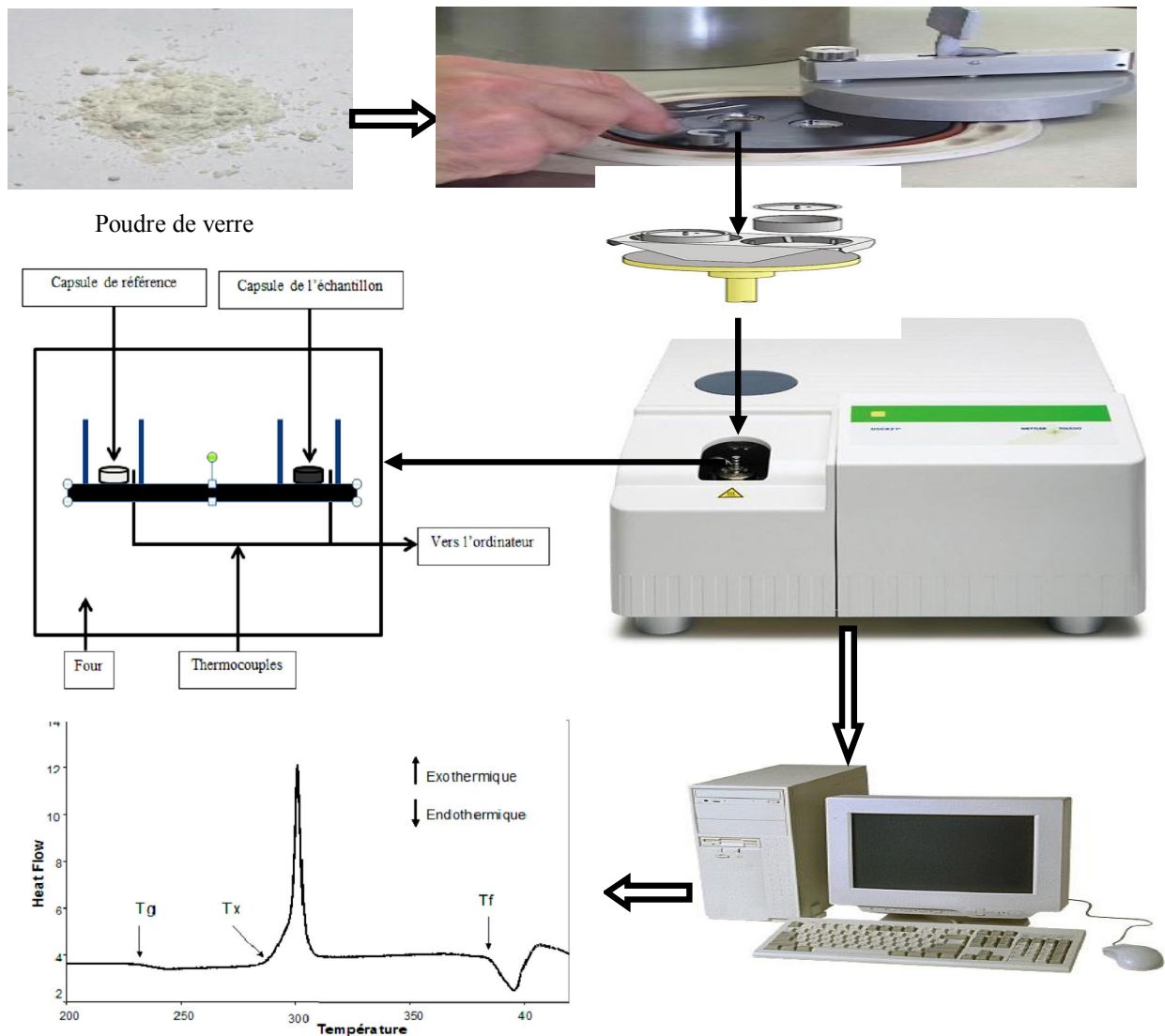


Figure (II.11) : Principe de fonctionnement dispositif DSC 823 Mettler Toledo.

### III.2.3. Propriétés mécaniques :

#### III. 2.3.1. Masse volumique :

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

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \rho_{eau} \quad (\text{II.7})$$

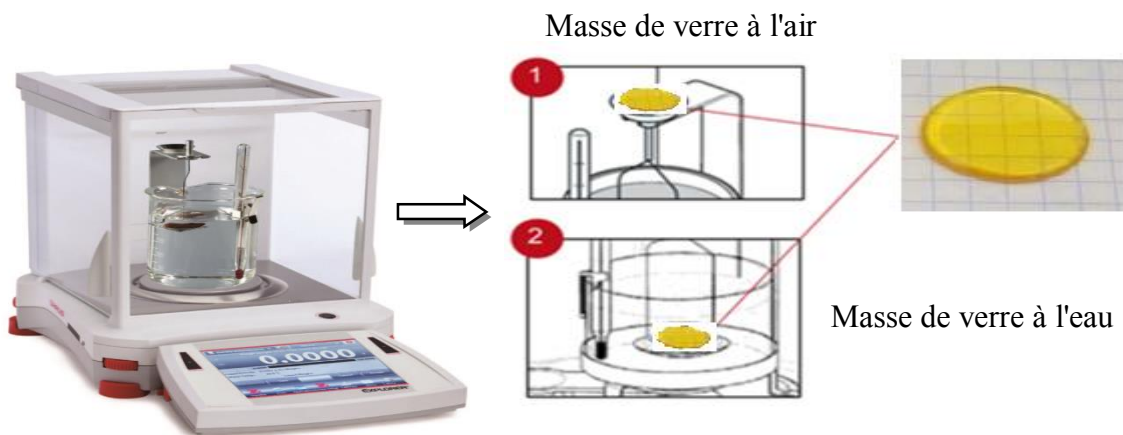
Avec :  $m_{air}$ : Masse de l'échantillon à l'air.

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

$e_{eau}$ : Masse volumique connue.

■ **Dispositif expérimental :**

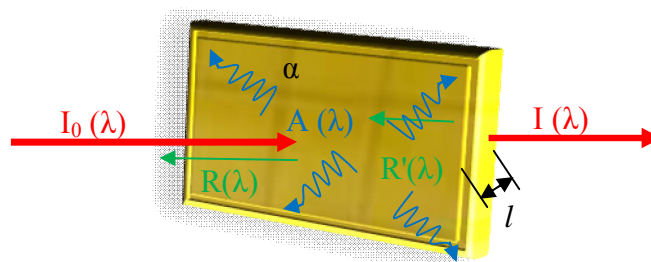
Les mesures de densités ont été réalisées selon la méthode d'Archimède, chaque densité résulte d'une moyenne calculée sur 5 mesures consécutives effectuées sur le même échantillon. La figure (II.12) illustre la procédure de mesure de la densité. Les mesures sont mesurées avec une erreur égale à  $\pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ .



**Figure (II.12) :** Balance équipée d'un appareil de pesée hydrostatique (de type OHAUS Adventurer AX).

**III.2.4. Propriétés optiques :**

La transparence d'un verre à l'œil nu est vraisemblablement la caractéristique la plus remarquable dans la vie de tous les jours, je donnais une première définition de la couleur, en voici une autre proposée par Marie-Hélène Chopinet [36] : « Le verre contenant des éléments absorbants interposés entre une source lumineuse blanche et l'œil de l'observateur soustrait des parties du spectre visible et induit une perception de la couleur. Les facteurs produisant l'atténuation sont la réflexion aux interfaces verre-air, l'absorption dans le verre et la dispersion de la lumière dans le verre».



**Figure (II.13) :** Trois principales interactions du rayon lumineux avec le matériau.

Il est connu que l'incorporation de terres rares, dans différents matériaux hôtes, modifie de façon significative, les propriétés optiques du matériau d'origine. Ce qui permet de produire du matériel optique avec d'autres propriétés supplémentaires [37,38]. Il existe trois types principaux d'interaction du rayon lumineux avec le matériau : la transmission ( $T$ ), la réflexion ( $R$ ) et l'absorption ( $A$ ) (figure (II.13)).

### III.2.4.1. Spectroscopie UV-Visible d'absorption :

L'absorption optique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible et proche infrarouge [39]. Pour un verre dopé et codope, l'étude de l'absorption optique met en évidence les transitions électroniques d'absorption dans le domaine de transparence du matériau. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Bèer- Lambert [40,41]. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer certaines propriétés optiques du verre analysé : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [39].

#### Dispositif expérimental :

Les mesures de la densité optique des verres sont été effectuées au moyen sont enregistrés en utilisant un spectromètre Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab, permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 175 nm (ultraviolet) jusqu'à 3300 nm (proche infrarouge) avec un diamètre de port de faisceau de 7mm et un angle d'incidence approximativement  $5^\circ$ . L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres.

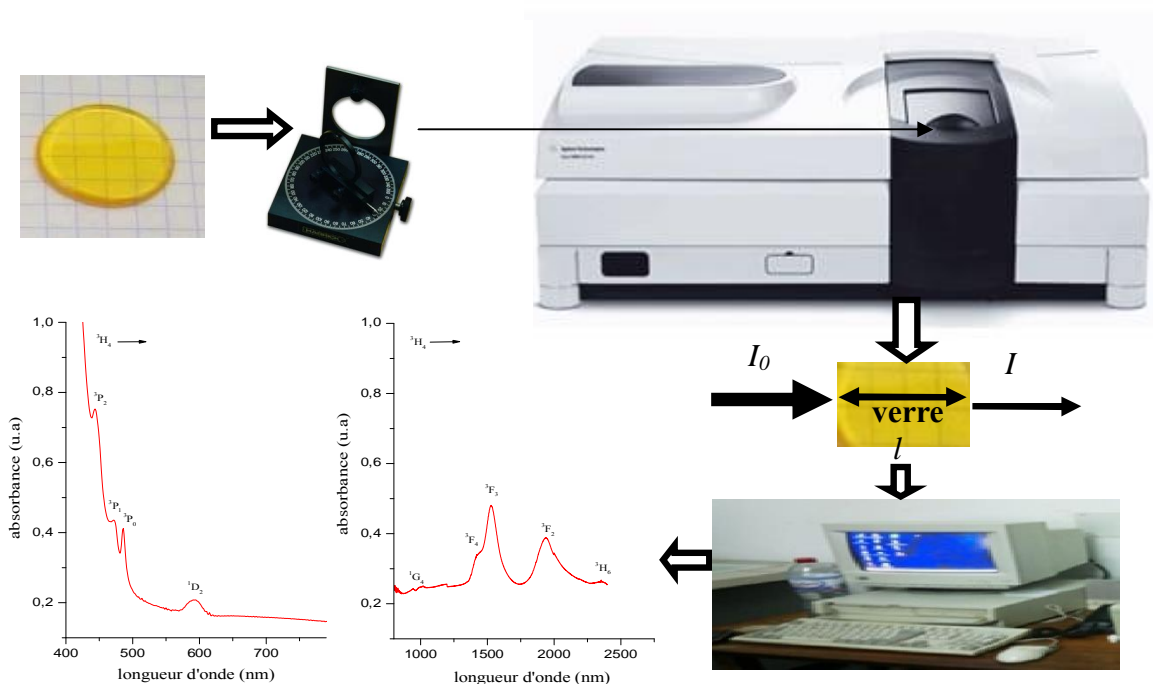


Figure (II.14) : Principe de fonctionnement dispositif Spectromètre Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR.



### III.2.4.2. Spectre de transmission :

La transmission infrarouge est généralement limitée par la coupure multi-phonon, qui est du principalement aux vibrations fondamentales des liaisons chimiques ou à des harmoniques de vibrations. La longueur d'onde d'absorption  $\lambda$  de ces énergies s'exprime par la relation suivante :

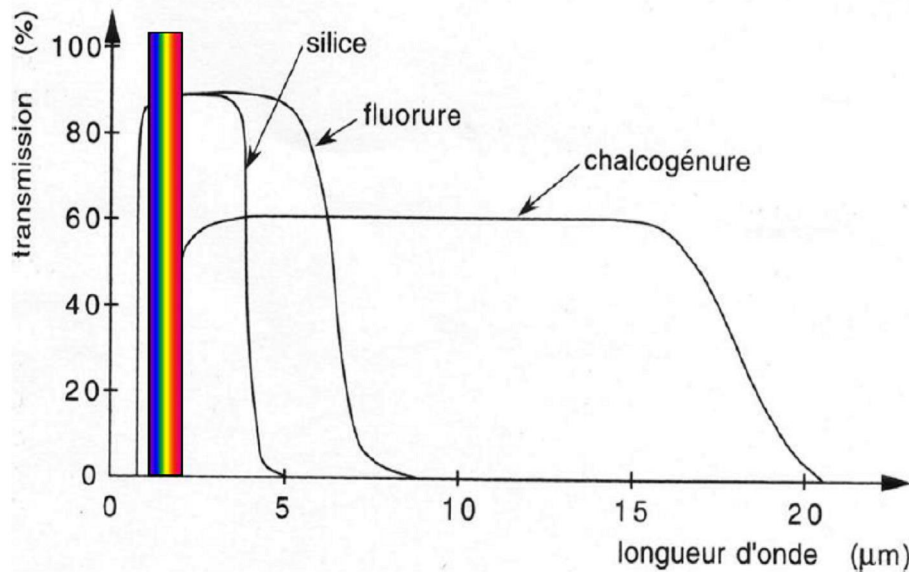
$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (\text{II.8})$$

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

$\mu$  : La masse réduite des vibrateurs ou des groupements atomiques concernés.

$K$  : La constante de force des liaisons interatomiques.

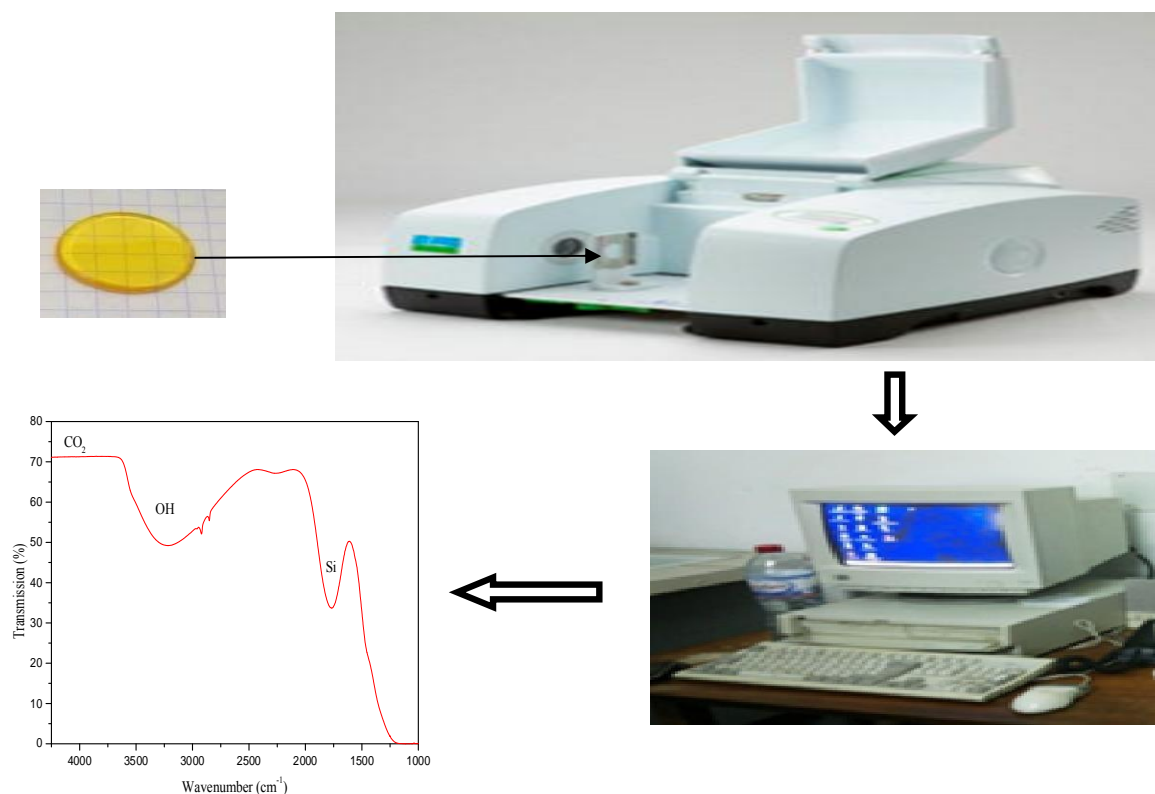
La transmission [24,42-43] dans le moyen infrarouge est l'une des propriétés qui nous intéressent. En effet, elle caractérise les différentes familles de verres et leur transparence dans l'infrarouge, qui sera plus étendue pour les verres de chalcogénures (jusqu'à 25  $\mu\text{m}$ ) et dans une moindre mesure pour les fluorures [44,45] (jusqu'à 7-9  $\mu\text{m}$ ), en comparaison à celle des verres d'oxydes conventionnel (jusqu'à 2-4  $\mu\text{m}$ ), mais des verres à base d'oxydes de métaux lourds pouvant présenter une large transparence dans l'infrarouge (jusqu'à 6-7  $\mu\text{m}$ ) et de hauts indices de réfraction (jusqu'à 2.0) du fait de la masse atomique et de la polarisabilité élevées des cations métalliques le constituant. La figure (II.15) présente un schéma des transmissions infrarouge des différentes familles citées.



**Figure (II.15) :** Courbes de transmission infrarouge simplifiées des matériaux silice, verres fluores et verres de chalcogénures [46].

#### ■ Dispositif expérimental :

Le spectre de transmission des verres ont été effectués au moyen sont enregistrés en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum Two. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab, permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de  $400 \text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $8000 \text{ cm}^{-1}$  (infrarouge).



**Figure (II.16) :** Principe de fonctionnement dispositif Spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two.

### III.2.4.3. Spectrofluorométrie :

La spectroscopie de fluorescence est un type de spectroscopie électromagnétique qui analyse la fluorescence d'un échantillon. Elle implique l'utilisation d'un rayon de lumière qui va exciter les électrons des molécules de certains composés et les fait émettre de la lumière.

#### III.2.4.3.1. Luminescence :

La luminescence [47,50], constitue « l'émission de lumière, ultraviolette, visible, ou infrarouge, par certaines substances sous l'effet de diverses excitations ». Ces substances peuvent être des solides, des liquides, ou des gaz. Les avantages de l'analyse PL réside dans la simplicité de mesure optique et le pouvoir d'informer sur les propriétés électroniques du matériau [51].

**Le principe :** Considérons un schéma de principe à trois niveaux 0, 1 et 2 (voir figure (II.17)). Un faisceau de lumière intense, accordé avec la transition  $0 \rightarrow 2$ , excite le système. Des électrons sont alors promus sur le niveau 2. Ces électrons relaxent jusqu'au niveau 1.

Enfin, ces électrons retournent vers le niveau 0 en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 0. On observe alors une émission de lumière, appelée photoluminescence, à une énergie plus basse que l'énergie de l'onde excitatrice. Il est possible que les électrons retournent directement du niveau 2 vers le niveau 0 en émettant des photons d'énergie égale à celle de la transition  $0 \rightarrow 2$  [52].

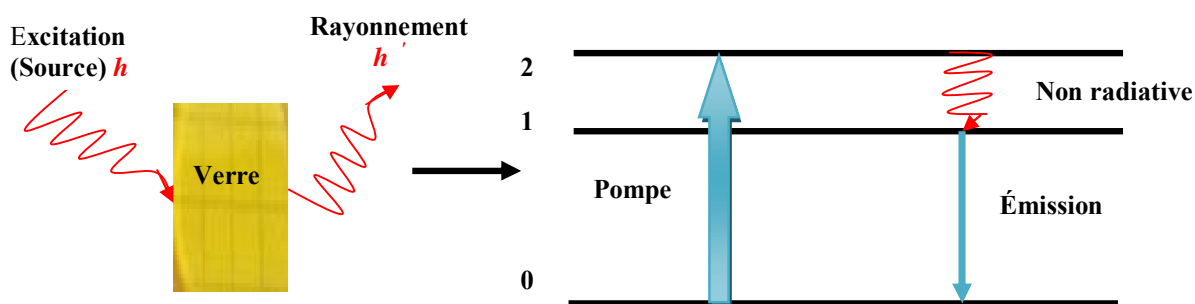


Figure (II.17) : Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence.

■ Dispositif expérimental :

Les spectres d'émission, d'excitation et durée de vie ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre de type FluoroMax®-4 (figure (II.18)) piloté au moyen du programme origin®. La source d'excitation est une lampe au xénon de 450 W qui permet des excitations en continu de 200 nm à 1150 nm. Pour plus d'informations, voir la référence suivante [53].

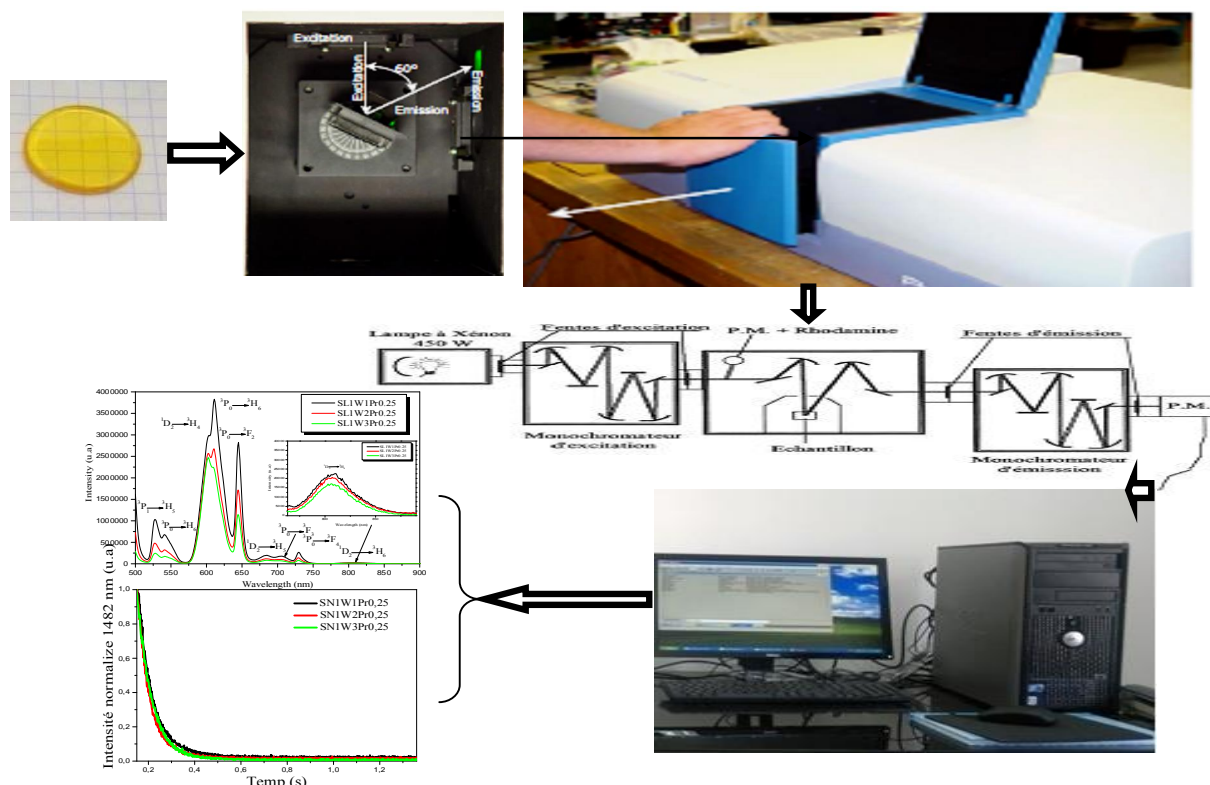


Figure (II.18) : Schéma du spectrofluorimètre utilisé pour l'enregistrement des spectres d'excitation, d'émission et durée de vie.

IV. Présentation de MATLAB:

Le nom MATLAB signifie MATrix LABoratory. MATLAB a été écrit à l'origine pour fournir un accès facile aux logiciels matriciels développés par les projets LINPACK (paquet

système linéaire) et EISPACK (paquet système Eigen). MATLAB [54,55] est un langage performant pour l'informatique technique. Il intègre le calcul, la visualisation et l'environnement de programmation. De plus, MATLAB est un environnement de langage de programmation moderne : il possède des structures de données sophistiquées, contient des outils d'édition et de débogage intégrés et prend en charge la programmation orientée objet. Ces facteurs font de MATLAB un excellent outil d'enseignement et de recherche.

MATLAB présente de nombreux avantages par rapport aux langages informatiques classiques (par exemple C, FORTRAN) pour résoudre des problèmes techniques.

Les principaux outils dans ou accessibles à partir du bureau MATLAB sont [56] :

- La fenêtre de commande
- La fenêtre Historique des commandes
- Le bouton Démarrer
- La fenêtre Documents, y compris l'éditeur / débogueur et l'éditeur de tableaux
- Figure Windows
- Navigateur d'espace de travail
- Navigateur d'aide
- Navigateur de chemin

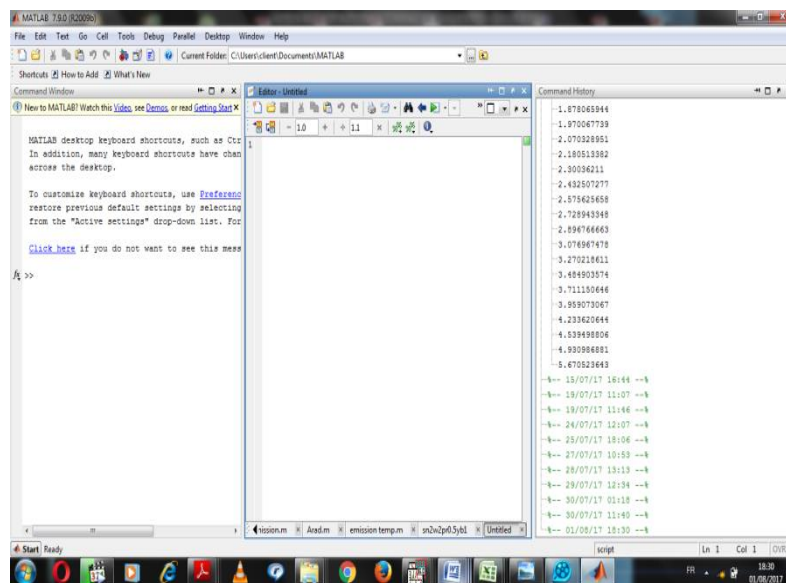


Figure (II.19) : L'interface graphique de l'espace de travail MATLAB.

### ■ Programmation par MATLAB :

Dans ce travail, on a développé un programme de calcul, en *MATLAB 7.9.0*, qui permet de calculer les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  et différents paramètres spectroscopiques caractérisant le matériau hôte des terres rares, tel que les probabilités des transitions radiatives, les rapports de branchement, la durée de vie radiative, et les sections efficaces d'émission intégrée. On a utilisé l'ajustement du Judd-Ofelt, car la majorité des travaux l'utilisent et nous comparons les résultats obtenus par notre programme avec d'autres travaux publiés. Les différentes étapes du calcul sont illustrées dans l'organigramme suivant :

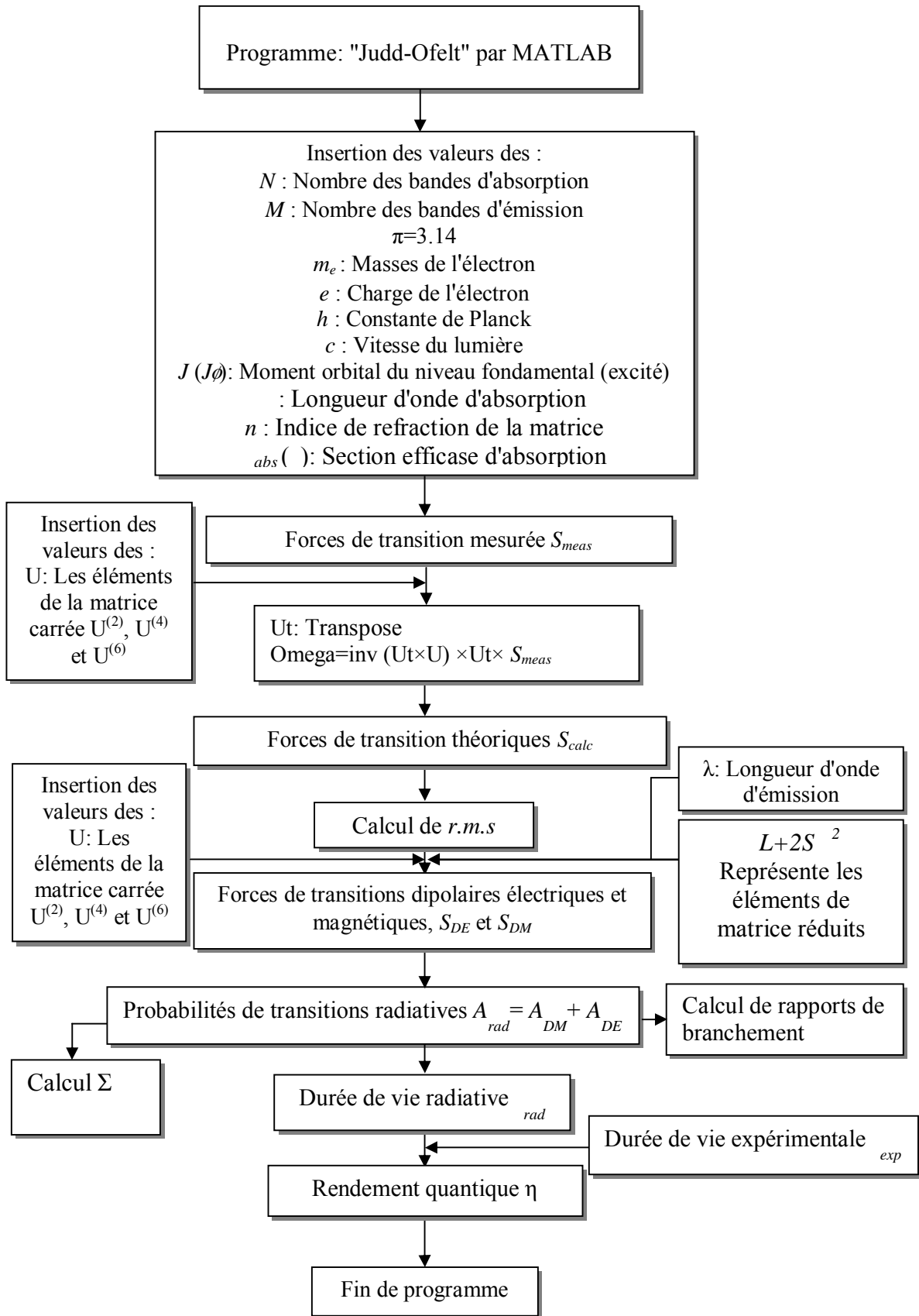


Figure (II.20) : Différents étapes de calcul par MATLAB.

## VI. Reference :

- [1] M. T. Soltani, Thèse de doctorat, Université Biskra, 2005.
- [2] Xiucheng Luo, Faxian Shan, Tianxiang Xu, Xinyuan Zhang, Guochun Zhang and Yicheng Wu, Journal of Crystal Growth, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.09.031>.
- [3] P. Suthanthirakumar, Ch. Basavapoornima, K. Marimuthu, Journal of Luminescence 187 (2017) 392-402.
- [4] Bo Zhou, Lili Tao, Yuen H. Tsang, Wei Jin and Edwin Yue-Bun Pun, Optical Society of America, 20 (2012) 12205-12211.
- [5] M. Vangheluwe, Thèse Doctorat, Université Laval, 2016.
- [6] L. Olivier, Thèse doctorat, Université Sherbrooke, 2014.
- [7] E. Véron, Thèse doctorat, Université D'Orléans, 2011.
- [8] J-J. Rousseau, A. Gibaud, 3<sup>ème</sup> édition, Dunod, (2007).
- [9] Carine Davoisne, Thèse doctorat, Université Lille, 2006.
- [10] Hanane Djennas Née Chaker, Thèse doctorat, Université Tlemcen, 2016.
- [11] Fayssal Ynineb, Thèse doctorat, Université Constantine, 2015.
- [12] Kefif Kheira, These doctorat, Université d'Oran1, 2015.
- [13] Sèmiyou Ayélé Osseni, Thèse doctorat, Université Toulouse, 2012.
- [14] D. Aboutaleb, Thèse doctorat, Université M'hamed Bougara - Boumerdes, 2010.
- [15] Nicolas Nowak, Thèse doctorat, Université Bordeaux I, 2010.
- [16] Aurore de Bigault de Granrut, Thèse doctorat, Université Nantes, 2012.
- [17] Patricia Hee, "Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique", Thèse doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [18] Dalizar Lenda Ben Jemaa, Thèse doctorat, Université de Sfax et de Limoges, 2010.
- [19] Olga A. Maslova, Thèse doctorat, Université d'Orléans, 2014.
- [20] S. Achir, These doctorat, Université Lille, 2014.
- [21] Christophe Bourry, These doctorat, Université de Brest, 2008.
- [22] Tahereh Makiabadi, Thèse doctorat, Université de Nantes, 2010.
- [23] R Hammoum, Université Paul Verlaine de Metz, 2008.
- [24] Clément Maurel, Thèse doctorat, Université Bordeaux1, 2009.
- [25] B. Agius, L. Bosio et A. Hugo- le Goff, Ed Dunod, Paris, (1990) p.398-410.
- [26] Chabha Ben Mouhoub, Thèse doctorat, Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.
- [27] R. Makhloufi, Thèse doctorat, Université Biskra, 2017.
- [28] A. Martin, W. Brenig, Physica Status Solidi (b), 64 (1974) 163-172.
- [29] Laurent Weiss, Thèse doctorat, Université Lorraine, 2013.
- [30] Dominique Duphil, Thèse doctorat, Université Paris XII-Val de marne, 2003.
- [31] R. Makhloufi, M T. Soltani, A. Boutarfaia & M. Poulain, Research November 2015.
- [32] N. Ghribi, Thèse doctorat, Université de Limoges et de Sfax, 2015.
- [33] M. Çelikbilek Ersundu, A. E. Ersundu, Journal of Non-Crystalline Solids 453 (2016) 150-157.
- [34] M. Saad and M. Poulain, Mat. Sci. Forum, 19-20 (1987) 11-18.
- [35] A. Hruby, Czech. J. Phy., B32 (1972) 1187.
- [36] Revue « verre », vol.15, n°1, février 2009.
- [37] R. Sosa F, M. Flores H, R. Rodriguez T, and A. Muñoz F, Revista Mexicana de fisica 49 (6), (2003) 519-524.
- [38] P. Manasa, C. K. Jayasankar, Optical Materials 62 (2016) 139-145.
- [39] A. Taabouche, Thèse doctorat, Université Constantine, 2015.
- [40] J. H. Van Der Maas et Heyden, Second édition, (1972).
- [41] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, De Boeck, 1991.

- [42] Patricia Haro González, Tesis Doctorales, ciencias y tecnologías/42, 2010.
- [43] L. Heireche, Thèse doctorat, Université d'Oran Es-Senia, 2010.
- [44] M. Matecki et M. Poulain, Mat. Res. Bull, Vol. 22, (1987) pp. 345-350, Printed in the USA.
- [45] Denis Trégoat, Gilles Fonteneau et Jacques Lucas, Mat. Res. Bull., Vol. 20, pp. 57-63, 1985. Printed in the USA.
- [46] Claire Alhenc-Gelas, Thèse doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, 2012. <tel-00676557>.
- [47] Olivier Roy, Thèse doctorat, Université Paris VII-Denis Diderot, 1997.
- [48] G. C. Righini and M. Ferrari, Rivista DelNuovo Cimento Vol. 28, N. 12, (2006) pp 1-53.
- [49] Elvire Guiot, Thèse doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2001.
- [50] Syed Sajjad Hussain, Thèse Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2010.
- [51] Sef Ardjella Hocine, Thèse doctorat, Université 20 Aout 1955- Skikda, 2015.
- [52] Aissa Harhira, Université Paul Verlaine- Metz, 2007.
- [53] <http://www.HORIBA.com>
- [54] The MathWorks Inc. MATLAB 7.0 (R14SP2). The MathWorks Inc., 2005.
- [55] Stormy Attaway, Copyright © 2009, Elsevier, Inc. All rights reserved.
- [56] Stephen J. Chapman, Copyright © 2008 by Thomson Learning, part of the Thomson Corporation.

# Propriétés structurale, thermique et optiques des verres d'oxyde d'antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_3$

## I. Introduction :

Les matériaux vitreux inorganiques s'avèrent être des bons candidats pour les applications optiques. Parmi ces matériaux, les verres d'antimoine ont un potentiel intéressant. Les échantillons préparés seront soumis à des mesures physiques variées et d'envisager les potentiels réel de ces verres dans la technologie des télécommunications.

Bien que les travaux effectués au cours de cette étude aient été essentiellement expérimentaux (caractérisations spectroscopiques) des propriétés physique et optiques des verres d'antimoniates en fonction du rapport de concentration en  $\text{WO}_3$ , dopant ( $\text{Pr}^{3+}$ ) et codopant ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Les propriétés physiques des verres étudiés s'avère dépendre directement de leur structure et de leur composition. Nous avons utilisé la DRX, la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectroscopie Raman pour avoir des informations sur la structure locale. Les propriétés thermiques sont étudiées pour les deux séries de verres en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Il apparaît ainsi que ces verres sont très stables thermiquement. Le gap optique des verres étudiés a été déterminé par l'absorption dans le domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet-visible. L'indice de réfraction, la densité, le coefficient  $\alpha_{\text{OH}}$  des verres et d'autres propriétés physiques sont aussi présentés dans ce chapitre.

## II. Propriétés des verres:

Bien qu'il soit possible de modifier n'importe quelle propriété caractéristique d'un type de verre en changeant sa composition, nous n'exposerons que de façon très générale dans cette partie les principales propriétés des verres étudiés, selon un examen de leurs propriétés structurales, thermiques, optiques et physiques.

### II.1. Propriétés structurales :

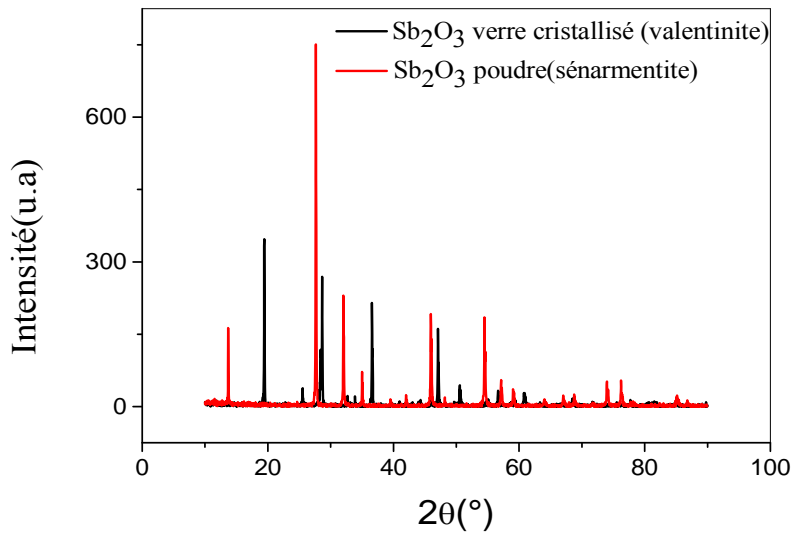
#### II.1.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode classique d'étude de la structure des solides. Les échantillons que nous avons analysés sont sous forme de poudre finement broyée.



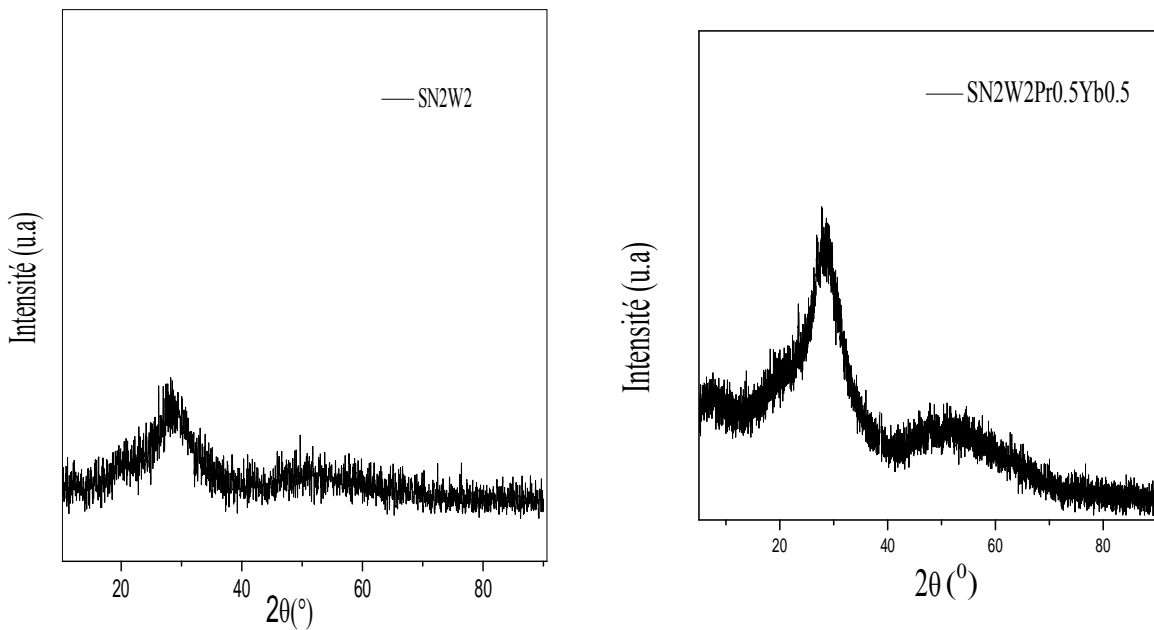
■ **Cas de  $Sb_2O_3$ :**

L'analyse des spectres de DRX de la figure (III.1) de la poudre de  $Sb_2O_3$  commercial et la poudre après fusion montre clairement que la structure sénarmontite a changé complètement vers la structure valentinite. Ce qui confirme que la transition de la phase sénarmontite vers la phase valentinite a eu lieu, puisque la fusion de la poudre de  $Sb_2O_3$  a été mené à une température au alentour de  $900^\circ C$  largement supérieure à la température de la transition sénarmontite-valentinite opérant vers  $650^\circ C$ .



**Figure (III.1) :** Spectre de DRX de  $Sb_2O_3$  sénarmontite et valentinite.

■ **Verres  $60Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3$  et  $59Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-0.5Pr-0.5Yb$ :**



**Figure (III.2) :** Spectres de DRX des verres.

L'absence totale de pics pointus dans les spectres confirme la nature amorphe du verre préparé [1]. Les diagrammes de diffraction de rayons X des deux série des verres:  $60Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3$  (SN2W2),  $59Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-0.5Pr-0.5Yb$  (SN2W2Pr0.5Yb0.5) sont données sur la figure (III.2). Nous n'observons pas des pics de diffraction sur les diffractogrammes enregistrés de nos verres synthétisés, mais ils montrent tous des pics diffus et larges caractéristique de l'état vitreux, qui confirment leur nature amorphe.

#### ■ Verre $79.75Sb_2O_3-10Li_2O-10WO_3-0.25Pr$ :

La figure (III.3) montre le spectre DRX pour le verre dans la composition :  $79.75Sb_2O_3-10Li_2O-10WO_3-0.25PrF_3$ .

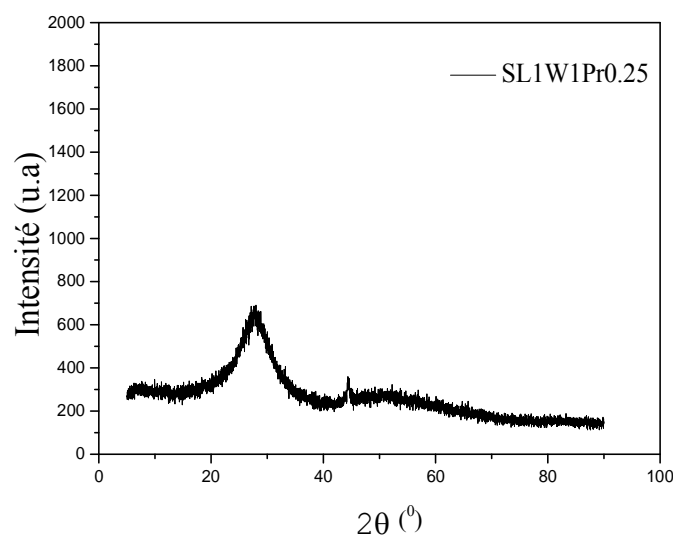


Figure (III.3) : Spectre de DRX de verre SL1W1Pr0.25.

### II.1.2. Spectroscopie infrarouge :

Les références utilisées sont l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , le trioxyde de tungstène  $WO_3$ . Les spectres FTIR des verres :  $(89.75-x)Sb_2O_3-10Na_2O-xWO_3-0.25PrF_3$ ,  $(59.5-x)Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-0.5PrF_3-xYb_2O_3$  et  $(90-x)Sb_2O_3-10Li_2O-xWO_3-xPrF_3$  sont présentés sur la figure (III. (5, 6, 7)).

#### ■ $Sb_2O_3$ :

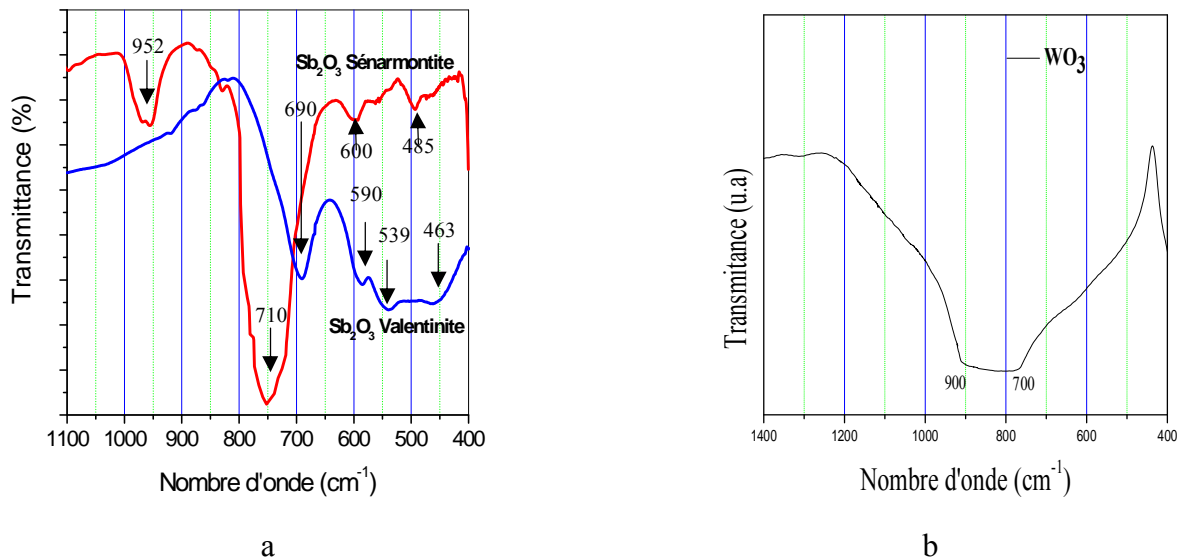
Les spectres IR des deux variétés de l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  sont représentés dans la figure (III.4a). Les deux spectres sont vraisemblablement différents. La variété de  $Sb_2O_3$  sénarmontite (qui est la poudre de  $Sb_2O_3$  de départ) présente les modes de vibration [2,6]:

- $\nu_1$  ( $952\text{ cm}^{-1}$ ) bande due aux vibrations symétriques d'élongations (stretching).
- $\nu_2$  ( $600\text{ cm}^{-1}$ ) bande due aux vibrations symétriques de flexion (bending).
- $\nu_3$  ( $710\text{ cm}^{-1}$ ) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérer.
- $\nu_4$  ( $485\text{ cm}^{-1}$ ) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer de l'unité structurale  $SbO_3$ .

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  $Sb_2O_3$  cités dans les références.

### WO<sub>3</sub>:

Son spectre (figure (III.4b)) est dominé par une large bande centrée à  $850\text{ cm}^{-1}$  avec deux épaulements à  $770$  et  $910\text{ cm}^{-1}$ . Cet ensemble est assigné aux vibrations d'élongation des chaînes infinies W-O-W-O [5]. L'incorporation de  $WO_3$  dans des verres provoque généralement l'apparition de deux épaulements à environ  $700\text{-}800$  et  $800\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ , qui sont attribués à des modes de vibration W-O-W et une bande bien définie dans le  $905\text{-}930\text{ cm}^{-1}$  plage correspondant au mode de vibrations W-O tétraédrique [ $WO_4$ ] ou octaédriques unités [ $WO_6$ ] [6,7].



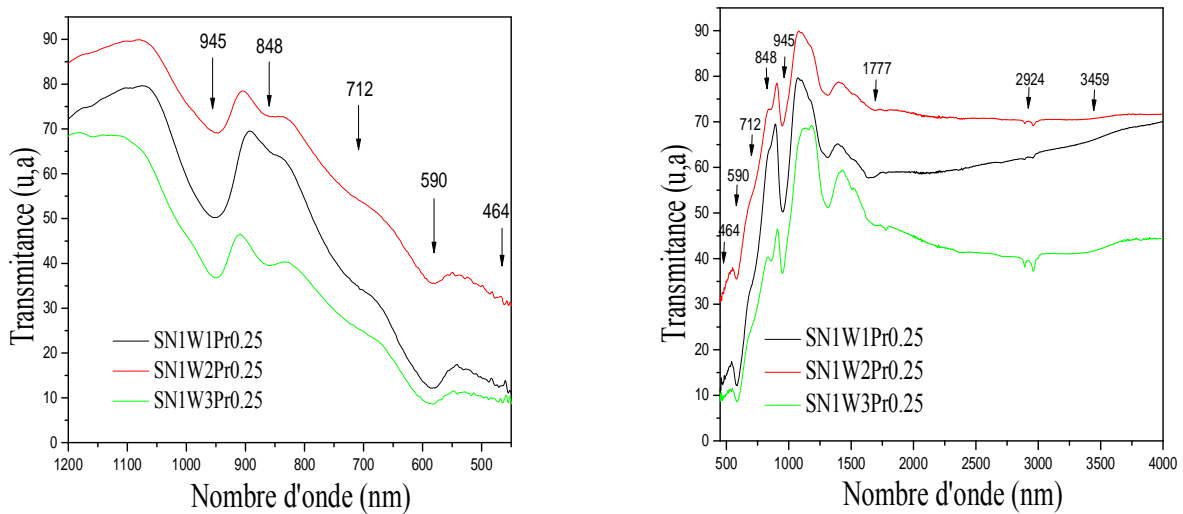
**Figure (III.4) :** Spectres infrarouges de : a- $Sb_2O_3$  sénarmontite et valentinite, b-  $WO_3$ .

### ▀ Cas des verres $Sb_2O_3\text{-Na}_2O\text{-WO}_3\text{-PrF}_3$ et $Sb_2O_3\text{-Na}_2O\text{-WO}_3\text{-PrF}_3\text{-Yb}_2O_3$ :

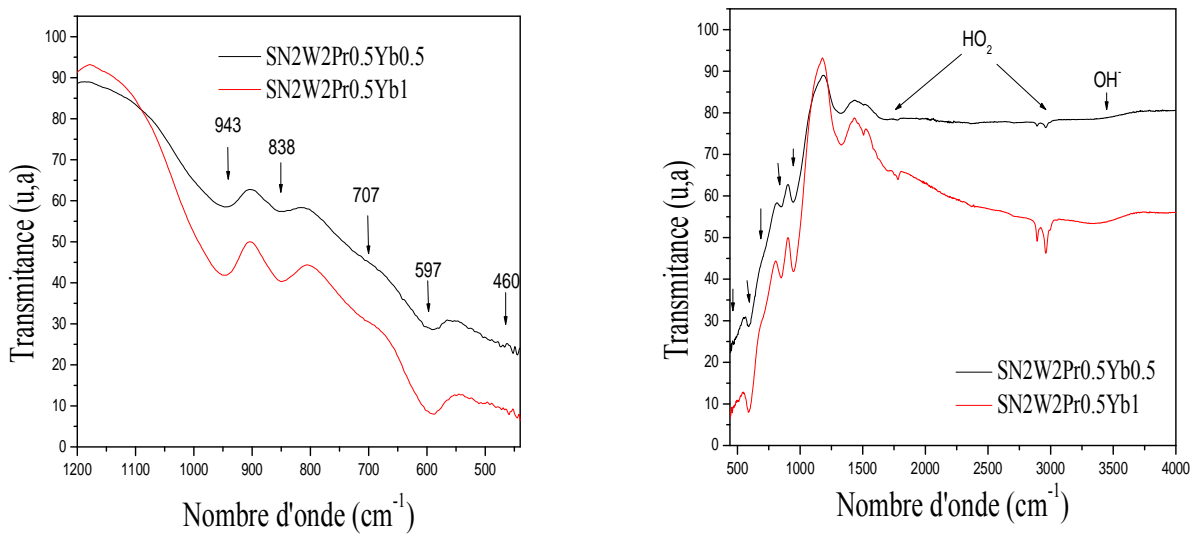
Les spectres FTIR des verres:  $(89.75-x)Sb_2O_3\text{-}10Na_2O\text{-}xWO_3\text{-}0.25PrF_3$  ( $x = 10, 20, 30$  mol.%) et  $(59.5-x)Sb_2O_3\text{-}20Na_2O\text{-}20WO_3\text{-}0.5PrF_3\text{-}xYb_2O_3$  ( $x = 0.5, 1$  mol.%) dans les deux régions  $400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , sont présentés sur la figure (III.(5, 6)).

On observe cinq bandes d'absorption caractéristiques aux éléments constituant le réseau vitreux de nos matrices qui se positionnent dans des bandes centrales autour de  $460, 597, 707, 838$  et  $946\text{ cm}^{-1}$  du spectre infrarouge dans la région  $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . La première bande est due aux vibrations de flexion doublement dégénérées de l'unité structurale [ $SbO_3$ ], elle est généralement observée à  $451\text{-}464\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ). La deuxième bande est attribuée au mode de vibration fondamental ( $\nu_2$ ) de l'unité trigonale pyramide (pt)  $Sb\text{-O-Sb}$  [8], elle est aussi généralement observée à  $588\text{-}594\text{ cm}^{-1}$ . La troisième bande due aux vibrations d'élongations

doublement dégénérées de l'unité structurale  $SbO_3$ , est observée à  $716-707\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). La quatrième bande du pic situé à  $838-851\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des vibrations d'élongation des liaisons simples W-O-W dans les unités structurales  $WO_4$  ou  $WO_6$  [9-12]. La cinquième bande manifestée par l'épaule à environ  $940-948\text{ cm}^{-1}$ , est considérée comme la contribution de W-O et  $W=O$  dans les unités structurales  $WO_4$  et  $WO_6$  [9-12] et peut être due aux vibrations d'élongations de la liaison Si-O dans les tétraèdres  $SiO_4$  [13], qui sont présents dans les verres à cause de la contamination des creusets en silice au cours de la synthèse ou bande due aux vibrations symétriques d'élongations (stretching ( $Sb_2O_3 : \nu_1$ )).



**Figure (III.5) :** Spectres infrarouges des échantillons vitreux de composition chimique :  $(89.75-x) Sb_2O_3-10Na_2O-xWO_3-0.25PrF_3$  ( $x= 10, 20, 30\text{ mol.}\%$ ).

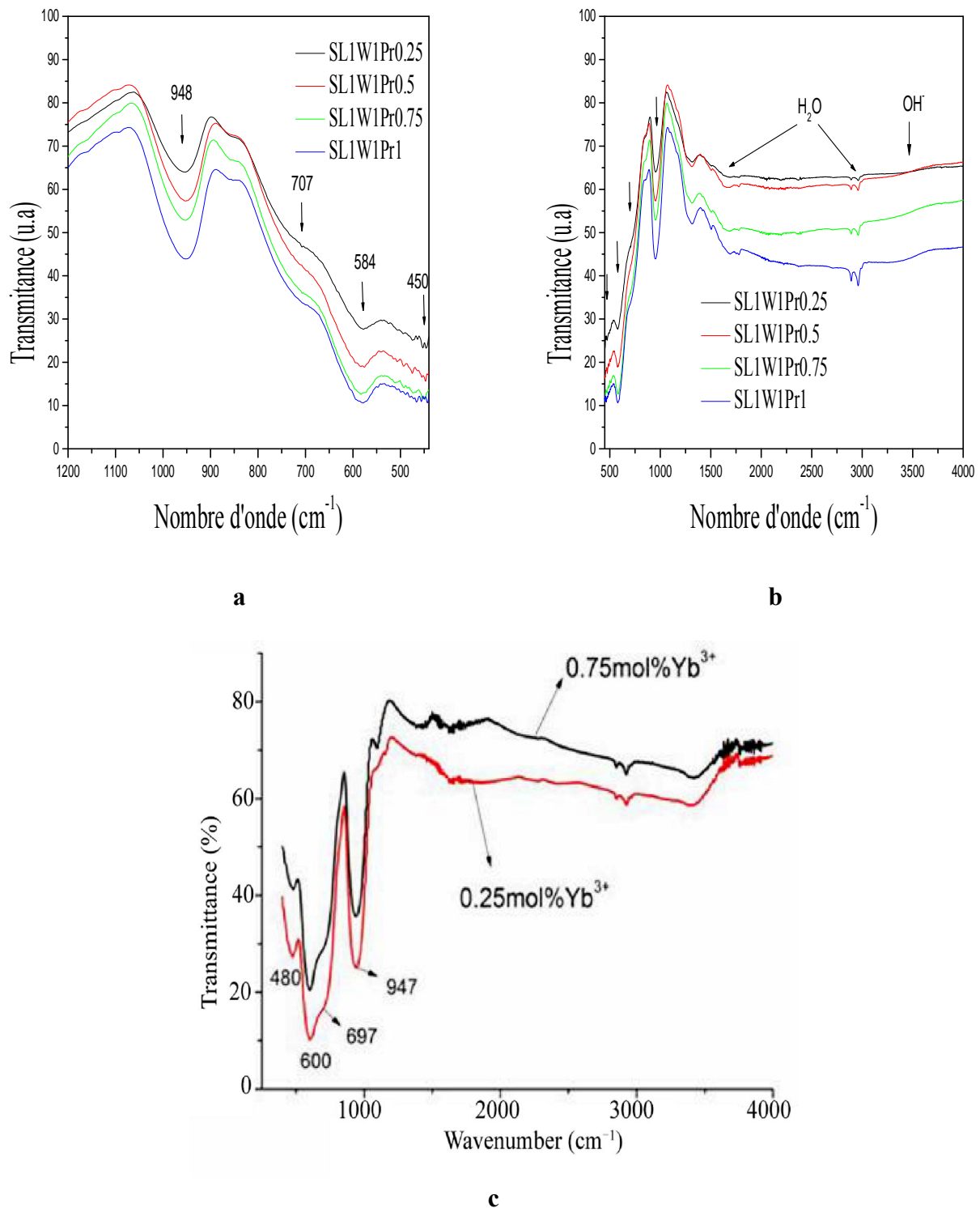


**Figure (III.6) :** Spectres infrarouges des échantillons vitreux de composition chimique :  $(59.5-x)Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3-0.5PrF_3-xYb_2O_3$  ( $x = 0.5, 1\text{ mol.}\%$ ).

### ■ Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

La figure (III.7) montre les spectres IR de les verres de  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{WO}_3\text{-}x\text{PrF}_3$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$  mol.%) (SL1W1Prx) comprise entre  $400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . On observe quatre bandes d'absorption : première bande d'absorption près de  $445$  et  $474\text{ cm}^{-1}$  est attribué à doublement dégénérés flexion vibrations des unités structurales  $[\text{SbO}_3]$  et deuxième bande d'absorption près de  $583$  et  $597\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des vibrations de flexion symétriques de  $\text{Sb-O-Sb}$ . Troisième bande d'absorption près de  $707$  et  $715\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des vibrations d'élongations doublement dégénérées de l'unité structurale  $\text{SbO}_3$  [14]. Quatrième bande d'absorption près de  $943$  et  $948\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongations de  $\text{W-O}$  et  $\text{W=O}$  dans les unités structurales  $\text{WO}_4$  et  $\text{WO}_6$  [15], et peut être due aux vibrations d'élongations de la liaison  $\text{Si-O}$  dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [13], qui sont présents dans les verres à cause de la contamination des creusets en silice au cours de la synthèse, cette bande n'était pas observée dans des verres riches en antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , élaborés dans des creusets en platine (Pt) [13]. Dans les verres, les ions  $\text{Sb}^{3+}$  forment un environnement de coordination triple avec de l'oxygène et  $\text{Sb}^{3+}$  se comporte comme un cation formant réseau classique dans des verres d'oxydes, la création d'un réseau aléatoire continu de  $\text{Sb-O-Sb}$ . La position de la bande de phonon le plus élevé est important parce que la désintégration multi-phonon des ions de terres rares dans un verre dépend de l'énergie de phonon maximale du verre hôte [16,17]. Dans ce genre de verre antimone, la plus haute bande ( $600\text{ cm}^{-1}$ ) peuvent être attribués à la vibration de  $\text{W-O}$ . L'énergie de phonon maximale du verre est faible [18,19]. Ils ont montré que l'addition de  $\text{Li}^+$  favorise la formation de paires de tungstène. La distance moyenne entre les ions  $\text{W}^{5+}$  diminue en fait de  $0.453\text{ nm}$  pour le verre sans lithium à  $0.37\text{ nm}$  pour le verre contenant du lithium. Dans le même système de verre  $\text{Li}_2\text{O-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ , Boulich et al. [20]. Les fonctions des ions  $\text{Li}^+$  signalées se concentrent sur le changement de structure à proximité des ions RE, c'est-à-dire que les ions  $\text{Li}^+$  peuvent augmenter l'asymétrie locale autour des ions RE, puis créer un environnement plus favorable pour la luminescence des terres rares [21].

On peut noter dans tous les verres trois bandes : première bande à  $1632\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) présente dans les poudres de départ sous forme d'impuretés et à l'humidité de l'air lors de la synthèse des verres [22], deuxième bande à  $2920\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la présence de liaisons hydrogène [23]. Dernière bande à  $3448\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{OH}^-$ ) sont attribuées aux vibrations de flexion d'O-H, étirant respectivement les vibrations d'O-H et les groupes hydroxyles caractéristiques de l'eau de l'air [23], ainsi que de l'eau des matériaux de départ. On sait que la présence de la teneur en OH augmente les pertes optiques et diminue ensuite l'efficacité quantique des verres dopés au RE.



**Figure (III.7)** : Spectres infrarouges des échantillons vitreux de composition chimique : (a, b)-  $(80-x)Sb_2O_3-10Li_2O-10WO_3-xPrF_3$  ( $x = 0.25, 0.75, 0.5, 1$  mol.%), c-  $(79.75-x)Sb_2O_3-10Li_2O-10WO_3$  co-dope  $0.25Er^{3+}/xYb^{3+}$  ( $x = 0.25, 0.75$  mol.%) [8].

Le tableau (III.1) données résume d'information les positions de bande IR pour chaque échantillon.

Groupe structurale	SN1W <sub>x</sub> Pr0.25			SN2W2Pr0.5Ybx		SL1W1Prx			
	1	2	3	0.5	1	0.25	0.5	0.75	1
$\nu_1$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> symétriques d'élongations (stretching), et peut être à la vibration d'élongations de W-O et W=O dans les unités structurales WO <sub>4</sub> et WO <sub>6</sub> (cm <sup>-1</sup> )	948	940	945	943	944	948	943	944	946
$\nu_2$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> symétriques de flexion (bending) (cm <sup>-1</sup> )	588	585	590	597	594	584	597	583	590
$\nu_3$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d'élongations doublement dégénérer (cm <sup>-1</sup> )	711	716	712	707	710	707	715	710	708
$\nu_4$ -SbO <sub>3</sub> bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer (cm <sup>-1</sup> )	456	457	464	460	451	450	445	474	467
Vibration de l'hydroxyle OH <sup>-</sup> (cm <sup>-1</sup> )	3443	3489	3459	3472	3472	3435	3427	3404	3450
Groupement de H <sub>2</sub> O (cm <sup>-1</sup> )	1641	1695	1777	1674	1783	1631	1652	1675	1690
Groupement de H <sub>2</sub> O (liaison hydrogène) (cm <sup>-1</sup> )	2976	2926	2924	2965	2965	2966	2958	2968	2958
Des vibrations d'élongation des liaisons simples W-O et W-O-W dans les unités structurales WO <sub>4</sub> ou WO <sub>6</sub> (cm <sup>-1</sup> )	850	851	848	838	843	-	-	-	-

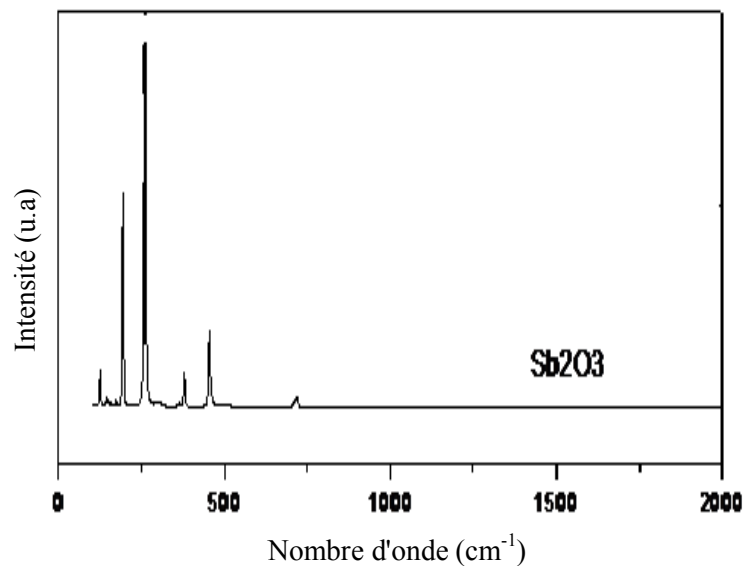
**Tableau (III.1) :** Les bandes IR observe dans les échantillons préparés.

### II. 1. 3. Spectroscopie Raman:

Les références utilisées sont l'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ . Les spectres Raman des verres  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}\text{-}20\text{WO}_3$  et  $79.75\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{WO}_3\text{-}0.25\text{PrF}_3$  sont présentés sur la figure (III. (10,11)).

#### ▀ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :

Les études antérieures de Miller et Cody [24] ont montré que sur le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  vitreux présente un spectre de Raman complexe, constitué de bandes larges situées respectivement à  $605\text{ cm}^{-1}$  (faible),  $465\text{ cm}^{-1}$  (moyenne) et  $408\text{ cm}^{-1}$  (forte), formant un massif asymétrique mal résolue ainsi qu'une bande d'intensité moyenne à  $165\text{ cm}^{-1}$  (figure de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  vitreux). Ce spectre a été interprété en termes d'édifices moléculaires  $\text{O}_2\text{Sb-O-SbO}_2$  constitués d'unités pyramidales à base triangulaire  $\text{SbO}_3$ , reliées entre elles par des ponts  $\text{Sb-O-Sb}$ . Ainsi les bandes à  $165\text{ cm}^{-1}$  et  $605\text{ cm}^{-1}$  ont pu être attribué respectivement aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique des ponts  $\text{Sb-O-Sb}$ , et les bandes situées à  $408\text{ cm}^{-1}$  et  $465\text{ cm}^{-1}$  aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique des pyramides  $\text{SbO}_3$ . La bande centrée à  $691\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations antisymétriques des ponts  $\text{Sb-O-Sb}$ .

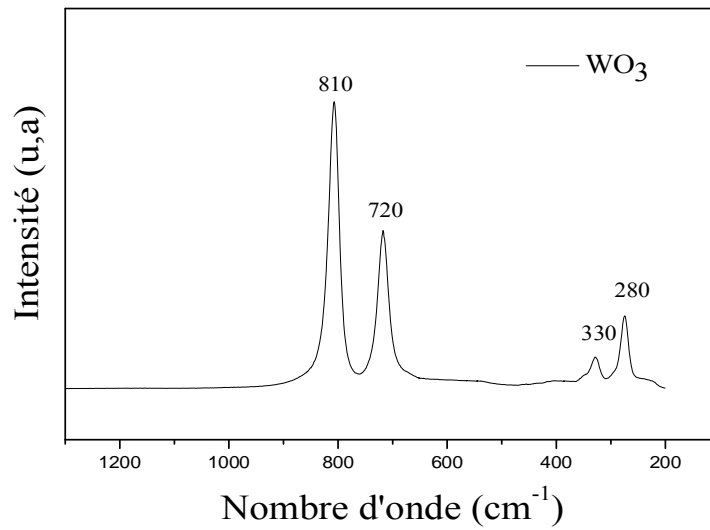


**Figure (III.8) :** Spectre Raman de l'oxyde d'antimoine.

#### ▀ $\text{WO}_3$ :

La figure (III.9) présente le spectre Raman, présente deux bandes situées à  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $720\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique de liaisons  $\text{W-O-W}$ , respectivement, et deux autres de plus faible intensité à  $330\text{ cm}^{-1}$  et  $280\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées de vibrations de flexion des octaèdres  $\text{WO}_6$  [25]. Ainsi, ce composé possède à la fois des liaisons  $\text{W-O-W}$  qui relient les octaèdres  $\text{WO}_6$  dans le plan et des liaisons  $\text{W-O}$  terminales entre les plans  $\text{WO}_6$  mais tous les atomes de tungstène sont coordonnés au 6<sup>ème</sup>.

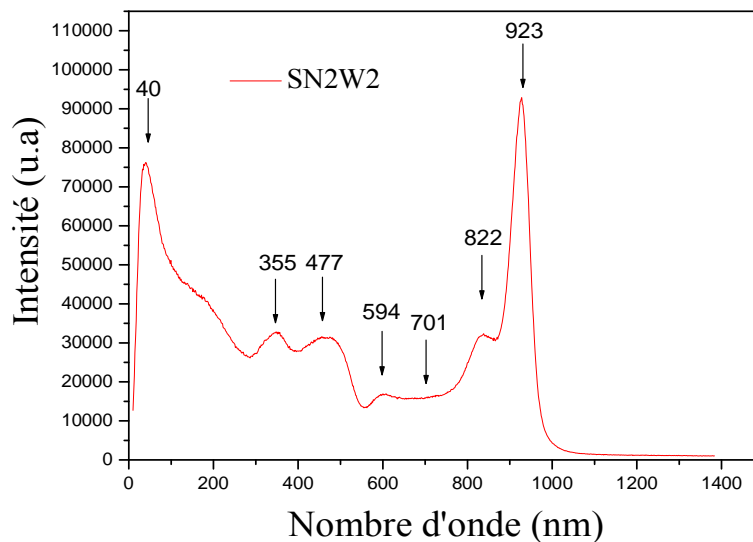




**Figure (III.9) :** Spectre Raman  $WO_3$  [25].

■ **Cas de verre  $60Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3$ :**

La figure (III.10) présente le spectre Raman de verre de composition  $60Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3$ .



**Figure (III.10) :** Spectre Raman de verre  $60Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3$ .

On observe septième bandes d'absorption en forme trois groupe : première bande s'appelle le pic de Boson (BP) qui se trouve pic important entre  $40\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est attribuées de vibrations pour le pic Boson, car ce pic représente la signature de l'inhomogénéité du verre considéré et qui est universel dans les spectres Raman des solides non-cristallins, tels que les verres. Cette bande est propre aux matériaux désordonnés et n'a pas d'équivalent dans les

cristaux. Le pic de Boson est une conséquence de l'excès de densité d'états de vibrations et constitue une caractéristique universelle des verres [26]. Deuxième il existe trois modes de vibration bien distincts des trigonales pyramides (tp)  $SbO_3$  du l'unité structurales, et qui sont situées à 477, 594 et 701  $cm^{-1}$  [27]. Troisième l'ajout de  $WO_3$  entraîne l'apparition de trois nouvelles bandes vers 355, 822 et à 923  $cm^{-1}$  [28]. La bande de faible intensité vers 312-355  $cm^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations de flexion de W-O-W dans les unités  $WO_6$  [29] reliés par leurs sommets et l'épaulement, peu visible, vers 837-822  $cm^{-1}$  aux liaisons pontantes W-O-W d'entités  $WO_6$  ou  $WO_4$  [30]. Enfin, la bande située à 923-932  $cm^{-1}$  aux vibrations d'élongations de liaisons W-O et W=O associées avec les unités structurales  $WO_4$  et  $WO_6$ , respectivement [26].

#### ■ Cas de verre: 79.75 $Sb_2O_3$ -10 $Li_2O$ -10 $WO_3$ -0.25 $PrF_3$ :

La figure (III.11) présente le spectre Raman de verre définis par la loi de composition 79.75 $Sb_2O_3$ -10 $Li_2O$ -10 $WO_3$ -0.25 $PrF_3$  dans domaine 0-1600  $cm^{-1}$ . On observe huitième bandes d'absorption est : première bande s'appelle le pic de Boson (BP) qui est universel de l'excès de densité d'état dans le spectre Raman dans le region basse fréquence entre 100 vers 325  $cm^{-1}$ , qui se trouve grand pic important à 157  $cm^{-1}$ , cette bande est attribuées de vibrations pour le pic Boson [26,31], qui est universel dans le spectre Raman des solides non-cristallins [31]. Cette réduction peut être liée au regroupement des ions du dopant  $PrF_3$  (formation des clusters) en raison de l'absence des sites appropriés dans le verre hôte. Deuxième les bandes à 445, 598  $cm^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibrations  $\nu_4$  déformation antisymétrique et  $\nu_3$  d'élongation antisymétrique de l'unité structurale  $SbO_3$ , respectivement [13,24]. Il existe également une bande à 318  $cm^{-1}$  qui est attribuée d'après Terashima et al au mode de groupe [13]. Troisième l'ajout de  $WO_3$  entraîne l'apparition de trois nouvelles bandes vers 223, 360, 860 et à 930  $cm^{-1}$  [28]. La bande de faible intensité vers 242  $cm^{-1}$  et 330  $cm^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations de flexion de W-O-W dans les unités  $WO_6$  [29]. Les deux bandes à 819 et 923  $cm^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de flexion de W-O et W=O associées aux unités  $WO_4$  et  $WO_6$ , respectivement [32-34].

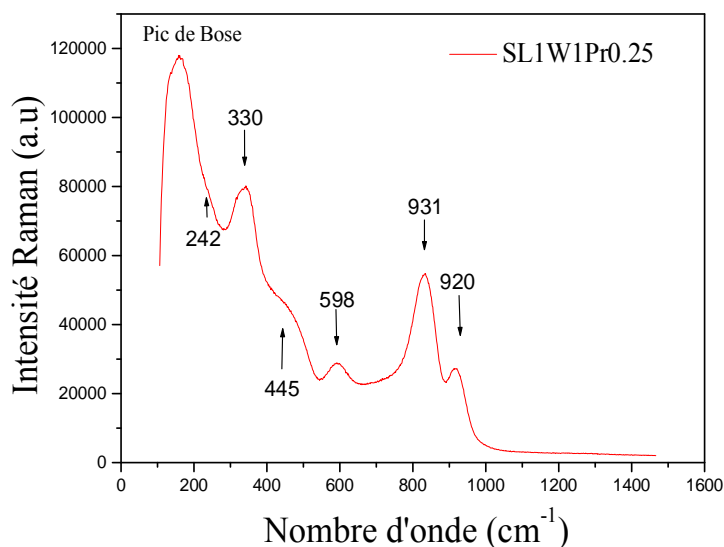


Figure (III.11) : Spectre Raman de verre SL1W1Pr0.25.

En présence de tungstène dans les verres d'antimoine, le pic Raman est décalé vers les hautes fréquences, cela indique que ce sont les liaisons W-O qui sont prédominantes et donc qui "marquent". Récapitulatif des bandes principales Raman et IR avec leurs attributions possibles dans tableau (III.2).

Bande Infrarouge	Bande Raman	Attributions
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
3435	-	Vibrations d'élongation $\nu_{O-H}$ de l'eau
1631	-	Vibrations de déformation $\delta_{O-H}$ de l'eau [35]
1400	-	Artéfact dû au KBr
-	930	Vibrations d'étirement tétraédriques WO <sub>4</sub>
<600	-	Vibrations des ions Li <sup>+</sup> et RE à travers le réseau de verre [36]
504	-	W-O-W
879	-	W-O-W en WO <sub>6</sub>
948	-	W=O
	279	W-O-W bond in WO <sub>6</sub>
	921	O=W
855	837-864	Stretching vibrations de W-O-W in WO <sub>4</sub> ou WO <sub>6</sub> unités structurales
948	921-932	Les vibrations d'élongations de W-O <sup>-</sup> et / ou W = O dans les unités WO <sub>4</sub> et WO <sub>6</sub> et la vibration de valence polarisée totalement symétrique des liaisons W-O
-	280-380	Modes de pontage de constituants de verre de métaux lourds (c'est-à-dire Pb, Sb, Nb, W) [37]

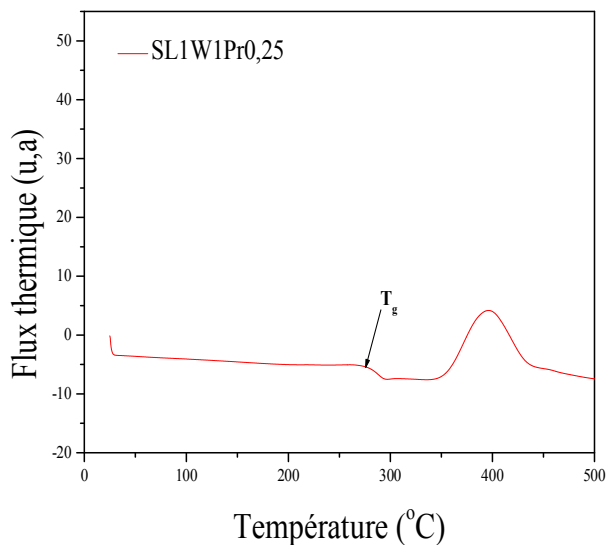
**Tableau (III.2) :** Récapitulatif des bandes principales Raman et IR de verre SL1W1Pr025.

## II.2. Propriétés thermiques :

### ▮ Cas de verre 79.75Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-10WO<sub>3</sub>-0.25PrF<sub>3</sub>:

Le courbe de DSC pour le verre de composition 79.75Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Li<sub>2</sub>O-10WO<sub>3</sub>-0.25PrF<sub>3</sub> (SL1W1Pr0.25), sont présentées dans la figure (III.12). Pour le verre SL1W1Pr0.25 avec le pourcentage de 10 mol.% en WO<sub>3</sub>, la courbe de DSC montre l'existence d'un second pic exothermique qui indique la cristallisation de deux phases cristallines.

Le tableau (III.3) données les valeurs de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, la température de début de cristallisation T<sub>x</sub> et la température de maximum de pic de cristallisation T<sub>p</sub>. Le facteur de stabilité thermique  $\Delta T = T_x - T_g > 100^\circ\text{C}$  pour les verres élaborés, montre que les verres d'antimoine étudiés dans ce travail sont très stables envers la cristallisation T<sub>x</sub>. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans avoir le risque de provoquer une recristallisation.



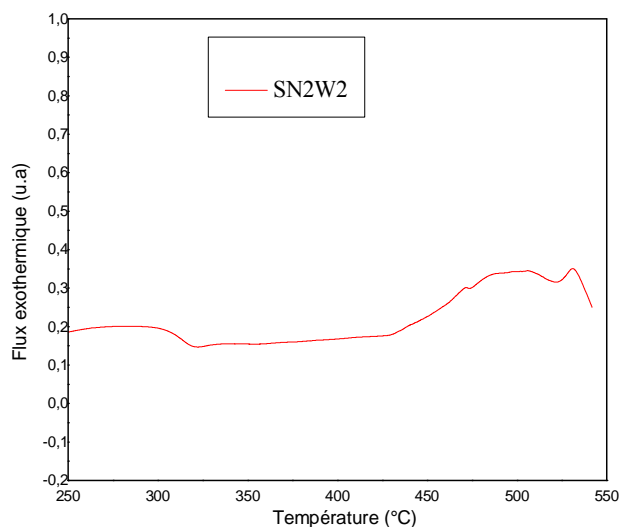
**Figure (III.12)** : Courbe DSC de verre  $79.75Sb_2O_3-10Li_2O-10WO_3-0.25 Pr$ .

$xPr^{3+}$ (mol.%)	Verre SLW1Prx $(80-x)Sb_2O_3-10Li_2O-10WO_3-xPrF_3$				
	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	S (°C)
0.25	274.24	359.47	394.33	85.23	11.21

**Tableau (III.3)** : Verre SL1W1 dopée  $0.25Pr^{3+}$  et leurs propriétés thermiques.

■ **Cas de verre  $60Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3$ :**

Les résultats de l'analyse thermique sont présents dans le tableau (III.4). De part la valeur de  $\Delta T$ , on peut dire que l'ajout de 20 mol.%  $WO_3$  modifie peu la stabilité de verre contre la dévitrification. Plus l'écart entre et est grand, plus le verre est thermiquement stable.



**Figure (III.13)** : Courbe de DSC de verre  $60Sb_2O_3-20Na_2O-20WO_3$ .

xWO <sub>3</sub> (mol.%)	Verre SNW 60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-xWO <sub>3</sub>				
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔT (°C)	S (°C)
20	302	439	-	137	-

**Tableau (III.4)** : Températures caractéristiques de verre 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Na<sub>2</sub>O-20WO<sub>3</sub>.

## II.3. Propriétés Mécaniques :

### II.3.1. Masse volumique :

Le tableau (III.5) regroupe les valeurs de masse volumique obtenues par cette méthode sur les échantillons. Nous avons étudié l'influence de l'oxyde de métal de transition (WO<sub>3</sub>) et dopée Pr<sup>3+</sup> et co-dope Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> sur la masse volumique, le volume molaire. Le tableau (III.5) montrent bien l'influence de l'oxyde alcalin, concentration de dope Pr<sup>3+</sup> et d'oxyde de métaux de transition sur la masse volumique et le volume molaire des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> (M = Li, Na) dope Pr<sup>3+</sup> et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub> co-dopé Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, on remarque une diminution dans le volume molaire avec l'augmentation d'oxyde de métaux de transition et les ions terres rares selon la relation suivante :

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (\text{III.1})$$

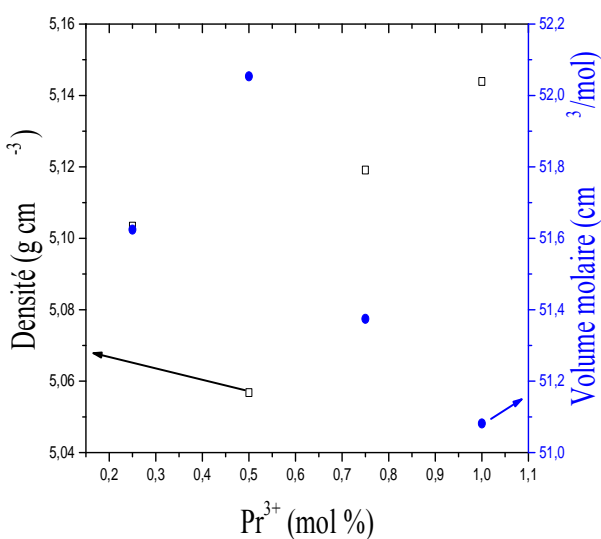
Avec : M : Masse molaire du verre.

ρ: Densité de verre.

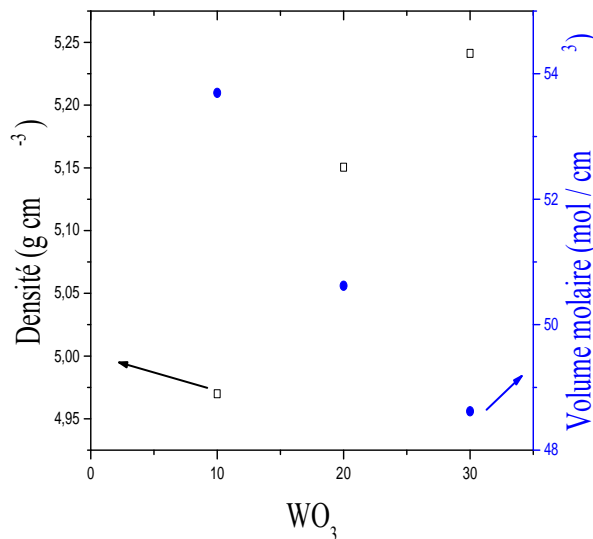
Echantillon	Densité ± 0.01 (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)
SL1W1Pr0.25	5.1034	51.6243
SL1W1Pr0.5	5.0568	52.0538
SL1W1Pr0.75	5.1191	51.3746
SL1W1Pr1	5.1439	51.0815
SN1W1Pr0.25	4.9699	53.6956
SN1W2Pr0.25	5.1505	50.6190
SN1W3Pr0.25	5.2412	48.6069
SN2W2Pr0.5Yb0.5	4.8194	50.3071
SN2W2Pr0.5Yb1	4.8753	49.8356

**Tableau (III.5)** : Densité et volumes molaires des verres.

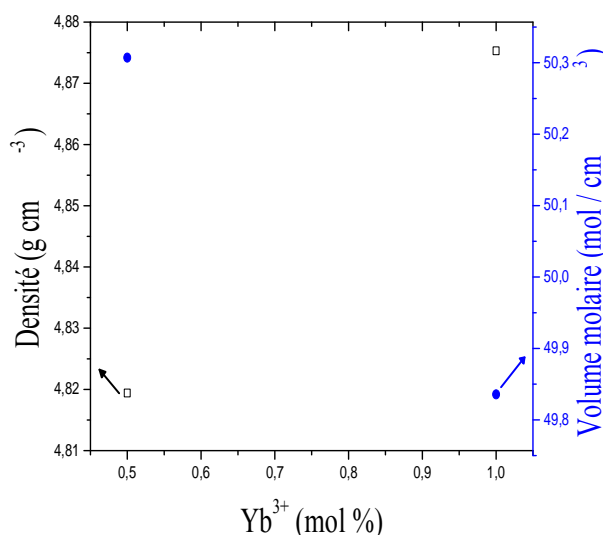
D'une manière générale, les variations de la densité et du volume molaire suivant la concentration en WO<sub>3</sub> des verres: SN1W<sub>x</sub>Pr0.25 (x = 1, 2, 3), Pr<sup>3+</sup> des verres: SL1W1Pr<sub>x</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1 mol.%) et Yb<sup>3+</sup> des verres: SN2W2Pr0.5Yb<sub>x</sub> (x = 0.5, 1 mol.%) est directement influencée par la masse volumique des éléments qui le composent sont reportées sur les figures (III.14 (a, b, c)).



a: SN1W1Pr<sub>x</sub> (x : 0.25, 0.5, 0.75, 1 mol.%)



b: SN1W<sub>x</sub>Pr0.25 (x : 1, 2, 3)



c: SN2W2Pr0.5Yb<sub>x</sub> (x : 0.5, 1 mol.%)

**Figure (III.14) :** Variation densité et de le volume molaire en fonction de la composition.

La tendance générale des courbes (figure (III.14b)) est une augmentation de la densité avec la diminution de la concentration en  $Sb_2O_3$ . La densité de  $Sb_2O_3$  vitreux estimée à  $5.05 \text{ g.cm}^{-3}$  [2], est presque similaire à celle mesurée par Hasegawa et al ( $5.07 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [38]. Etant donné que la masse volumique de  $WO_3$  cristallin est de  $7.16 \text{ g.cm}^{-3}$ , la densité de  $Na_2O$  :  $2.532 \text{ g.cm}^{-3}$  et la densité de  $Li_2O$  :  $2.11 \text{ g.cm}^{-3}$ , on peut là encore dire que le verre acquière progressivement certaines caractéristiques physiques de  $WO_3$ . Puisque les atome de W ont des rayon ioniques inferieurs à celui d'antimoine dans l'ordre  $R_{W6+}(0.42\text{\AA})$  et  $R_{W4+}(0.62\text{\AA}) < R_{Sb3+}(0.74\text{\AA})$ . La dépendance de la densité sur la composition est en accord avec le poids et la taille des oxydes constitutifs. De ce faite, la densité des verres contenant  $WO_3$  augmentation de la densité.

## II.4. Propriétés optiques :

### II.4.1. Détermination du gap optique :

La bande interdite optique ( $E_g$ ) est un paramètre important pour décrire les matériaux luminescents à l'état solide. La bande interdite optique des verres a été calculée sur la base de leurs spectres d'absorption, pour comprendre leurs transitions induites optiquement. Le principe suivant à cette technique est qu'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite sera absorbé. L'augmentation rapide du coefficient d'absorption est appelée le bord d'absorption fondamental. Normalement, le bord d'absorption optique pour les matériaux amorphes est interprété en termes de transitions indirectes à travers une bande interdite [39].

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ \frac{h\nu}{E_u} \right] \quad (\text{III.2})$$

$E_u$ : est l'énergie d'Urbach qui représente la largeur de la queue, terme employé pour signifier les états électroniques localisés dans la bande interdite la coupure aux courtes longueurs d'onde qui est généralement située dans le domaine UV-Visible est appelée band gap optique. On peut l'estimer par son coefficient d'absorption linéaire [40], et on le détermine par la loi de Bér-Lambert :

$$\alpha = \frac{1}{l} \ln \left[ \frac{I}{I_0} \right] \quad (\text{III.3})$$

Avec  $I_0$  : Intensité du rayonnement incident à une longueur d'onde donnée.

$I$  : Intensité du rayonnement transmis.

$l$  : Épaisseur de verre traversé.

Le coefficient d'extinction qui peut être exprimé en fonction de coefficient d'absorption [41] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{III.4})$$

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

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1.24}{\lambda_g} \quad (\text{III.5})$$

Selon Tauc [42], on peut considérer principalement trois régions distinctes dans la limite d'absorption pour les semi-conducteurs amorphes:

- La région de faibles valeur de  $k$  ( $\leq 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), c'est à dire les transitions entre états de queue "tail-to-tail" relatif aux défauts du matériau amorphe et les impuretés.
- La région exponentielle ( $1 \leq k \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) est appelée région d'Urbach. L'absorption dans cette région est due aux transitions optiques entre les états de queue et les états étendus. Le coefficient d'absorption varie exponentiellement avec l'énergie du photon ( $h\nu$ ) (équation (III.6)). L'énergie d'Urbach [43] correspond à la largeur de la bande de queue à plus étendue.

En outre, l'énergie d'Urbach peut être utilisée pour identifier le degré de désordre dans les matériaux amorphes [44].

$$E_u = \left[ \frac{d \ln \alpha}{dh \nu} \right]^{-1} \quad (\text{III.6})$$

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie des photons  $E = h \nu$ , on peut accéder à la valeur de  $E_u$ .

- La région de forte absorption ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) discutée par Mott et Davis [45], correspondant aux transitions entre les étendus de la bande de conduction et de valence. Elle est caractérisée par la loi décrite par l'équation (III.7) [44] :

$$\alpha = \frac{B [h \nu - E_{opt}]^r}{h \nu} \quad (\text{III.7})$$

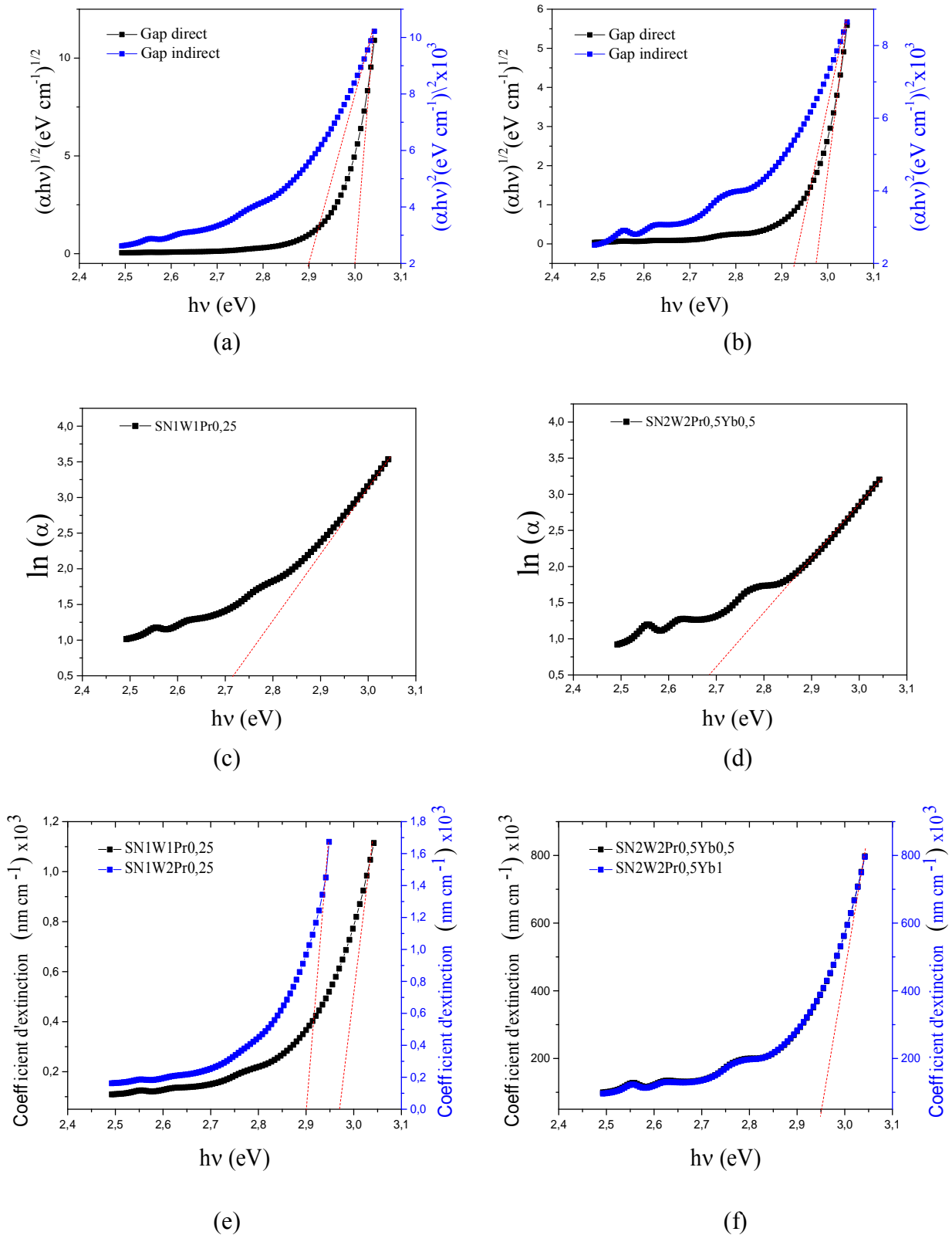
Où  $B$  est une constante qui dépend de la probabilité de transition [46],  $\omega$  est la fréquence angulaire du photon incident,  $E_{opt}$  est le gap optique et  $r$  un exposant qui caractérise le processus de transition. En général pour les verres  $r$  est égal à 2, 3 ce qui correspond à des transitions permises indirectes et  $r = 1/2, 3/2$  correspond à des transitions permises directes.

#### ■ Cas des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>-PrF<sub>3</sub> et Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>-PrF<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

Les valeurs de l'énergie du gap optique  $E_{opt}$  ont été obtenues par une extrapolation des lignes droites des courbes représentant les différentes transitions ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie de photon ( $h \nu$ ) et des courbes représentant le coefficient d'extinction ( $k$ ) en fonction de l'énergie de photon ( $h \nu$ ). Les valeurs de l'énergie du gap optique  $E_{opt}$  des verres SNW dopé praséodyme et SN2W2 codopée praséodyme / ytterbium, sont récapitulées dans le tableau (III.6 (a,b)) illustre les données calculées à partir de l'équation (III.(4,6,7)). L'énergie du gap optique diminue progressivement lorsque la teneur en WO<sub>3</sub> augmente et la frontière UV est repoussée vers les longueurs d'ondes supérieures.

L'énergie d'Urbach  $E_u$  est un paramètre qui représente la largeur des queues de bandes des états localisés dans le gap, donnant ainsi une idée sur le degré d'ordre de la structure. Ce paramètre peut être obtenu en traçant  $\ln(\alpha) = f(h \nu)$ . On obtient une droite : l'inverse de sa pente nous donne  $E_u$  (voir figure (III. 15 (c, d))). Les valeurs obtenues sont données dans le tableau (III.6 (a, b)). Les faibles valeurs des énergies d'Urbach  $E_u$  pourraient être un indice d'un nombre réduit de défauts dans les verres.





**Figure (III.15) :** Détermination : (a, b) de l'énergie du gap optique  $E_{opt}^{dir}$  et  $E_{opt}^{ind}$ , (c, d) de l'énergie d'Urbach dans le verre de SN1W1Pr0.25 et SN2W2Pr0.5Yb0.5 et (e, f) coefficient d'extinction dans les verres : SN1W1Pr0.25, SN1W2Pr0.25, SN2W2Pr0.5Yb0.5 et SN2W2Pr0.5Yb1.

	Verre		
	SN1W1Pr0.25	SN1W2Pr0.25	SN1W3Pr0.25
$E_{opt}$ pour k(experimental) (eV) $\pm(0.02)$	2.97	2.90	2.81
$E_{opt}$ pour model Mott-Davis (eV) $\pm$ (0.02):			
Direct allowed transition $r=1/2$	3.00	2.91	2.87
Direct forbidden transition $r=3/2$	2.98	2.89	2.78
Indirect allowed transition $r=2$	2.90	2.87	2.85
Indirect forbidden transition $r=3$	2.89	2.84	2.71
Energie d'Urbach $E_u$ (eV) $\pm$ (0.02)	0.11466	0.1070	0.1046

Tableau (III.6a) : Valeurs des énergies du gap optique et l'énergie d'Urbach des verres SN1WxPr0.25.

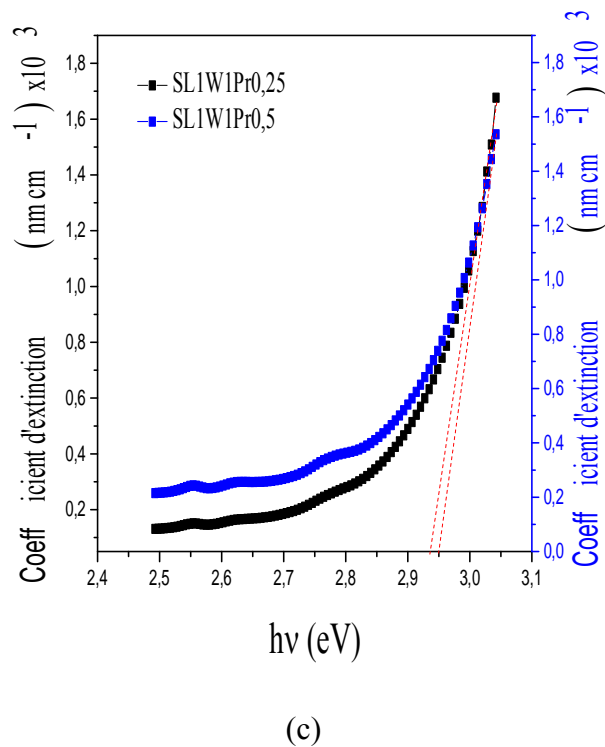
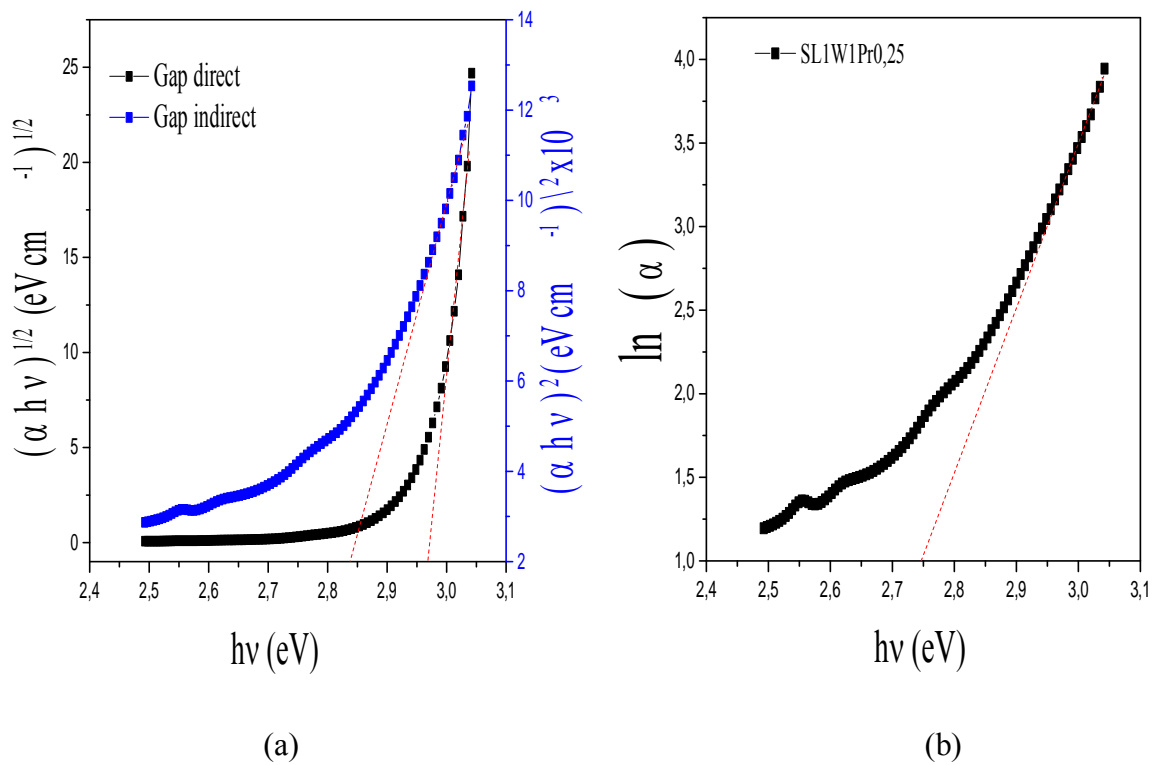
	Verre	
	SN2W2Pr0.5Yb0.5	SN2W2Pr0.5Yb1
$E_{opt}$ pour k (experimental) (eV) $\pm$ (0.02)	2.95	2.95
$E_{opt}$ pour model Mott-Davis (eV) $\pm$ (0.02):		
Direct allowed transition $r=1/2$	2.975	2.967
Direct forbidden transition $r=3/2$	2.94	2.93
Indirect allowed transition $r=2$	2.93	2.89
Indirect forbidden transition $r=3$	2.90	2.86
Energie d'Urbach $E_u$ (eV) $\pm$ (0.02)	0.1228	0.1271

**Tableau (III.6b) :** Valeurs des énergies du gap optique et l'énergie d'Urbach des verres SN2W2Pr0.5Ybx.

D'après le tableau (III.6 (a,b)), nous constatons que l'énergie du gap optique diminue légèrement avec l'introduction d'oxyde d' $WO_3$  et d' $PrF_3$  et  $Yb_2O_3$ . L'énergie  $E_{opt}$  est influencée non seulement par la composition chimique, mais également par la structure de la matrice hôte choisie. La valeur  $E_u$  indique le désordre dans le matériau et les variations dans les valeurs de  $E_u$  sont dus à la formation de défauts dans les verres. Les valeurs relativement faibles de l'énergie d'Urbach impliquent le fait que les verres étudiés (comparaison entre SN1WxPr0.25 et SL1W1Prx) présentent moins de désordres et moins de défauts, ce qui améliore leur qualité optique.

#### ■ Cas des verres $Sb_2O_3$ - $Li_2O$ - $WO_3$ - $PrF_3$ :

On obtient alors la valeur du gap optique et l'énergie d'Urbach, dans le tableau (III.7) suivant.



**Figure (III.16) :** Détermination : (a) de l'énergie du gap optique  $E_{opt}^{dir}$  et  $E_{opt}^{ind}$ , (b) de l'énergie d'Urbach dans le verre de SL1W1Pr0,25 et (c) coefficient d'extinction dans les verres : SL1W1 dopé 0,25 et 0,5% mol Pr<sup>3+</sup>.

Les valeurs de l'énergie du band gap optique  $E_{opt}$  pour les différentes verres sont obtenues par une extrapolation des lignes droites des courbes représentant  $(h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie de photon  $(h\nu)$ . Une erreur de 0.02 est estimée pour les valeurs de  $E_{opt}$  recueillies dans tous les tableaux (III. (6,7)). L'augmentation de la bande interdite d'énergie optique ( $E_{opt}$ ) avec l'ajout de PrF<sub>3</sub> peut être due à des changements structuraux. L'ajout de PrF<sub>3</sub> peut entraîner une augmentation du degré de localisation des électrons, ce qui augmente le nombre de centres donneurs dans la matrice de verre. En raison diminue du centre du donneur, la bande interdite d'énergie optique augmentation avec l'ajout de PrF<sub>3</sub>.

D'autre part on a constaté que l'énergie du gap optique augmente avec l'augmentation de rayon atomique d'alcalin (comparaison entre deux verres SL1W1Pr0.25 et SN1W1Pr0.25).

	Verre			
	SL1W1Pr0.25	SL1W1Pr0.5	SL1W1Pr0.75	SL1W1Pr1
$E_{opt}$ pour k(experimental) (eV)±(0.02)	2.94	2.95	2.97	2.96
$E_{opt}$ pour model Mott-Davis (eV) ± (0.02):				
Direct allowed transition r=1/2	2.96	2.94	2.93	2.92
Direct forbidden transition r=3/2	2.95	2.92	2.92	2.90
Indirect allowed transition r=2	2.84	2.88	2.90	2.91
Indirect forbidden transition r=3	2.82	2.86	2.88	2.89
Energie d'Urbach $E_u$ (eV) ± (0.02)	0.1241	0.1222	0.1129	0.1015

**Tableau (III.7) :** Valeurs des énergies du gap optique et l'énergie d'Urbach des verres SL1W1Prx.

#### II.4.2. L'indice de réfraction:

L'indice de réfraction est une grandeur importante et la première propriété optique mesurée dans la science des verres. L'indice de réfraction n'est pas une constante mais il dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente à la laquelle s'effectue la mesure. L'indice de réfraction peut être mesuré par plusieurs méthodes. Dans notre travail, la méthode utilisée pour mesurer les indices de réfraction des échantillons vitreux étudiés est caractérisée par la loi décrite par l'équation [47] :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (III.8)$$

Où  $E_g$  est la bande interdite optique du verre, calculée à partir des bords d'absorption optique à l'aide du modèle de Tauc du tableau (III.6 et 7).

Cette augmentation de l'indice de réfraction est par ailleurs un résultat prévisible car l'atome de tungstène est très polarisable. Il interagit donc de manière forte avec la lumière transmise et modifie donc certaines de ses propriétés telles que sa vitesse. D'ailleurs

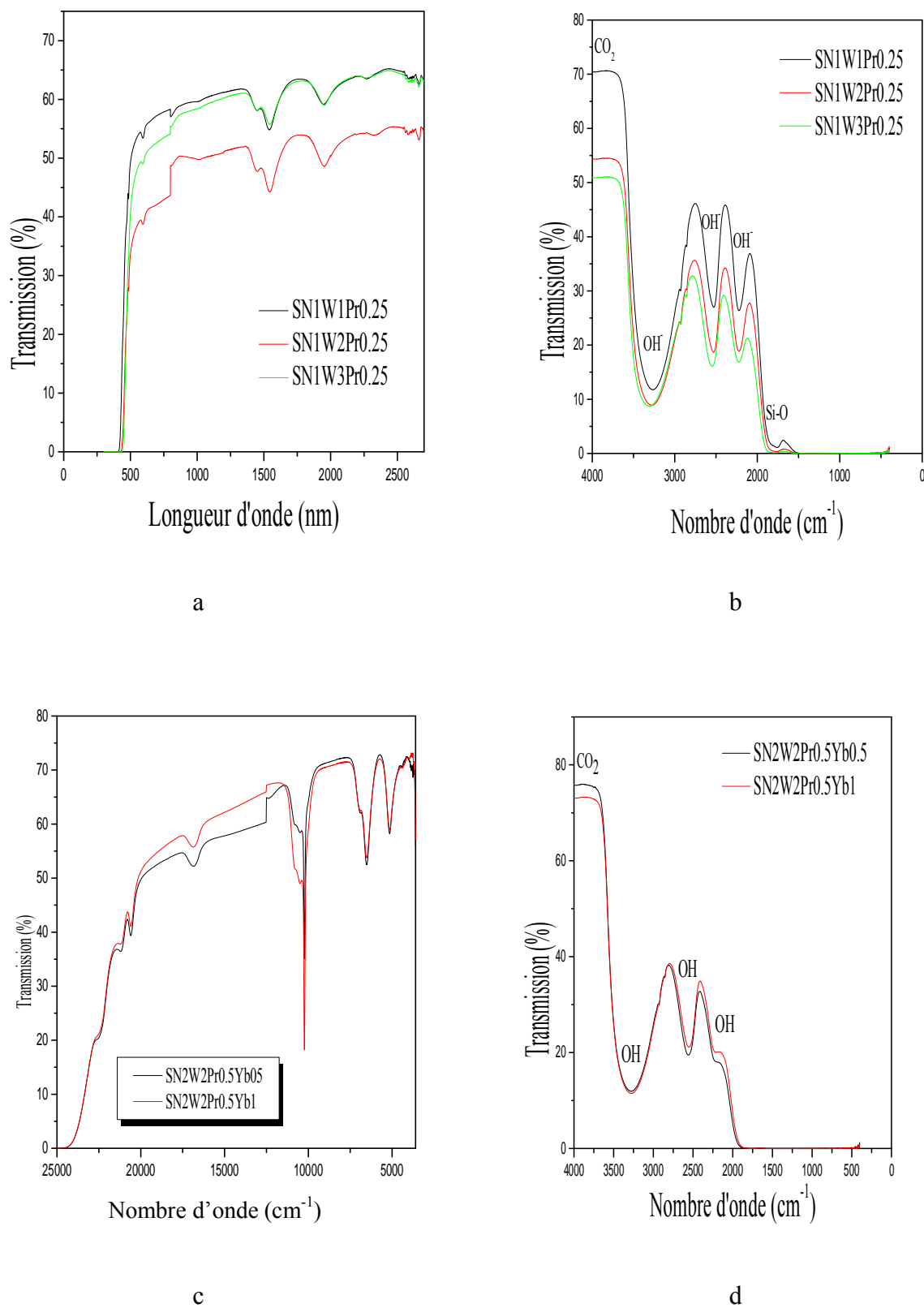
l'introduction de métaux de transition dans les verres a en général pour effet d'augmenter leur indice de réfraction [48]. Les verres possédant un fort indice de réfraction ont en général des comportements optiques non linéaires [48,49]. Les valeurs de l'indice de réfraction les plus élevées sont observées dans le système  $59.75\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-30\text{WO}_3-0.25\text{PrF}_3$ . Ils augmentent avec l'ajout d'oxydes alcalins, surtout d'oxyde de lithium.

### II.4.3. Transmission infrarouge :

#### ■ Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{PrF}_3$ et $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{PrF}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ :

Les spectres de transmission infrarouge pour les verres des systèmes :  $89.75\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3-0.25\text{PrF}_3$  (SN1WxPr0.25) et  $59.5\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3-0.5\text{PrF}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$  (SN2W2Pr0.5Ybx) dans la figure (III.17).

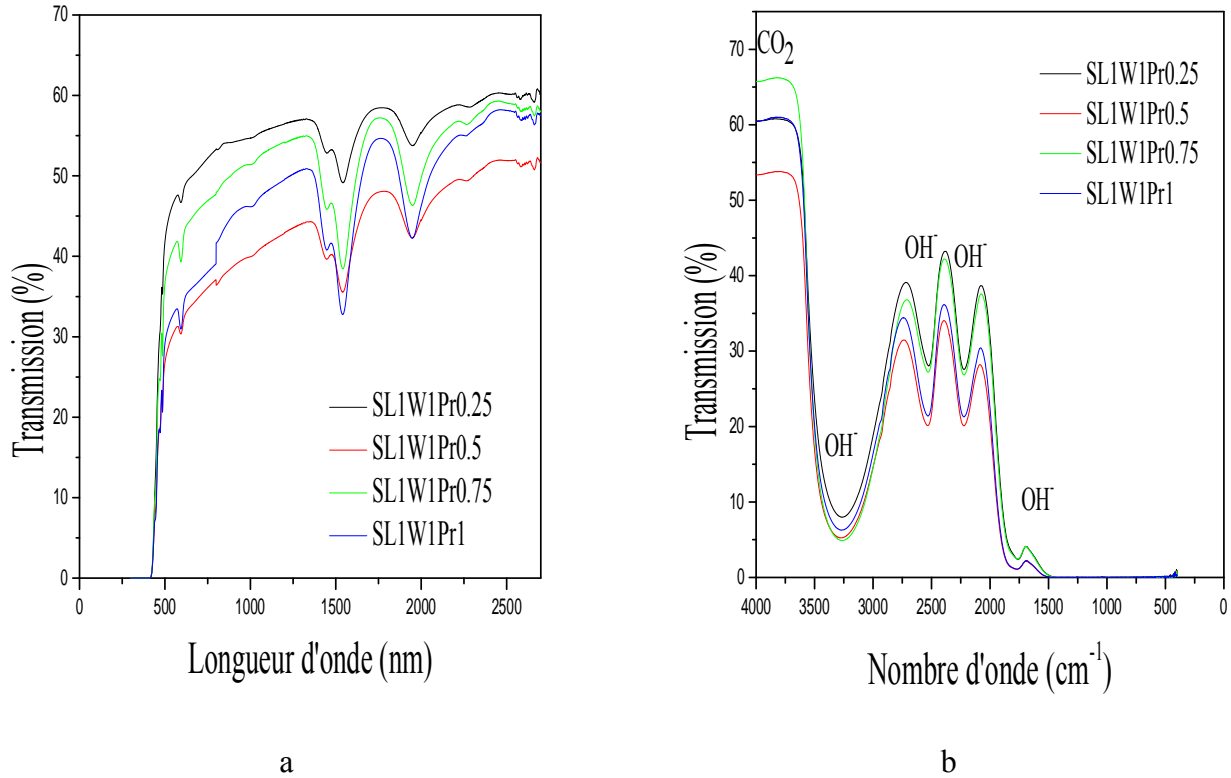
Nous observons l'absorption dans la région visible et proche infrarouge. Pour les verres, dopés  $\text{Pr}^{3+}$  et co-dopés  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  on observe quatre absorption à 3260, 2531, 2224 et 1772  $\text{cm}^{-1}$ , qui peuvent assignés aux bandes d'absorption intrinsèques du groupements  $\text{OH}^-$  et la vibration Si-O. Elles sont classées en trois groupes : 1- Les groupes  $\text{OH}^-$  libres (à 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) [50], 2- Les groupes  $\text{OH}^-$  ont une forte liaison hydrogène (à 2650  $\text{cm}^{-1}$ ), et 3- Les groupes  $\text{OH}^-$  ont une très forte liaison hydrogène (à 2300  $\text{cm}^{-1}$ ), respectivement [51]. Leur présence résulte pour une part de l'humidité contenue dans les produits de départ, mais aussi d'une contamination par l'atmosphère et les conditions de synthèse. Les groupements hydroxyyles contribuent à l'extinction de la photoluminescence de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  par effet «concentration quenching» diminuent principalement la durée de vie de l'état excité à cause de l'interaction ion-ion. Ce résultat permet d'expliquer le phénomène d'auto-extinction de la concentration qui sera bien détaillée pour la caractérisation par photoluminescence dans le chapitre suivant (chapitre IV). En particulier, l'augmentation de la concentration en ion  $\text{OH}^-$  dans l'échantillon diminue le rendement quantique, et accentue les pertes non radiatives entre les niveaux. La bande à présente à 4  $\mu\text{m}$  est liée au  $\text{CO}_2$  piégé dans le verre, en tenant aussi compte des fluctuations de la teneur en gaz carbonique dans l'enceinte de mesure spectrométrique. On peut ainsi observer une bande « en creux » pour le verre SWN. La limite de transparence infrarouge de ces verres se situe vers 1772  $\text{cm}^{-1}$  (5.6  $\mu\text{m}$ ) est liée à la vibration de type Si-O provenant de la contamination du bain de fusion avec la silice des creusets utilisés. Elle devrait être limitée seulement par la frontière d'absorption multiphonon induite par les liaisons Sb-O et qui la placerait vers 6-7  $\mu\text{m}$ .



**Figure (III.17) :** Transmission UV-Vis-IR des verres : (a, b)-  $SN1W_xPr_{0.25}$ , (c, d)  $SN2W2Pr_{0.5}Yb_x$ .

■ **Cas des verres  $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3-PrF_3$  :**

La figure (III.18) présente quatorze bandes absorption dans les spectres de transmission pour les verres SL1W1Prx, respectivement. On observe même la bande d'absorption dans verres SN1W1Prx et SN2W2Pr0.5Ybx.



**Figure (III.18) :** Transmission UV-Vis-IR des verres : SL1W1Prx.

■ **Le coefficient  $\alpha_{OH}$  :**

Le coefficient d'absorption de la bande vibrationnelle de groupe OH ( $\alpha_{OH}$ ) au alentour de  $\sim 3000-3500\text{ cm}^{-1}$ , reflète la teneur des groupes OH dans les matériaux [52] :

$$\alpha_{OH} = \frac{\log\left(\frac{T_0}{T_D}\right)}{l} \quad (III.9)$$

Où  $T_0$  est la valeur de la transmission la plus élevée à  $\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  (2500 nm),  $T_D$  est la transmission de verre à  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  (3125 nm), et  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon.

Dans la littérature, on trouve les équations qui nous permettent de calculer la teneur des groupes OH dans les matériaux. Dans notre cas, nous utilisons l'équation suivante [52,53] :

$$\text{La teneur OH (en ppm)} = 30 \times \alpha_{OH} \quad (III.10)$$

La variation  $\alpha_{OH}$  et  $N_{OH}$  dans les verres SNW, SLW dopée Pr<sup>3+</sup> et SN2W2 codope Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> répertoriée dans le tableau (III.8). Les valeurs obtenues sont dans l'intervalle indiqué pour d'autres systèmes de verre au alcalino-terreux phosphate préparés dans l'air ( $\alpha_{OH} \sim 3-6 \text{ cm}^{-1}$ ) [52,54].

Echantillon	$\alpha_{OH} (\text{cm}^{-1})$	La teneur OH (en ppm) $\pm 0.02$
SN1W1Pr0.25	2.85	85.69
SN1W2Pr0.25	2.73	81.93
SN1W3Pr0.25	3.08	92.47
SN2W2Pr0.5Yb0.5	2.64	79.30
SN2W2Pr0.5Yb1	2.71	81.54
SL1W1Pr0.25	3.16	94.88
SL1W1Pr0.5	3.89	116.96
SL1W1Pr0.75	4.49	134.86
SL1W1Pr1	3.57	107.32

**Tableau (III.8) :** Variation de  $\alpha_{OH}$  et de  $N_{OH}$  dans les verres: SN1WxPr0.25, SN2W2Pr0.5Ybx, et SL1W1Prx.

Pour améliorer les propriétés optiques des échantillons, doit à suivie plusieurs processus de synthèse pour éliminer le bande d'absorption OH<sup>-</sup> [55,56], les impuretés Si-O comme : synthèse du verre sous vide et utiliser un creuset en alumine ou platine.

## II.5. La polarisabilité électronique ( $\alpha_e$ ) et d'autre propriété physique :

La polarisabilité est l'une des propriétés les plus importantes qui régissent la réponse de non-linéarité des matériaux. La non-linéarité optique est causée par la polarisation électronique du matériau exposé à une lumière intense [57]. Parmi les expressions théoriques, l'équation de Lorentz-Lorentz [58] relie la polarisabilité,  $\alpha_e$ , à l'indice de réfraction,  $n$ , comme suit :

$$\left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V_m = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_e \quad (\text{III.11})$$

Où  $\alpha_e$  est polarisabilité électronique,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $V_m$  est volume molaire. Cette équation indique que l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation du terme  $\frac{\alpha_e}{V_m}$ . Puisque la polarisabilité ( $\alpha_e$ ) augmente avec la taille d'ion. Cette valeur plus élevée de  $\alpha_e$  pour le présent verre implique la plus élevé force des liaisons entre les ions Pr<sup>3+</sup>.

En termes de concentration en ions RE, le rayon de polaron ( $r_p$ ) peut être calculé comme suivant [59] :

$$r_p = \frac{1}{2} \left[ \frac{\pi}{6N} \right]^{1/3} \quad (\text{III.12})$$

Et donne la distance inter-ionique ( $r_i$ ) pour les verres dopés avec RE est donnée par [59] :



$$r_i = \left[ \frac{1}{N} \right]^{1/3} \quad (\text{III.13})$$

La force du champ ( $F$ ) est exprimée par la relation suivant [59] :

$$F = \frac{Z}{r_p^2} \quad (\text{III.14})$$

Où  $Z$  est la charge de l'ion et la perte de réflexion ( $R$ ) est donnée par [59] :

$$R = \left[ \frac{n-1}{n+1} \right]^2 \times 100 \quad (\text{III.15})$$

Le constant diélectrique ( $\epsilon$ ) est donné par [59] :

$$\epsilon = n^2 \quad (\text{III.16})$$

La réfraction molaire ( $R$ ) est déterminée comme suivant [59] :

$$R_\mu = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{M}{\rho} \quad (\text{III.17})$$

Où  $M$  est le poids moléculaire moyen du verre.

Les propriétés physiques des verres : SLW, SNW dopés au Pr<sup>3+</sup> et SN2W2 co-dopé Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ont été calculées par les équations précédentes et sont rassemblés dans le tableau (III.9) avec les codes des verres.

L'électronégativité optique ( $\Delta\chi^*$ ) [60], est un paramètre physique important des verres, qui est utilisé pour estimer de nombreux paramètres physico-chimiques des matériaux et il est représenté par le cation anionique  $\Delta\chi^* = \Delta\chi^*_{\text{anion}} - \Delta\chi^*_{\text{cation}}$ , où  $\Delta\chi^*_{\text{anion}}$  et  $\Delta\chi^*_{\text{cation}}$  sont l'électronégativité optique d'anion et de cation respectivement. La magnitude de  $\Delta\chi^*$  indique la nature de la liaison chimique dans les matériaux, si l'électronégativité optique est élevée, les matériaux sont considérés de nature ionique et si leur magnitude est moindre, les matériaux sont considérés de nature covalente [61]. Pour un système simple,  $\Delta\chi^*$  peut être facilement estimé mais dans le cas d'un système ternaire et complexe, les estimations sont difficiles. Dans ce travail, nous avons utilisé l'équation [62]  $\Delta\chi^* = 9.8 e^{-n}$ , pour calculer l'électronégativité optique du verre dopée et codopé. Le degré de caractère covalent,  $C_{\text{cov}}$  (%) des matrices de verre est estimé par  $C_{\text{cov}} (\%) = \exp \{-0.25(\Delta\chi^*)^2\} \times 100$ , où  $\Delta\chi^*$  est l'électro-négativité optique du verre. Lorsque la valeur  $C_{\text{ionic}}$  (%) ou  $C_{\text{covalent}}$  (%) est plus à 50 %, cela signifie que le verre est proposé à étant liaison ionique ou covalente, respectivement [63]. Les discussions ci-dessus indiquent que la liaison du ligand Pr<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> a un caractère covalent dans les verres SL1W1Prx, SN1WxPr0.25 et SN2W2Pr0.5Ybx.

Reddy et al. Ont présenté une méthode pour estimer la basicité optique  $\Lambda_{\text{th}}$  à partir de l'électronégativité moyenne  $\Delta\chi^*$ . La relation empirique suivante est dérivée pour  $\Lambda_{\text{th}}$  [64] :

$$\Lambda_{\text{th}} = -0.5\Delta\chi^* + 1.7 \quad (\text{III.18})$$

Le critère de métallisation ( $M$ ) [65] représenté par l'équation  $M = (1 - (R_m/V_m))$ , donne l'information sur le caractère métallique ou non métallique d'un matériau. Les conditions nécessaires et suffisantes pour prédire la nature non métallique ou métallique des solides sont  $R_m/V_m < 1$  (non métallique ou isolant) et  $R_m/V_m > 1$  (métal). Par conséquent, dans le cas d'un métal,  $M$  est négatif et pour un non-métal,  $M$  est positif [66]. Les facteurs de métallisation des verres préparés SL1W1Prx, SN1WxPr0.25 et SN2W2Pr0.5Ybx témoignent de la nature non métallique.

Les valeurs de densité de tassement de l'oxygène,  $OPD$ , ont été calculées à l'aide des valeurs de densité et de composition en appliquant la formule suivante [67] :

$$OPD = 1000 C ( \rho_{verre} / M_{verre} ) \quad (III.19)$$

Où  $C$  est le nombre d'atomes d'oxygène pour chaque composition,  $\rho_{verre}$  est la densité et  $M_{verre}$  est le poids moléculaire de l'échantillon de verre, respectivement.

Propriétés physiques	SL1W1Pr 0.25	SL1W1Pr 0.5	SL1W1Pr 0.75	SL1W1Pr 1	SN1W1Pr 0.25	SN1W2Pr 0.25	SN1W3Pr 0.25	SN2W2Pr0.5Yb 0.5	SN2W2Pr0.5Yb 1
Indice de réfraction $\pm 0.002$	2.0491	2.0534	2.0556	2.0577	2.0406	2.0599	2.0687	2.0459	2.0476
Polarisabilité électronique ( $\times 10^{-24}$ )	10.561	10.677	10.552	10.505	10.9198	10.424	10.063	10.271	10.185
Rayon de Polarn $r_p$ (nm)	1.309	1.0420	0.9063	0.8218	1.3263	1.3007	1.2833	1.5389	1.2939
Réfraction molaire $R$ (cm <sup>3</sup> )	26.640	26.93	26.62	26.49	27.54	26.29	25.38	25.91	25.69
Constant diélectrique $\epsilon$	4.1988	4.2165	4.2255	4.2341	4.1640	4.2432	4.2795	4.1857	4.1927
Distance inter-ionique $r_i$ (nm)	3.249	2.586	2.249	2.039	3.291	3.228	3.185	3.819	3.211
Pertes de réflexion $R$ (%)	11.8383	11.9020	11.9345	11.9656	11.7125	11.9982	12.1284	11.7910	11.8161
Électronégativité optique ( $\Delta\chi^*$ )	1.2627	1.2573	1.2546	1.2519	1.2735	1.2492	1.2382	1.2668	1.2646
Degré de covalence ( $C_{cov}$ ) (%)	67.1241	67.3536	67.4706	67.5820	66.667	67.698	68.160	66.9525	67.0438
Force de champ ( $F$ ) ( $\times 10^{14}$ cm <sup>-2</sup> )	1.750	2.763	3.652	4.441	1.705	1.773	1.822	1.267	1.792
Critère de métallisation ( $M$ )	0.484	0.483	0.482	0.481	0.486	0.480	0.477	0.485	0.484
Basicité optique ( $\Lambda_{th}$ )	1.068	1.071	1.073	1.074	1.063	1.075	1.809	1.066	1.067
Densité de tassement de l'oxygène ( $OPD$ ) (mol/l)	29.447	29.182	29.505	29.609	30.558	32.075	32.830	29.662	30.040

**Tableau (III.9) :** Valeurs des propriétés physiques des verres avec les codes.

### III. Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présentés et discutés les différentes caractérisations : structural, thermique, optique et physiques des trois systèmes des verres d'antimoine.

L'étude de trois systèmes :  $(89.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3 : 0.25\text{PrF}_3$  ( $x= 10, 20, 30$  mol.%),  $(59.5-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3: 0.5\text{Pr}/x\text{Yb}$  ( $x= 0.5, 1$  mol.%) et  $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3: \text{PxrF}_3$  ( $x= 0.25, 0.5, 0.75, 1$  mol.%) montrent que :

- Pour l'analyse thermique, on a étudié les systèmes :  $80\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3$  et  $79.75\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3-0.25\text{PrF}_3$  sont examinées à l'aide de facteurs de stabilité et les résultats indiquent que ces échantillons sont stables vis-à-vis la dévitrification.
- Le système  $79.75\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-10\text{WO}_3:0.25\text{PrF}_3$  et  $59\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3 : 0.5\text{PrF}_3/0.5\text{Yb}_2\text{O}_3$  possède des valeurs des indices de réfraction inférieures à celles de système  $79.75\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3 : 0.25\text{PrF}_3$ .
- Le densité de verre contenant  $10\text{Li}_2\text{O}$  sont supérieure à celles de verre contenant  $10\text{Na}_2\text{O}$ .
- Les facteurs de métallisation des verres préparés :  $\text{SL1W1Pr}_x$ ,  $\text{SN1W}_x\text{Pr}0.25$  et  $\text{SN2W2Pr}0.5\text{Yb}_x$  est de la nature non métallique.
- La liaison du ligand  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans les verres  $\text{SL1W1Pr}_x$ ,  $\text{SN1W}_x\text{Pr}0.25$  et  $\text{SN2W2Pr}0.5\text{Yb}_x$  est caractère covalent.
- Les frontières d'absorption dans le domaine UV-Visible des courbes de transmissions des verres sont situées dans l'intervalle 403-428 nm. La frontière d'absorption multiphonon est située à 7.5  $\mu\text{m}$ .
- Les valeurs de l'énergie de phonon qui est une donnée intéressante, sont 920 et 923  $\text{cm}^{-1}$  pour les verres  $\text{SL1W1Pr}0.25$  et  $\text{SN2W2}$ , respectivement.

Une étude spectroscopique des trois systèmes sera présentée dans le chapitre suivant.

#### IV. Référence:

- [1] N. A. Zarifah, M. K. Halimah, M. Hashim, B. Z. Azmi, W. M. Daud, *Chal. Lett.*, 565 (2010).
- [2] H. Hasegawa, M. Sone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses*. 19 (1978) 28.
- [3] J. Bednaric and J. Neely, *Glastechn. Ber.* 55 (1982) 126.
- [4] T. Satyanarayana, I.V. Kityk, K. Ozga, M. Piasecki , P. Bragiel , M.G. Brik, V. Ravi Kumar, A.H. Reshak, N. Veeraiah, *Journal of Alloys and Compounds* 482 (2009) 283-297.
- [5] A. Padmanabham, Y. Gandhi, T. Satyanarayana, N. Veeraiah, *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 400-408.
- [6] M. Srinivasa Reddy, G. Naga Raju, G. Nagarjuna, N. Veeraiah, *Journal of Alloys and Compounds* 438 (2007) 41-51.
- [7] Y. Y. Kharitonov, Y. A. Buslaev, A. A. Kuznetsova, Y. G. Podzolko, L. V. Trofimova, *Neorg. Mater*, 2 (2) (1966) 321.
- [8] Deqiang Wang, Junjie Lu, Zhen Zhang, Yingfei Hu, Zhiling Shen, *New Journal of Glass and Ceramics*, 2011, 1, 34-39.
- [9] S. Bala Murali Krishna, D. Krishna Rao, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7373-7380.
- [10] M. Çelikbilek, A.E. Ersundu, S. Aydin, *Journal of Non-Crystalline Solids* 378 (2013) 247-253.
- [11] Zhanxiang Zhao, Thèse doctorat, Université Leeds, 2012.
- [12] S. Rada, R. Chelcea, M. Rada, A. Bot, N. Aldea, V. Rednic, E. Culea, *Electrochimica Acta* 109 (2013) 82-88.
- [13] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S. H. Kim and T. Yoko. *J. Ceramic Society of Japan* 104, 1008 (1996).
- [14] A. E. Ersundu, M. Celikbilek, M. Baazouzi, M. T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 712-718.
- [15] A.E. Ersundu, M. Çelikbilek, S. Aydin, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 641-647.
- [16] J. J. Zhang, S. X. Dai, G. N. Wang, et al., *Physical Letters A*, Vol. 345, No. 4-6, (2005) pp. 409-414. doi:10.1016/j.physleta.2005.07.014.
- [17] H. T. Sun, C. L. Yu, Z. C. Duan, L. Wen, et al., *Optical Materials*, Vol. 28, No. 4, (2006) pp. 448- 452.
- [18] K. S. V. Sudhakar, T. Satyanarayana, L. Srinivasa Rao, M. S. Reddy, et al., *Solid State Communications*, Vol. 146, No. 11-12, (2008) pp. 441-445.
- [19] X. B. Yu, X. Zhao, C. M. Li and H. Lin *Journal of Dalian Polytechnic University*, Vol. 27, No. 2, (2008) pp. 155-157.
- [20] Cyrille Mercier, Gérard Palavit, Lionel Montagne, Claudine Follet-Houttemane, C. R. *Chimie* 5 (2002) 693-703, © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés, S1631074802014376/REV.
- [21] Lu Liu, Yuxiao Wang, Yunfeng Bai, Xueru Zhang, Kun Yang, Le Yang, and Yinglin Song, *Journal of applied physics* 107, 093103 (2010).
- [22] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. Arunkumar, N. Suriya Murthy, K. Marimuthu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135 (2015) 41090-1098.
- [23] Y. C. Ratnakaram, S. Babu, L. KrishnaBharat, C. Nayak, *Journal of Luminescence* 175 (2016) 57-66.

- [24] P.J. Miller, C.A. Cody, *Spectrochim. Acta* 38A (1982) 555.
- [25] Bianca Montanari, Anne J. Barbosa, Sidney J.L. Ribeiro, Younes Messaddeq, Gael Poirier, Maximo S. Li, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5552-5556.
- [26] Hssen Fares, Ifa Jlassi, Habib Elhouichet, Mokhtar Férid, *Journal of Non-Crystalline Solids* 396-397 (2014) 1-7.
- [27] K. Ouannes, K. Lebbou, Brian-M. Walsh, M. Poulain, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, *Journal of Alloys and Compounds* 649 (2015) 564-572.
- [28] Carine Lasbrugnas, Thèse doctorat, Université Limoges, 2004.
- [29] Wenjun Zhang, Jian Lin, YujieJia, Shuo Zhang, Junhong Zhao, Guangyao Sun, Song Ye, Junjiang Ren, Liang Rong, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 134 (2015) 388-398.
- [30] K. Kavi Rasu, D. Balaji, S. MoorthyBabu, *Journal of Luminescence* 170 (2016) 825-834.
- [31] I. Jlassi, H. Elhouichet, S. Hraiech, M. Ferid, *Journal of Luminescence* 132 (2012) 832-840.
- [32] I. Shaltout, Y. Tang, R. Braunstein, A. M. Abu-Elazm, *J. Phys. Chem. Solids* 56, (1995). 141-150.
- [33] G. Upender, C. P. Vardhani, S. Suresh, A. M. Awasthi, V. Chandra Mouli, *Materials Chemistry and Physics* 121, (2010), 335-341.
- [34] S. Shen, M. Naftaly, A. Jha, *Optics Communications* 205, (2002), 101-105.
- [35] Shiqing Xu, Zhongmin Yang, Guonian Wang, Shixun Dai, Junjie Zhang, Lili Hu, Zhonghong Jiang, *Journal of Alloys and and Compounds* 377 (2004) 253-258.
- [36] P. P. Pawar, S. R. Munishwar, R. S. Gedam, *Journal of Alloys and Compounds* 660 (2016) 347-355.
- [37] Clara A. Rivero, Thèse doctorat, Universite Florida, 2005.
- [38] J. A. Johnson, D. Holland, J Bland, C. E. Johnson and M. F. Thomas J. *Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 755-764.
- [39] O. Ravi, C. Madhukar Reddy, B. Sudhakar Reddy, B. Deva Prasad Raju, *Optics Communications* 312 (2014) 263-268.
- [40] M. Farouk, A. Abd El-Maboud, M. Ibrahim, A. Ratep, I. Kashif, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 149 (2015) 338-342.
- [41] F. Abeles, North-Holland, Publishing Company, London, UK, 1972.
- [42] J. Tauc, J. Edited by F. Abeles, North-Holland, (1969) 277.
- [43] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92(1953) 1324-1325.
- [44] P. Karthikeyan, P. Suthanthirakumar, R. Vijayakumar, K. Marimuthu, *Journal of Molecular Structure* 1083 (2015) 268-277.
- [45] E. Davis, N. Mott, *Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity*, *Philos. Mag.* 22 (1970) 0903-0922.
- [46] D. Holland, M. R. Sahar, M. M. Ahmed, *Mater. Sci. Forum* 67, 257 (1991).
- [47] Hssen Fares, Habib Elhouichet, Bernard Gelloz, and Mokhtar Ferid, *Journal of applied physics* 116, 123504 (2014).
- [48] S. H. Kim, T. Yoko, *J. Am. Cer. Society*, 78 (4), 1061-1065 (1995).
- [49] H. Nasu, T. Ito, H. Hase, J. Matsuoka, K. Kamiya, *J. Non. Cryst. Solids*, 204 (1996) 78-82.
- [50] Xavier Orignac, Thèse doctorat, Institut national polytechnique de gronoble, (1997).
- [51] H. Sholze, *Glastech. Ber.* 32, 81 (1959).
- [52] H. Ebdorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 163, (1993) 74-80.
- [53] H. Toratani, H.E. Meissner, T. Izumitani and S.E. Stokowski, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 95-96, (1987) 701-708.

- [54] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrhart, *J. Non-Cryst. Solids* 183 (1995) 191.
- [55] Mathieu Boivin, Thèse doctorat, Université Laval, 2016.
- [56] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, *J. of Optical Materials* 36, 500 (2013).
- [57] S. Rai, L. Bokatiyal, P. J. Dhingra, *Journal of Luminescence* 131 (2011) 978-983.
- [58] J. P. Malugani, R. Mercier, M. Tachez, *solid-state ionics*, 21 (1986) 131.
- [59] Sunil Thomas, Rani George, Sk. Nayab Rasool, M. Rathaiah, V. Venkatramu, Cyriac Joseph, N. V. Unnikrishnan, *Optical Materials* 36 (2013) 242-250.
- [60] J. A. Duffy, Longman, England, 1990.
- [61] R. R. Reddy, Y. N. Ahammed, K. R. Gopal, D. V. Raghuram, *Opt. Mater.* 10 (1998) 95-100.
- [62] R. R. Reddy, Y. N. Ahammed, *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995) 263-266.
- [63] Tao Wei, Ying Tian, Cong Tian, Xufeng Jing, Muzhi Cai, Junjie Zhang, Long Zhang, Shiqing Xu, *Journal of Alloys and Compounds* 618 (2015) 95-101.
- [64] A. A. Assadi, A. Herrmann, R. Lachheb, K. Damak, C. Rüssel, R. Maalej, *Journal of Luminescence* 176 (2016) 212-219.
- [65] V. Dimitrov, S. Sakka, "Linear and nonlinear optical properties of simple oxides". II, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1741-1745.
- [66] G. Venkataiah, C. K. Jayasankar, K. Venkata Krishnaiah, P. Dharmaiah, N. Vijaya, *Optical Materials* 40 (2015) 26-35.
- [67] M. Çelikbilek Ersundu, A. E. Ersundu, M. I. Sayyed, G. Lakshminarayana, S. Aydin, *Journal of Alloys and Compounds* 714 (2017).

## Étude spectroscopique de l'ion $\text{Pr}^{3+}$ dans les verres SLW, SNW et $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dans le verre SN2W2

### I. Introduction:

Parmi les verres d'oxydes de métaux lourds, les verres à base d'antimoine se sont révélés être un matériau favorable aux amplificateurs optiques en raison de leur grande non-linéarité optique corrélée à un indice de réfraction élevé [1], haute densité, haute constante diélectrique avec bonnes propriétés photothermiques, faibles pertes de phonons et transmission élevée dans la région NIR [2,3]. En vue de ces caractéristiques explicites, l'efficacité de luminescence des ions de terres rares dans ces verres devraient être très hautes. Néanmoins, contrairement aux verres formateurs traditionnels, à savoir les borates, les phosphates, les silicates, etc. La majorité des études disponibles sur les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sont consacrées à la structure et propriétés optiques non linéaires [4]. La formation de verre d'oxyde d'antimoine vitreux est toujours un sujet de controverse, mais selon nos études précédentes, l'addition de quantités mineures d'oxydes alcalins donne du verre et améliore considérablement la capacité de formation du verre. Les verres binaires d'antimoniure alcalin possèdent une très bonne stabilité thermique qui permet d'introduire d'autres composants pour faciliter l'adaptation des propriétés physiques et chimiques d'intérêt pour une application technologique spécifique. En conséquence, des verres d'antimonite alcalin exempts de formeurs de verre conventionnels ont fait l'objet de certaines études dans différents systèmes tels que :  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-PbO}$  (où  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ),  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-GeO}_2$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  [5-11].

En raison de leur ancien rôle,  $\text{WO}_3$  ou  $\text{MoO}_3$  peuvent être facilement introduits dans des verres à base d'antimoine et il a récemment été démontré que  $\text{MoO}_3$  améliore la conductivité dans les verres d'antimonite alcalins et que le saut d'électrons entre les ions  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  contribue considérablement au DC conductivité [11]. De plus, l'adjonction de  $\text{WO}_3$  à différents matériaux amorphes les rend photochromiques [12]. De plus, ces ions peuvent influencer les caractéristiques de luminescence des ions de terres rares comme dans les verres de tellurite puisque les ions de tungstène existent dans différents états de valence :  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{W}^{5+}$  et  $\text{W}^{4+}$  selon la réaction disproportionnée thermoréversible suivante :  $\text{W}^{5+} + \text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{W}^{4+} + \text{W}^{6+}$



Les ions  $\text{W}^{6+}$  participent au réseau vitreux dans les unités  $\text{WO}_4$  (Td) tétraédriques et  $\text{WO}_6$  (Oh) octaédriques [12]. Le choix du matériau hôte est également important car les propriétés luminescentes des ions de terres rares dopés sont sensibles à l'environnement chimique du verre hôte.

De nos jours, l'attention portée aux amplificateurs optiques à large bande a constamment stimulé la recherche sur les émetteurs NIR. À ce jour, il y a eu peu de rapports de travail sur la luminescence à bande extraite des systèmes dopés aux terres rares (RE), bien qu'ils jouent des rôles cruciaux en tant qu'amplificateurs optiques et sources laser dans les systèmes de télécommunication. Les émissions / amplifications typiques de RE ne couvrent que des bandes C, L, S, E et O séparées [13]. Parmi les RE, l'ion praséodyme  $\text{Pr}^{3+}$  est particulièrement intéressant en raison de son dans le proche infrarouge (NIR), les transitions  $^1\text{D}_2 \rightarrow [^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4]$  à  $\sim 1.06 \mu\text{m}$  [14],  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$  à  $\sim 1.31 \mu\text{m}$  [15],  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  à  $1.48 \mu\text{m}$  [13,16-19],  $[^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4] \rightarrow ^3\text{H}_4$  à  $\sim 1.60 \mu\text{m}$  [20] et moyen infrarouge  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  à  $3.6 \mu\text{m}$  [21],  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$  à  $4.6 \mu\text{m}$  [22]. Plusieurs travaux déjà publiés indiquent que les ions  $\text{Pr}^{3+}$  présents dans divers verres inorganiques sont intéressants pour explorer les sources de luminescence en super-bande dans la fenêtre de transmission à faibles pertes NIR et que les candidats prometteurs pour les amplifications optiques. La luminescence NIR à large bande dans la région de longueur d'onde à faible perte correspond à la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  de  $\text{Pr}^{3+}$  [23]. Par exemple, les verres de fluorotellurite présentent une émission à large bande d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  avec une largeur à mi-hauteur (full width at half height (FWHH)) d'environ  $120 \text{ nm}$  à  $1.48 \mu\text{m}$  [24] et  $130 \text{ nm}$  pour le verre  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$  [25]. L'émission dans le proche infrarouge à large bande devrait être utile dans les systèmes de communication optique à bande E et S. Les propriétés spectrales des verres dopés  $\text{Pr}^{3+}$  ont de nombreuses applications dans des dispositifs tels que les lasers à semi-conducteurs où l'action laser dans la région spectrale visible a été observée pour la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  [26], parce que son niveau d'énergie contient de nombreux multiples métastables  $^3\text{P}_{0,1,2}$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$  qui offrent l'émission dans les longueurs d'onde bleu, vert, orange et rouge. De plus, en utilisant les ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans le matériau, on peut obtenir des émissions simultanées de bleu et du rouge dans la région visible pour une action laser [27]. Des lasers up-conversion de 491, 520 et 635 nm ont été réalisés avec  $\text{Pr}^{3+}$  : ZBLAN sous pompe laser infrarouge indiquant qu'il s'agit d'un laser à up-conversion attrayant [28]. Il existe de nombreuses études sur les propriétés optiques des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans divers environnements dont nous avons choisi certains dans la littérature suivante [29-32]. Leurs excellentes propriétés respectives font de la combinaison des ions  $\text{Pr}^{3+}$  et des ions  $\text{Yb}^{3+}$  un potentiel de développement plus important dans les applications en optique [33].  $\text{Yb}^{3+}$  est important pour son utilisation en tant que sensibilisateur infrarouge en raison de sa grande section efficace d'absorption, comparée à d'autres terres rares, à environ  $\sim 1 \mu\text{m}$  et en tant que donneur efficace d'excitation à d'autres ions de terres rares. L'up-conversion de  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans les systèmes solides a été démontré par action laser dans les fibres fluorurées et l'avalanche de photons dans les verres ZBLAN [34].

Depuis la publication par la théorie (J-O) [35,36] qui décrit l'origine de l'intensité dipôle électrique pour les transitions f-f nominalement interdites par f-f entre les multiplets SLJ

( $^{2S+1}L_J$ ), Elle fournit des moyens d'exprimer par l'intermédiaire de la force dipolaire les trois paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ ) [37], qui sont très sensibles à l'environnement RE et peuvent donner des renseignements sur l'environnement des terres rares dans la matrice hôte. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour estimer les autres paramètres radiatifs. Le grand avantage de la théorie (J-O) est la possibilité d'exprimer la probabilité d'une transition entre deux états  $f^n$  avec seulement trois paramètres ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , paramètres J-O) pouvant être obtenus à partir des spectres d'absorption. En connaissant ces probabilités, il est possible de calculer les durées de vie radiatives (et les efficacités quantiques) de divers niveaux excités ainsi que les taux de branchement.

En général, les verres dopés  $\text{Pr}^{3+}$  sont connus sous le nom de matériaux émettant de l'orange rougeâtre en raison des transitions  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  et / ou  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ , en fonction des compositions de l'hôte [38]. L'étude bibliographique nous a emmené à constater que  $\text{Pr}^{3+}$  possédait un grand nombre de niveaux d'énergie dans toute la gamme visible, il est donc très pratique de réaliser une émission de fluorescence élémentaire rouge, verte et bleue des matériaux avec un seul dopant [39] pour obtenir une forte lumière blanche comme c'est le cas du verre  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-Yb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$  dopé à l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  [40].

Dans cette étude, des verres à base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ont été synthétisés par la technique conventionnelle de trempe-fusion dans les compositions: (80-x)  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10Li}_2\text{O-10WO}_3$  (SL1W1), (80-y-x)  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10Na}_2\text{O-yWO}_3$  (SN1Wy) pour étudier l'émission visible et proche infrarouge des ions  $x\text{Pr}^{3+}$  (où  $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$  mol. % (SL1W1),  $x = 0.25$  mol.% et  $y = 10, 20, 30$  mol. % (SN1Wy)) et (80-x)  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-20Na}_2\text{O-20WO}_3$  des ions  $0.5\text{Pr}^{3+}/x\text{Yb}^{3+}$  (ou  $x = 0.5, 1$  mol.%). Les courbes d'absorption UV-Vis-NIR, de fluorescence visible-proche infrarouge et le déclin de fluorescence de ces verres sont présentées et étudiées pour des applications de visible et NIR. Les résultats sont ensuite analysés et comparés à d'autres résultats.

## **II. Propriétés spectroscopiques des verres SLW et SNW dopés $\text{Pr}^{3+}$ et SN2W2 co-dopés $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ :**

Ce paragraphe est consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques et les résultats des calculs Judd-Ofelt des verres dopés aux ions  $\text{Pr}^{3+}$  et co-dopés  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , afin d'étudier l'effet de la matrice sur les propriétés spectroscopiques.

### **II.1. Spectroscopie d'absorption :**

L'absorption d'un verre est le premier des paramètres spectroscopiques étudiés. En effet, à partir de 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 durées de vie radiatives des niveaux énergétiques de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  grâce à l'analyse de Judd-Ofelt.

### ■ Mesure expérimentale des spectres d'absorption :

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR fonctionnant entre 175 et 3300 nm, avec une résolution d'environ 2nm. L'intensité lumineuse absorbée dépend du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de matériau (un verre) traversé, donnée par la relation suivante :

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha_{abs} l \Rightarrow \text{d'ou } I = I_0 \exp(-\alpha_{abs} l) \quad (\text{IV.1})$$

Avec :  $I$  : Intensité transmise

$I_0$  : Intensité incidente

$\alpha_{abs}$  : Coefficient d'absorption linéaire ( $\text{cm}^{-1}$ )

$l$  : Épaisseur du matériau (mm)

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

$$\alpha_{abs} = \frac{\ln 10}{l} D.O \text{ avec } D.O = \log \left[ \frac{I_0}{I} \right] \quad (\text{IV.2})$$

Pour comparer les propriétés d'absorption des verres, il est préférable de comparer les valeurs des sections efficaces relatives à un ion  $\text{Pr}^{3+}$  ou ions  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans le verre. L'expression de la section efficace d'absorption s'écrit :

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha_{abs}}{N} \text{ ou } \sigma_{abs} = \frac{2.303 \log(I_0 / I)}{Nl} \quad (\text{IV.3})$$

Avec :  $\alpha_{abs}$  : Coefficient d'absorption.

$N$  : La concentration en ions TR ( $\text{ion}/\text{cm}^3$ ) définie par [41,42]:

$$N(\text{ions} / \text{cm}^3) = \frac{[RE_{mol.\%}] \times N_A \times \rho \times x}{M_{verre}} \quad (\text{IV.4})$$

Avec :  $N_A$ : Le nombre d'Avogadro ( $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

$\rho$  : La densité du verre ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

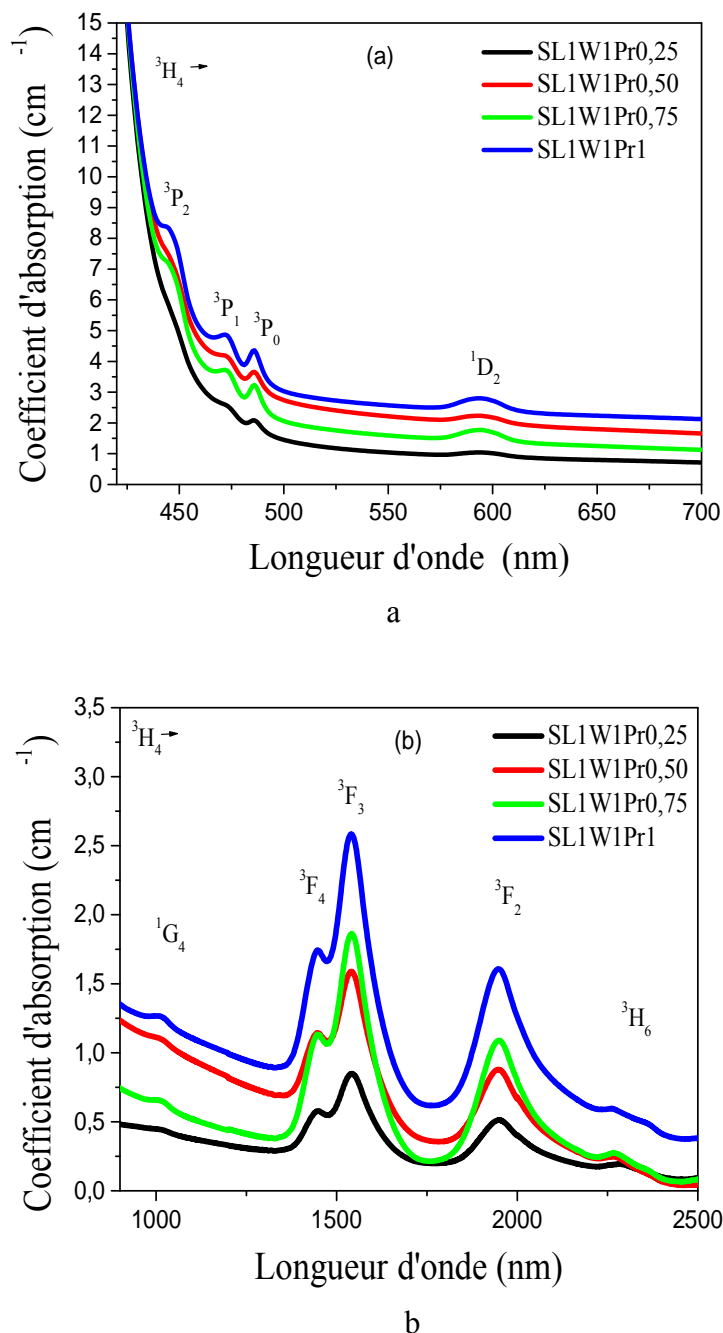
$M_{verre}$ : La masse molaire du verre ( $\text{g}/\text{mol}$ ).

$x$ : La concentration de l'ion terre rare en pourcentage molaire (comme  $\text{PrF}_3$  donc  $x=1$ ).

## II.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

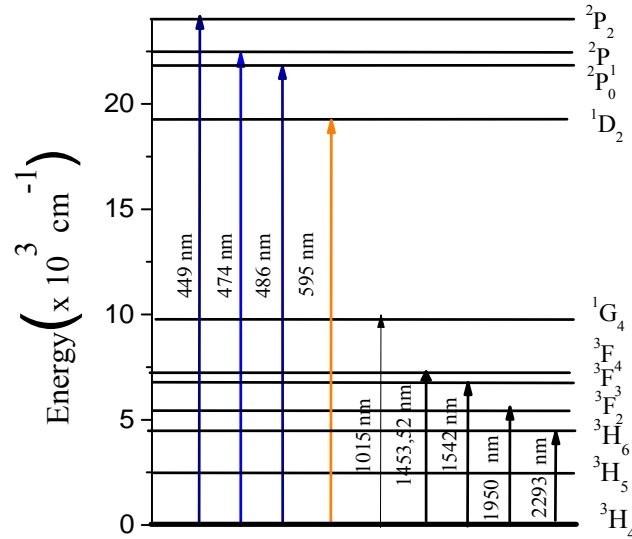
La figure (IV.1) reproduit les spectres d'absorption réalisés à la température ambiante des verres  $(79.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3$  dopée avec 0.25, 0.5, 0.75, 1 mol.%  $\text{PrF}_3$  notés (SL1W1Px). L'analyse des spectres d'absorption de  $\text{Pr}^{3+}$  montre la présence de neuf multiplets (manifolds). Quatre bandes d'absorption dans la région visible et cinq bandes dans la région infrarouge attribuées aux transitions internes de la configuration  $4f^2$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  à 2293,

1950, 1542, 1453.52, 1015, 595, 486, 474 et 449 nm, et correspondant aux absorptions de l'état fondamental  $^3\text{H}_4$  vers les états excités  $^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{F}_2$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_4$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$  et  $^3\text{P}_2$ , respectivement. Ces transitions sont similaires avec celles de travaux déjà publiés pour le verre  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  -dopée  $\text{Pr}^{3+}$  [43]. Ces bandes d'absorption sont utilisés pour le calcul des paramètres de Judd-Oflet. Les verres à base d'antimoine sont continuellement transparents de 0.4  $\mu\text{m}$  dans le visible à environ 5-6  $\mu\text{m}$  dans l'infrarouge.



**Figure (IV.1) :** Spectre d'absorption dans la région: a-visible, b-NIR des verres SL1W1 dopés  $x\text{Pr}^{3+}$  ( $x= 0.25, 0.5, 0.75, 1 \text{ mol.}\%$ ).

On peut remarquer le faible pic d'absorption donc faible section efficace d'absorption du niveau  $^1\text{G}_4$ , niveau émetteur pour la transition à 1.3  $\mu\text{m}$ . C'est l'une des difficultés à surmonter pour réaliser un amplificateur à 1.3  $\mu\text{m}$  surtout en structure guide d'onde planaire.



**Figure (IV.2) :** Diagramme d'énergie et longueurs d'onde d'absorption du Praséodyme dans un verre d'antimoine.

L'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , avec deux électrons optiquement actifs, possède un diagramme en énergie dans les SLW et SNW avec une structure fine plus compliquée puisqu'il comprend 11 multiplets correspondant à 3 triplets ( $^3\text{H}_{4,5,6}$ ,  $^3\text{F}_{2,3,4}$ ,  $^3\text{P}_{0,1,2}$ ) et 2 singuliers ( $^1\text{G}_4$ ,  $^1\text{D}_2$ ) dans la figure (IV.2). On observe une bande d'absorption intense à 449 et 485 nm qui correspond à la transition du niveau fondamental  $^3\text{H}_4$  vers le niveau excité  $^3\text{P}_2$  et  $^3\text{P}_0$  du praséodyme, cette longueur d'onde peut être utilisée pour un pompage direct dans le bleu.

## II.2.1. Détermination des paramètres Judd-Ofelt :

Dans ce travail, on a développé un programme de calcul en *MATLAB 7.9.0*, afin de déterminer les paramètres phénoménologiques ( $\sigma$ ) de Judd-Ofelt, il faut connaître les valeurs d'entrée nécessaires pour l'analyse Judd-Ofelt tel que : l'indice de réfraction du matériau, les différentes constantes étant connues ( $e$ ,  $c$ ,  $h$ ,  $J$ ,  $m$ ,  $J'$ ), les éléments de matrice  $\|U^i\|$ . Il faut déterminer les multiplets, les barycentres de longueur d'onde  $\bar{\lambda}$ , les barycentres de l'énergie  $\bar{E}$  et les valeurs de  $\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$  pour toutes les transitions observées.

### II.2.1.1. Calcul des paramètres de Judd-Ofelt :

La théorie de Judd-Ofelt [35,36] appliquée aux électrons 4f de l'ion praséodyme dans les verres d'antimoine (nos matrices) n'a jamais été faite sur les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$  notés (SLW),  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$  notés (SNW) et l'ion  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ . Nous avons donc réalisé notre propre analyse de Judd-Ofelt.

La force d'oscillateur d'expérimentale  $f_{exp}$  et la force de transition de dipôles électriques mesurée  $S_{meas}$  pour une transition dipolaire électrique de chaque multiplet a été déterminée à l'aide de l'expression suivante :

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi} \frac{1}{e^2} \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (\text{IV.5})$$

$$S_{meas} = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 \bar{\lambda} e^2} \left[ \frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (\text{IV.6})$$

$m$ : Masse de l'électron ( $9.109382 \times 10^{-28}$  g).

$h$ : Constante de Planck ( $h=6.63 \times 10^{-34}$  Js<sup>-1</sup>).

$c$ : Vitesse de la lumière dans le vide ( $c=2.9978 \times 10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>).

$e$ : Charge de l'électron ( $e=1,6022 \times 10^{-19}$  C et  $e=4.8 \times 10^{-10}$  c.g.s).

$n$ : Indice de réfraction.

$\bar{\lambda}$ : Les barycentres de longueur d'onde (nm).

$J(J')$ : Nombre quantique de l'état fondamental (excité).

$\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$ : L'aire intégrée des sections efficaces d'absorption (cm<sup>2</sup>-nm).

Dans les cas des verres SLW, SNW :  $\text{Pr}^{3+}$  et SNW :  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , ces transitions sont principalement dipolaires électriques, et seules les transitions aux états  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_4$  et  $^1\text{G}_4$  ont une faible contribution dipolaire magnétique [44] qui sont négliger. Dans notre calcul, les pics d'absorption chevauchants tels que ( $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_3$ ) ont été traités comme une bande ( $^3\text{F}_3 + ^3\text{F}_4$ ).

La théorie Judd-Ofelt fournit une expression théorique de la force d'oscillateur et la force de transition de dipôles électriques, données par :

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{2h(2J+1)\bar{\lambda}} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (\text{IV.7})$$

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (\text{IV.8})$$

La théorie (J-O) modifiée donne un accord raisonnable entre les forces d'oscillateur expérimentales et calculées avec une déviation moindre de r.m.s, y compris la transition hypersensible. Selon la théorie J-O modifiée, la force de l'oscillateur pour les transitions dipolaires électriques est calculée par [45] :

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{2h(2J+1)\bar{\lambda}} \left[ \left( \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right) \sum_{t=2,4,6} \left[ 1 + \frac{E_{J'} - 2E_f^0}{E_{5d} - E_f^0} \right] \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2 \right] \quad (\text{IV.9})$$

$$S_{\text{calc}}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left[ 1 + \frac{E_{J'} - 2E_f^0}{E_{5d} - E_f^0} \right] \left\langle \left\langle (S, L)J \parallel U^{(t)} \parallel (S', L')J' \right\rangle \right\rangle^2 \quad (\text{IV.10})$$

Où  $E_J$ ,  $E_{5d}$  ( $48385 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $E_f^0$  (fixé à  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ) sont les énergies de l'état final, de l'état  $4f^1 5d^1$  le plus bas,  $\Omega_t$  sont les paramètres phénoménologiques Judd-Ofelt et  $U^{(t)}$  sont les éléments matriciels doublement réduits de rang  $t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) entre états caractérisés par les nombres quantiques  $(S, L, J)$  et  $(S', L', J')$ . Lorsque deux variétés d'absorption se chevauchent, l'élément de matrice au carré a été pris pour être la somme des éléments de matrice au carré correspondants. Ces éléments sont supposés indépendants du verre hôte et nous utilisons ici les éléments déterminés par Weber pour Pr dans  $\text{LaF}_3$  [46].

La nature de la liaison ligand  $\text{Pr}^{3+}$  dopée SL1W1, SN1Wx et SN2W2 codopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  peut être comprise en évaluant le rapport néphélauxétique ( $\beta$ ) et le paramètre de liaison ( $\delta$ ) [47]. Le rapport néphélauxétique est donné par l'équation suivant :

$$\beta = \frac{\nu_c}{\nu_a} \quad (\text{IV.11})$$

Où  $\nu_c$  et  $\nu_a$  sont les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) correspondantes dans la composition du verre et les ions aqueux [48], respectivement. Les paramètres de liaison ( $\delta$  et  $\beta'$ ) sont obtenus via :

$$\delta = \left[ \frac{1 - \beta'}{\beta'} \right] \times 100 \quad (\text{IV.12})$$

Où  $\beta'$  représente la moyenne des rapports néphélauxétiques pour toutes les transitions observées dans le spectre d'absorption. Selon le signe du paramètre de liaison, la liaison du ligand  $\text{Pr}^{3+}$  peut être de nature covalente ou ionique [48].

Certaines charges sont transférées aux ions  $\text{Pr}^{3+}$  en raison de la covalence croissante de la liaison métal-ligand [49]. Les rapports néphélauxétique ( $\beta$ ) et le paramètre de liaison ( $\delta$ ) pour le SL1W1 dopé au  $0.25\text{Pr}^{3+}$  sont présentés dans le tableau (IV.1) et les autres verres dans les tableaux (IV. (3, 6, 10)). Les valeurs positive du paramètre de liaison représente la nature de la liaison ligand  $\text{Pr}^{3+}$  dans l'hôte SLW, SNW et  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans verre SN2W2 est covalent.

N	S'L'J' $^3\text{H}_4 \rightarrow$	$c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\beta$
1	$^3\text{P}_2$	22271.71	22535	0.9883
2	$^3\text{P}_1$	21097.05	21330	0.9890
3	$^3\text{P}_0$	20576.13	20706	0.9937
4	$^1\text{D}_2$	16806.72	16840	0.9979
5	$^1\text{G}_4$	9852.22	9885	0.9966
6	$^3\text{F}_4$	6958	6973	0.9978
7	$^3\text{F}_3$	6476	6540	0.9902
8	$^3\text{F}_2$	5128.20	5149	0.9959
9	$^3\text{H}_6$	4361.09	4496	0.9699
$\beta'$	0.9910			
$\delta$	0.9047 (liaison covalente)			

**Tableau (IV.1) :** Energie pour SL1W1 : 0.25 $\text{Pr}^{3+}$  mol.% ( $v_c$ ) et aqua-ion ( $v_a$ ) avec rapport néphélauxétique ( $\beta$ ) et paramètre de liaison ( $\delta$ ).

La prise en charge de ce point de vue peut être déduite du rapport entre l'intensité de l'état d'émission ( $EM$ ) et l'intensité de l'absorption de l'état excité ( $ESA$ ). Ce ratio est calculé en fonction des paramètres (J-O) [50] :

$$\frac{A_{EM}}{A_{ESA}} = \frac{0.21\Omega_6}{[0.11\Omega_2 + 0.063\Omega_4]} \quad (\text{IV.13})$$

Les valeurs de  $\mathbb{Q}_{EM} / \mathbb{Q}_{ESA}$  sont 1.90 pour le verre SL1W1Pr0.25 et les autres verres dans les tableaux (IV. 3, 6, 10). Comme le rapport est supérieur à l'unité (cela signifie que  $A$  donné par  $EM > ESA$ ), une amplification de la lumière peut se produire de manière plus significative dans les verres actuels.

Les calculés des paramètres de (J-O),  $f_{exp}$ ,  $f_{cal}$ ,  $S_{meas}$ ,  $S_{cal}$ , r.m.s,  $\chi$  et  $\Sigma\Omega_t$  (standard et modifiée) du verre SL1W1Pr0.25 sont présentés dans le tableau (IV.2). Lorsque toutes les valeurs de  $f_{exp}$  des transitions sont incluses dans la procédure d'ajustement, on observera de grands r.m.s entre les forces d'oscillateur expérimentales et calculées, qui est principalement causée par l'inclusion de transition hypersensible ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ ) seulement [51]. De tels types de transitions sont appelés transitions hypersensibles qui obéissent aux règles de transition,  $|\Delta S|=0$ ,  $|\Delta L| \leq 2$  et  $|\Delta J| \leq 2$ . Dans le cas de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  [52]. Par conséquent, dans le présent travail, les paramètres de Judd-Ofelt ont été recalculés en excluant la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ , afin de réduire les r.m.s ce qui a donné une amélioration significative.

Pour les verres préparés, les paramètres de (J-O) (standard et modifiée) suivent la tendance  $\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$  pour les verres SL1W1Prx ( $x= 0.25, 0.5, 0.75, 1$  mol.%). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [29,52-62].

La comparaison des valeurs du paramètre  $\Omega_2$  pour les quatre échantillons de verres (tableau (IV.4)) montre une tendance à décroissement avec l'augmentation de la teneur en



$\text{PrF}_3$  (de 0.25 à 1 mol%). Généralement,  $\Omega_2$  est un indicateur de la covalence des liaisons ligand-terre rare. Les valeurs de  $\Omega_2$  (standard et modifiée) sont liées à l'asymétrie du système de verres SL1W1Pr $_x$  ( $x= 0.25, 0.5, 0.75, 1$  mol.%), les valeurs  $\Omega_2$  montrant un fort environnement asymétrique et covalent autour des ions  $\text{Pr}^{3+}$ , causé essentiellement par les fortes teneurs en  $\text{WO}_3$  avec la possible existence au mécanisme de saut entre les deux sites de tungstène ( $\text{W}^{5+}, \text{W}^{6+}$ ) (SL1W1Pr $_x$ ) [30] et la diminution des paramètres (J-O) provoquaient l'auto-extinction de la concentration "Concentration Quenching" (SL1W1Pr $_x$ ).

La valeur de  $\Omega_6$  est inversement proportionnelle à la covalence de la liaison Pr-O. La grande valeur  $\Omega_6$  est probablement due à la faible basicité optique du verre sans ions d'oxygène non pontants, qui était formée par l'incorporation des ions alcalins. De plus, les valeurs de  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  sont liées à la rigidité et à la viscosité des matériaux hôtes dans lesquels se trouvent les ions [26]. Le comportement similaire de  $\Omega_2$  et  $\Omega_6$  suggère que l'effet environnemental est dominant. Observé ce paramètre  $\Omega_4$  pour le verre SL1W1Pr0.25 indiquant une rigidité plus faible.

La somme des trois paramètres d'intensité (J-O) ( $\Sigma\Omega_i$ ) peut également fournir des informations sur la covalence de la liaison RE-O.

La comparaison des paramètres de (J-O), r.m.s et le facteur de qualité spectroscopique (standard et modifiée) de  $\text{Pr}^{3+}$  dopé dans diverses matrices hôtes sont donnés dans le tableau (IV.4).

Transition de $^3\text{H}_4$ vers	$\lambda$ (nm)	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	Utilisation de la théorie J-O standard								Utilisation de la théorie J-O modifiée							
			Inclusion niveau $^3\text{P}_2$				Exclure niveau $^3\text{P}_2$				Inclusion niveau $^3\text{P}_2$				Exclure niveau $^3\text{P}_2$			
			$f_{meas}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$f_{cal}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20}$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20}$ )	$f_{meas}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$f_{cal}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20}$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20}$ )	$f_{meas}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$f_{cal}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20}$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20}$ )	$f_{exp}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$f_{cal}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20}$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20}$ )
$^3\text{P}_2$	449	22271.71	1.08	5.35	0.212	0.959	-	-	-	-	1.08	8.23	0.213	0.956	-	-	-	-
$^3\text{P}_1$	474	21097.05	1.60	2.20	0.307	0.380	1.60	1.99	0.300	0.376	1.60	2.03	0.300	0.381	1.60	2.04	0.352	0.378
$^3\text{P}_0$	486	20576.13	2.24	1.99	0.421	0.384	2.24	1.97	0.432	0.381	2.24	2.00	0.432	0.385	2.24	1.99	0.383	0.383
$^1\text{D}_2$	595	16806.72	3.21	1.63	0.747	0.388	3.21	1.65	0.760	0.390	3.21	2.51	0.760	0.387	3.21	2.33	0.656	0.343
$^1\text{G}_4$	1015	9852.22	1.55	0.48	0.182	0.194	1.55	0.49	0.622	0.196	1.55	0.75	0.622	0.194	1.55	0.56	0.172	0.172
$^3\text{F}_4+^3\text{F}_3$	1542	6485.08	14.79	14.54	9.099	8.951	14.79	14.68	9.063	9.010	14.79	22.44	9.063	8.926	14.79	14.69	7.975	7.911
$^3\text{F}_2$	1950	5128.20	5.25	5.27	4.043	4.069	5.25	5.25	4.066	4.077	5.25	8.62	4.066	4.091	5.25	5.26	3.597	3.609
$^3\text{H}_6$	2293	4361.09	0.37	1.07	0.338	0.978	0.37	1.08	0.333	0.985	0.37	1.65	0.333	0.974	0.37	0.99	0.214	0.863
Concentration N ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )									0.29									
Paramètres J-O ( $\times 10^{20} \text{ cm}^2$ )																		
$\Omega_2$				4.788					4.762			9.00		8.96				
$\Omega_4$				2.234					2.207			2.24		2.20				
$\Omega_6$				6.464					6.549			10.25		10.39				
$\chi=\Omega_4/\Omega_6, \Omega_2/\Omega_6$				0.34, 0.74					0.33, 0.72			0.22, 0.87		0.21, 0.86				
r.m.s déviations ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )				2.1280					1.0408			4.9790		0.77916				
( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )				0.5124					0.4343			0.68623		0.36669				
$\Sigma\Omega_t$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )				13.48					13.52			21.49		21.55				
$\beta'$				0.9910														
$\delta$				0.9047					(liaison covalente)									
$A_{EM} / A_{ESA}$				2.13					2.03			2.07		1.90				

**Tableau (IV.2) :** Les forces d'oscillateurs de transitions, la force de transition de dipôles électriques, concentration de  $\text{Pr}^{3+}$ , paramètres de (J-O), le facteur de qualité spectroscopique, la déviation r.m.s,  $\Sigma\Omega_t$  (standard et modifiée),  $\beta'$ ,  $\delta$  et  $A_{EM} / A_{ESA}$  dans le verre SL1W1Pr0.25.

Transition de $^3\text{H}_4$ vers	SL1W1Pr0.5			SL1W1Pr0.75			SL1W1Pr1		
	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )
$^3\text{P}_2$	450	-	-	448	-	-	448	-	-
$^3\text{P}_1$	475	0.358	0.385	473	0.385	0.403	473	0.346	0.356
$^3\text{P}_0$	488	0.390	0.389	486	0.399	0.408	486	0.345	0.360
$^1\text{D}_2$	597	0.667	0.348	594	0.669	0.333	594	0.591	0.287
$^1\text{G}_4$	1017	0.175	0.174	1015	0.110	0.167	1019	0.134	0.143
$^3\text{F}_4+^3\text{F}_3$	1544	8.093	8.028	1542	7.766	7.700	1542	6.685	6.624
$^3\text{F}_2$	1952	3.639	3.651	1948	3.577	3.589	1948	3.104	3.116
$^3\text{H}_6$	2282	0.217	0.875	2279	0.177	0.837	2269	0.100	0.719
Concentration N ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )		0.57			0.87			1.17	
Paramètres J-O ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )									
$\Omega_2$		4.067			3.930			3.399	
$\Omega_4$		2.257			2.366			2.089	
$\Omega_6$		5.750			5.446			4.665	
$\chi=\Omega_4/\Omega_6, \Omega_2/\Omega_6$		0.39, 0.71			0.43, 0.72			0.44, 0.72	
r.m.s ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )		0.36			0.37			0.34	
$\Sigma\Omega_t$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )		12.07			11.74			10.22	
$\beta'$		0.9922			0.9920			0.9931	
$\delta$		0.7861			0.8064			0.6966	
$A_{EM} / A_{ESA}$		2.04			1.96			1.93	

**Tableau (IV.3)** : Les forces de transition de dipôles électriques, concentration de  $\text{Pr}^{3+}$ , les paramètres de (J-O), r.m.s,  $\Sigma\Omega_t$ ,  $\beta'$ , et  $A_{EM} / A_{ESA}$  (standard) des verres SL1W1 dopés  $x\text{Pr}^{3+}$  ( $x = 0.5, 0.75, 1 \text{ mol. } \%$ ).

Le facteur de qualité spectroscopique  $\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$  proposé pour la première fois par Kaminiskii [64], est important pour prédire le comportement de différentes transitions lasers dans une matrice donnée. Dans nos verres,  $\chi$  varie de 0.209 jusqu'à 0.44 (standard et modifiée). En particulier, la valeur de  $\chi$  trouvée pour les verres SL1W1Pr0.25 ( $\Omega_4/\Omega_6=0.33$  (standard)) et SL1W1Pr0.5 ( $\Omega_4/\Omega_6=0.39$  (standard)) est de même ordre de grandeur que celles trouvées pour le YAG monocristallin dopé  $\text{Er}^{3+}$  ( $\chi=0.32$ ) [65,66].

On voit ainsi que ces matériaux constituent de bon candidats pour l'émission stimulée. En outre, les valeurs des paramètres (J-O),  $\chi$  et r.m.s sont comparées aux autres matrices de verre dans le tableau (IV.4).

Verre hôte	Paramètres (J-O) ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )			$\chi(\Omega_4/\Omega_6)$	r.m.s ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )	Reference
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$			
SL1W1Pr0.25(standard)	4.762	2.207	6.549	0.33	1.040	Ce travail
SL1W1Pr0.25(modifiée)	8.96	2.20	10.39	0.21	0.779	Ce travail
SL1W1Pr0.5(standard)	4.067	2.257	5.750	0.39	0.776	Ce travail
SL1W1Pr0.5(modifiée)	7.826	2.247	9.170	0.24	0.508	Ce travail
SL1W1Pr0.75(standard)	3.930	2.366	5.446	0.43	0.811	Ce travail
SL1W1Pr0.75(modifiée)	7.645	2.355	8.719	0.27	0.375	Ce travail
SL1W1Pr1(standard)	3.399	2.089	4.665	0.44	0.740	Ce travail
SL1W1Pr1(modifiée)	6.629	2.082	7.476	0.27	0.515	Ce travail
$\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO-La}_2\text{O}_3$	4.77	1.21	5.16	0.23	1.38	[29]
$\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	0.707	1.333	5.135	0.25	0.87	[43]
$\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ phosphor	0.02491	0.00132	0.03168	0.098	0.060	[52]
$\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO-La}_2\text{O}_3$	3.09	1.32	4.13	0.31	-	[53]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-BaF}_2\text{-NaF-PbO}$	5.11	4.87	21.72	0.22	-	[54]
$\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO-Lu}_2\text{O}_3$	6.72	2.21	5.74	0.38	1.89	[55]
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-Li}_2\text{O}$	8.06	6.13	9.79	0.63	2.42	[56]
ZANP10	6.13	4.35	6.99	0.62	0.76	[57]
ZANP25	4.53	3.25	5.03	0.64	0.65	[57]
ZFBP(0.1)	2.74	1.77	8.31	0.21	0.41	[58]
0.25PrZTFB	6.215	3.973	8.161	0.48	0.827	[59]
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-CaO}$	2.087	1.591	3.780	0.42	-	[60]
Sodium borosilicate	4.747	2.228	5.445	0.49	-	[61]
$\text{InF}_3$ (modifiée)	6.9	3.1	9.3	0.33	0.79	[62]
SLBiB10	18.31	22.32	32.27	0.69	1.23	[63]

**Tableau (IV.4) :** Paramètres de (J-O), facteur de qualité spectroscopique et r.m.s (standard et modifiée ) pour les verres SL1W1Prx comparée avec d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

### II.2.1.2. Calcul des paramètres radiatifs :

Certaines propriétés radiatives importantes peuvent être calculées en utilisant les valeurs de paramètres de Judd-Ofelt (standard et modifiée). La probabilité d'émission spontanée:  $A_{\text{rad}}$  (standard et modifiée) s'écrit en fonction des forces de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique  $S_{DE}$  et  $S_{MD}$  de la façon suivante [45,67] :

$$A_{rad} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\bar{\lambda}^3 (2J'+1)} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \parallel U^{(t)} \parallel (S', L')J' \rangle \right|^2 + n^3 S_{MD} \right] \quad (\text{IV.14})$$

$$A_{rad} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\bar{\lambda}^3 (2J'+1)} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \left[ 1 + \frac{E_{J'} - 2E_f^0}{E_{5d} - E_f^0} \right] \Omega_t \left| \langle (S, L)J \parallel U^{(t)} \parallel (S', L')J' \rangle \right|^2 + n^3 S_{MD} \right] \quad (\text{IV.15})$$

La force de transition dipolaire magnétique  $S_{MD}$  calculée par l'expression suivante :

$$S_{MD} = \left[ \frac{h}{4\pi mc} \right]^2 \left| \langle 4f^n \alpha [SL]J \parallel L + 2S \parallel 4f^n \alpha' [S'L']J' \rangle \right|^2 \quad (\text{IV.16})$$

Les durées de vie radiatifs  $\tau_{rad}$  et le rapport de branchement des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres sont calculés à la suivante :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum A_{rad}} \quad (\text{IV.17})$$

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A_{rad}}{\sum A_{rad}} = A_{rad} \tau_{rad} \quad (\text{IV.18})$$

Les valeurs de la section efficace intégrée ( $\Sigma$ ) et de la section d'émission stimulée  $\sigma_{se}$  sont liées à la probabilité de transition radiative ( $A_{rad}$ ) et peuvent s'exprimer à partir d'elles comme:

$$\Sigma = \left[ \frac{\lambda_p^2}{8\pi c n^2} \right] A_{rad} \quad (\text{IV.19})$$

$$\sigma_{se} = \left[ \frac{\lambda_p^2}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} \right] A_{rad} \quad (\text{IV.20})$$

Où  $\lambda_p$  est la longueur d'onde de pic de transition et  $\Delta\lambda_{eff}$  est sa largeur de ligne effective.

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_{max}} \quad (\text{IV.21})$$

Où  $I_{max}$  est l'intensité maximale à chaque pic d'émission de fluorescence.

Dans les tableaux (IV.5), nous donnons les résultats de la probabilité d'émission spontanée, la durée de vie des niveaux émetteurs, les rapports de branchement et la section efficace intégrée ( $\Sigma$ ). Notant que les probabilités d'émissions spontanées des transitions  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$  de  $\text{Pr}^{3+}$  à 1.3  $\mu\text{m}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  de  $\text{Nd}^{3+}$  à 1.06  $\mu\text{m}$  et  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  à 1.5  $\mu\text{m}$  dépendent principalement du  $\Omega_6$  ( $|\langle U^{(6)} \rangle| > 1$ )<sup>2</sup> terme, où seul le  $\Omega_6$  est lié à la composition du verre. L'optimisation de la composition du verre par rapport aux paramètres d'intensité,  $\Omega_t$ , est

souhaitable pour obtenir des valeurs plus élevées des probabilités d'émission spontanée pour les ions actifs appropriés [68].

Il convient de mentionner ici que même si la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  et  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$  présente une intensité significative, la probabilité de transition est nulle puisque les éléments de matrice réduite  $U_2, U_4, U_6$  sont des zéros pour cette transition. On observe à partir de tableau (IV.5) que les supérieurs ont été observés pour les transitions  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2, {}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  et  ${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  par rapport à  $\beta_{exp}$  est plus faible, que la transition  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  et  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  est plus élevée dans  $\beta_{exp}$ . Généralement, les valeurs  $A_{rad}$  les plus élevées indiquent l'intensité de la luminescence plus forte [69]. Il a également été noté que la probabilité de transition radiative modifiée prédite pour la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  du verre SL1W1 dopé 0.25  $\text{Pr}^{3+}$  (qui a une intensité d'émission élevée) était  $21253 \text{ s}^{-1}$ , plus élevée que les autres types de verre fluorotellurite ( $4576 \text{ s}^{-1}$ ) [70] et le verre de borate ( $1318 \text{ s}^{-1}$ ) [71], et plus bas que le phosphate ( $30380 \text{ s}^{-1}$ ) [41] et le tellurite ( $56348 \text{ s}^{-1}$ ) [72]. Une probabilité d'émission spontanée plus élevée offre une meilleure opportunité d'obtenir des actions laser.

Dans la présente étude, la durée de vie radiative modifiée ( $\tau_{radmod}$ ) des états  ${}^3\text{P}_1, {}^3\text{P}_0, {}^1\text{D}_2$  et  ${}^3\text{F}_3$  sont respectivement de 10.45, 10.25, 85.58 et 611.05  $\mu\text{s}$  pour SL1W1Pr0.25. La comparaison de la durée de vie radiative des états  ${}^3\text{P}_1, {}^3\text{P}_0, {}^1\text{D}_2$  et  ${}^3\text{F}_3$  des matrices hôtes différentes dopées au  $\text{Pr}^{3+}$  est rassemblée dans le tableau (IV.9).

Transition	SL1W1Pr0.25						SL1W1Pr0.5					
	$A_{rad}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{rad}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$	$\beta_{exp}$	$\tau_{rad}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma$ ( $\times 10^{-18}$ cm)	$A_{rad}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{rad}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$	$\beta_{exp}$	$\tau_{rad}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma$ ( $\times 10^{-18}$ cm)
${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	17211	69400	24.79	31.66	14.41	15.27	16531	64066	25.80	26.98	15.60	14.49
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{G}_4$	943		1.32	0.26		2.63	972		1.47	0.28		2.61
$\rightarrow {}^3\text{F}_2$	32553		45.70	13.34		43.31	28019		42.46	13.07		36.78
$\rightarrow {}^3\text{F}_3$	0		0	1.67		0	0		0	1.41		0
$\rightarrow {}^3\text{F}_4$	3761	71226	5.28	1.73	14.03	6.41	3877	65987	5.87	1.66	15.15	13.44
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	12940		18.16	45.21		15.45	11450		17.35	40.24		6.52
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	0		0	8.24		0	0		0	8.90		0
$\rightarrow {}^3\text{H}_4$	21006		29.49	29.55		15.67	21649		32.80	34.44		16.35
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$	1138.8		12.76	21.92		8.08	994.6		12.51	17.79		6.83
$\rightarrow {}^3\text{F}_4$	3885.4		43.55	13.95		12.15	3348.3		42.13	11.04		11.74
$\rightarrow {}^3\text{F}_3$	300.5	8921.6	3.36	18.70		0.86	270.1		3.39	2.32		0.82
$\rightarrow {}^3\text{H}_6$	488.3		5.47	1.42	112.08	1.002	487.3	7946.3	6.13	2.11	125.84	1.01
$\rightarrow {}^3\text{H}_5$	30.1		0.33	8.49		0.044	29.5		0.37	14.20		0.044
$\rightarrow {}^3\text{H}_4$	2514.4		28.18	35.52		2.74	2259.5		28.34	52.54		2.55
${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	1387	1662.6	83.43	41.50	601.46	11.82	1253	1499.9	83.53	47.22	666.71	10.35

Transition	SL1W1Pr0.25						SL1W1Pr0.5					
	A <sub>rad mod</sub> (s <sup>-1</sup> )	ΣA <sub>rad mod</sub> (s <sup>-1</sup> )	β <sub>mod</sub>	β <sub>exp</sub>	τ <sub>rad mod</sub> (μs)	Σ <sub>mod</sub> (×10 <sup>-18</sup> cm)	A <sub>rad mod</sub> (s <sup>-1</sup> )	ΣA <sub>rad mod</sub> (s <sup>-1</sup> )	β <sub>mod</sub>	β <sub>exp</sub>	τ <sub>rad mod</sub> (μs)	Σ <sub>mod</sub> (×10 <sup>-18</sup> cm)
<sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	21390	95686	22.35	31.66	10.45	16.18	20234	87781	23.05	26.98	11.39	17.74
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	711		0.72	0.26		1.92	732		0.81	0.28		1.96
→ <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	53923		55.26	13.34		71.08	47466		52.86	13.07		62.31
→ <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	0		0	1.67		0	0		0	1.41		0
→ <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	3125	97567	3.20	1.73	10.25	5.27	3217	89795	3.58	1.66	11.13	5.40
→ <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	18529		18.99	45.21		21.92	16481		18.35	40.24		19.35
→ <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	0		0	8.24		0	0		0	8.90		0
→ <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	21253		21.78	29.55		18.76	21877		24.36	34.44		16.52
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1344.9		11.51	21.92		9.54	1191.2		11.38	17.79		8.18
→ <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5378.7		46.03	13.95		18.98	4736.5		42.26	11.04		16.61
→ <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	381.8		3.26	18.70		1.16	343.9		3.28	2.32		1.04
→ <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	442.1	11684	3.78	1.42	85.58	0.92	435.6	10464	4.16	2.11	95.56	0.91
→ <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	31.2		0.27	8.49		0.046	30.1		0.28	14.20		0.045
→ <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3560.6		30.47	35.52		4.03	3198		30.56	52.54		3.61
<sup>3</sup> F <sub>3</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1368	1636.5	83.60	41.50	611.05	11.66	1233	1474.2	83.63	47.22	678.34	10.19

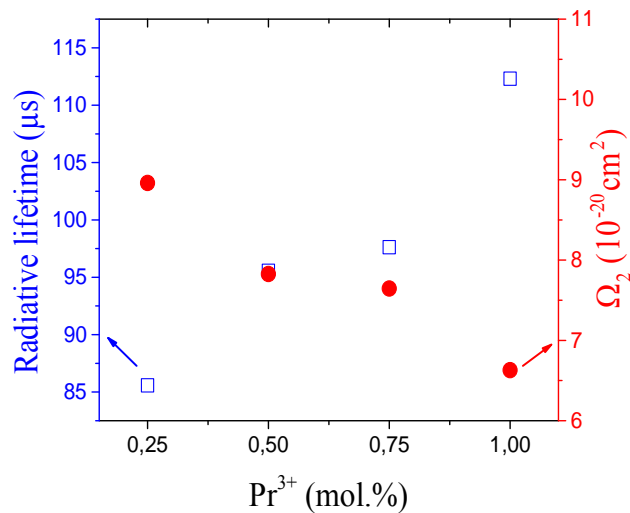
Transition	SL1W1Pr0.75						SL1W1Pr1					
	A <sub>rad</sub> (s <sup>-1</sup> )	ΣA <sub>rad</sub> (s <sup>-1</sup> )	β	β <sub>exp</sub>	τ <sub>rad</sub> (μs)	Σ (×10 <sup>-18</sup> cm)	A <sub>rad</sub> (s <sup>-1</sup> )	ΣA <sub>rad</sub> (s <sup>-1</sup> )	β	β <sub>exp</sub>	τ <sub>rad</sub> (μs)	Σ (×10 <sup>-18</sup> cm)
<sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	16654	63838	26.08	27.80	15.66	14.51	14576	55762	26.14	20.76	17.93	12.68
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1023		1.55	0.20		2.74	906		1.57	0.16		2.42
→ <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	27183		41.19	15.50		35.49	23599		40.90	13.94		30.75
→ <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	0		0	1.37		0	0		0	1.48		0
→ <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	4080	65978	6.18	1.71	15.16	6.82	3616	57695	6.26	1.56	17.33	6.05
→ <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	10888		16.50	47.35		12.88	9362		16.22	30.43		11.05
→ <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	0		0	6.50		0	0		0	8.31		0
→ <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	22785		34.53	38.77		17.24	20194		35.00	44.12		15.31
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	964.9		12.43	12.52		6.61	836.9		12.67	11.78		5.72
→ <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	3245.5		41.81	1.10		11.38	2816.5		42.64	0.84		9.85
→ <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	267.5		3.44	26.88		0.80	234.5		3.24	19.82		0.71
→ <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	503.1	7762.3	6.48	8.49	128.82	1.04	443.5	6604.2	6.24	6.94	148.26	0.92
→ <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	30.1		0.38	18.01		0.044	26.4		0.37	18.55		0.038
→ <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	2175.7		28.02	33.00		2.45	1878.3		27.49	42.07		2.10
<sup>3</sup> F <sub>3</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1212	1456	83.27	37.28	686.82	10.11	1048	1260.8	83.15	36.10	793.15	8.68

Transition	SL1W1Pr0.75						SL1W1Pr1					
	A <sub>rad mod</sub> (s <sup>-1</sup> )	ΣA <sub>rad mod</sub> (s <sup>-1</sup> )	β <sub>mod</sub>	β <sub>exp</sub>	τ <sub>rad mod</sub> (μs)	Σ <sub>mod</sub> (×10 <sup>-18</sup> cm)	A <sub>rad mod</sub> (s <sup>-1</sup> )	ΣA <sub>rad mod</sub> (s <sup>-1</sup> )	β <sub>mod</sub>	β <sub>exp</sub>	τ <sub>rad mod</sub> (μs)	Σ <sub>mod</sub> (×10 <sup>-18</sup> cm)
<sup>3</sup> P <sub>1</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	20182	87134	23.16	27.80	11.47	17.59	17622	76046	23.17	20.76	13.14	15.33
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	770		0.86	0.20		2.06	683		0.87	0.16		1.83
→ <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	46553		52.02	15.50		60.78	40520		51.81	13.94		52.80
→ <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	0		0	1.37		0	0		0	1.48		0
→ <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	3385	89481	3.78	1.71	11.17	5.66	3004	78196	3.84	1.56	12.78	5.03
→ <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	15731		17.58	47.35		18.61	13541		17.31	30.43		15.99
→ <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	0		0	6.50		0	0		0	8.31		0
→ <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	23020		25.72	38.77		17.42	20429		26.12	44.12		15.49
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	1162.5		11.36	12.52		7.97	1012		11.38	11.78		6.92
→ <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	4640.7		45.30	1.10		16.27	4037.6		45.34	0.84		14.13
→ <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	340.8		3.32	26.88		1.03	298.6		3.35	19.82		0.90
→ <sup>3</sup> H <sub>6</sub>	446.3	10244	4.35	8.49	97.62	0.92	392.9	8904.1	4.41	6.94	112.30	0.82
→ <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	30.4		0.29	18.01		0.045	26.7		0.29	18.55		0.039
→ <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3078		30.04	33.00		3.46	2657.1		29.84	42.07		2.97
<sup>3</sup> F <sub>3</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	1189	1427.2	83.34	37.28	700.60	9.91	1030	1237.5	83.21	36.10	808.06	8.54

Tableau (IV.5) : Les paramètres radiatifs, Σ standard et modifiée des verres SL1W1Prx.

La figure (IV.3) montre la tendance à la baisse de  $\Omega_2$  en opposition avec  $\tau_{\text{radmod}}$  qui augmente avec la concentration de  $\text{Pr}^{3+}$ . La diminution des paramètres spectroscopiques, illustrée dans la figure (IV.3), explique l'auto-extinction de la concentration de luminescence, le rôle des mécanismes de migration et de la relaxation croisée [69].

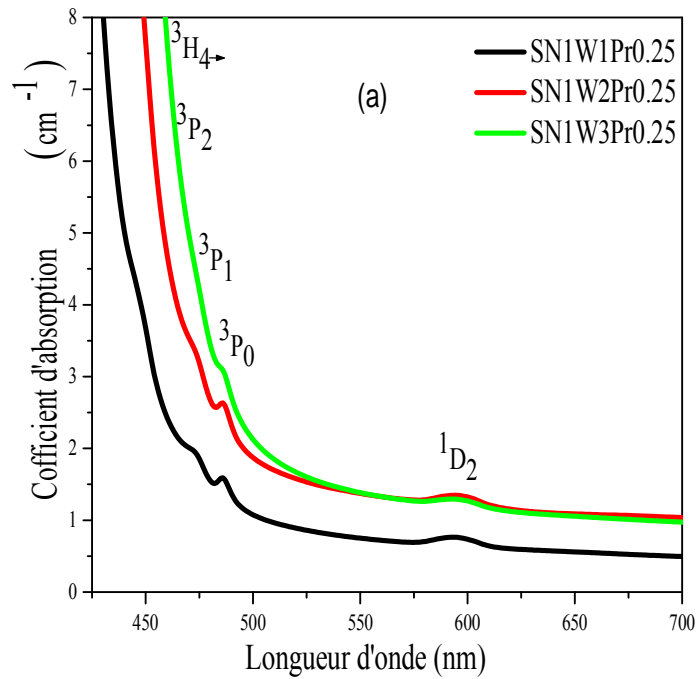


**Figure (IV.3) :** Variation du temps radiatif et  $\Omega_2$  (modifiée) dans les verres étudiés.

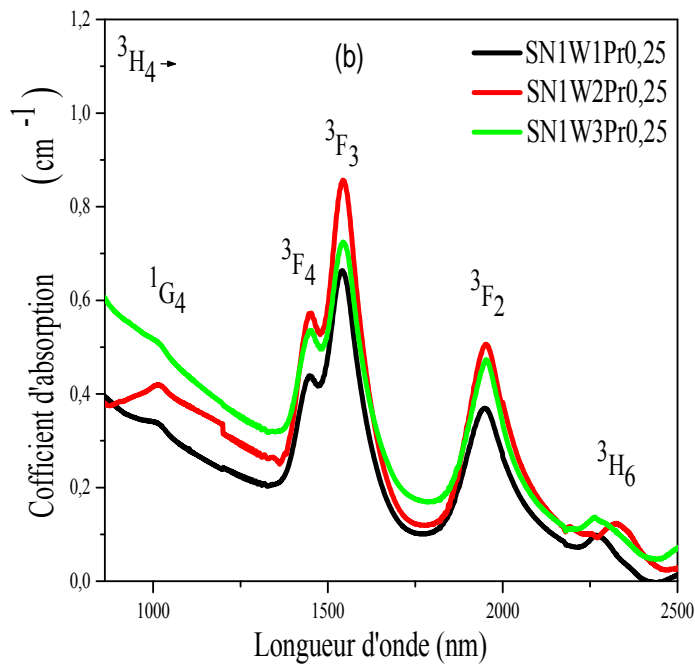
### II.3. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

Les spectres d'absorption de  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres étudiés, comme indiqué sur la figure (IV.4 (a) et (b)), se compose de neuf pics d'absorption à 449, 474, 486, 595, 1011, 1430, 1538, 1948 et 2274 nm correspondant à transition de l'état fondamental  $^3\text{H}_4$  à divers niveaux d'énergie excités, à savoir,  $^3\text{P}_2$ ,  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_0$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^1\text{G}_4$ ,  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_2$  et  $^3\text{H}_6$ , respectivement. La densité optique des différentes bandes s'est avérée augmenter avec la teneur en  $\text{WO}_3$  et dopant  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres.





a



b

**Figure (IV.4) :** Spectre d'absorption (a) visible- (b) NIR des verres : SN1Wx dopés 0.25mol.%  $\text{Pr}^{3+}$  (x= 1, 2, 3).

### II.3.1. Analyse Judd-Ofelt :

Les valeurs des paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$ , les forces de transitions calculées et mesurées, r.m.s,  $\Sigma\Omega_t$  et le facteur de qualité spectroscopique obtenue sont récapitulées dans les tableaux (IV.6) et (IV.7). A partir de ces valeurs, les paramètres Judd-Ofelt des verres  $\text{SN1W}_x$  dopés  $0.25\text{PrF}_3$  montrent la tendance  $\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$  pareils pour les verres  $\text{SL1W1Pr}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75, 1$  mol.%) et dans la littérature [55-57,70,75-78,80]. La valeur supérieure de  $\Omega_2$  est liée à l'asymétrie du verre, ce qui signifie que dans les verres  $\text{SN1W}_x\text{Pr}0.25$ , l'environnement autour des ions  $\text{Pr}^{3+}$  est asymétrique et covalent. La valeur de  $\Omega_6$  est inversement proportionnelle à la covalence de la liaison Pr-F (ou O), on observe augment la valeur  $\Omega_6$  dans verres  $\text{SN1W}_x\text{Pr}0.25$ . En général,  $\Omega_6$  dépend moins de l'environnement que  $\Omega_2$  mais dépend plus des intégrales de chevauchement (dessommation) des orbital 4f et 5d. Le comportement similaire de  $\Omega_2$  et  $\Omega_6$  suggère que l'effet de l'environnement est dominant. En général, le paramètre  $\Omega_2$  (ou  $\Sigma\Omega_t$ ) est un indicateur de la covalence de la liaison du ligand métallique et les paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  donnent des informations sur la rigidité de la matrice de verre hôte [63]. La valeur  $\Sigma\Omega_t$  faible, avec l'addition de  $\text{WO}_3$  (spécialement à 30 mol.% avec une comparaison de 10 mol.% dans verre  $\text{SN1W}_x\text{Pr}0.25$ ) indiquant des covalences inférieures dans les verres. Le paramètre  $\Omega_4$  est en décroissance avec l'augmentation du taux de  $x\text{WO}_3$  pour les verres  $\text{SN1W}_x$  dopés  $\text{Pr}^{3+}$  indiquant une rigidité plus faible des verres, c'est parce que la présence des ions  $\text{W}^{4+}$  ou  $\text{W}^{6+}$  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  $\text{W}^{4+}$  ou  $\text{W}^{6+}$  perturbe l'environnement autour de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ . La comparaison des paramètres d'intensité J-O ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) et du facteur de qualité spectroscopique dans diverses matrices hôtes dopés  $\text{Pr}^{3+}$  est donnée dans le tableau (IV.7) sont en bon accord, ce qui valide l'analyse J-O.

Le facteur de qualité spectroscopie,  $\chi_{2/6} = \Omega_2/\Omega_6$  et  $\chi_{4/6} = \Omega_4/\Omega_6$ , introduit par Kaminski [64] dans le tableau (IV.7). Les valeurs de  $\chi$  dans nos verres varient de 0.15 jusqu'à 0.33 (standard et modifiée). En particulier, la valeur de  $\chi$  trouvée pour le verre  $\text{SN1W1Pr}0.25$  ( $\Omega_4/\Omega_6=0.33$  (standard)) est de même ordre de grandeur que celles trouvées pour les verres : phosphate co-dopés  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  ( $\chi=0.31$ ) [82] et laser  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  ( $\chi=0.3$ ) standard développé par la méthode Czochralski [83]. Ce facteur est une caractéristique spectroscopique, qui est d'une importance critique pour prédire l'émission stimulée pour le milieu actif laser.

Transition de $^3\text{H}_4$ vers	SN1W1Pr0.25			SN1W2Pr0.25			SN1W3Pr0.25		
	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )
$^3\text{P}_2$	449	-	-	-	-	-	-	-	-
$^3\text{P}_1$	474	0.278	0.339	474	0.186	0.311	-	-	-
$^3\text{P}_0$	486	0.381	0.343	487	0.416	0.315	487	0.189	0.204
$^1\text{D}_2$	595	0.665	0.353	596	0.734	0.419	595	0.456	0.292
$^1\text{G}_4$	1011	0.263	0.177	1015	1.362	0.211	1011	0.182	0.147
$^3\text{F}_4+^3\text{F}_3$	1542	8.207	8.158	1543	9.737	9.685	1543	6.804	6.767
$^3\text{F}_2$	1948	3.628	3.638	1952	4.527	4.540	1952	3.317	3.324
$^3\text{H}_6$	2274	0.352	0.893	2334	0.296	1.059	2263	0.359	0.738
Concentration N ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )		0.28			0.29			0.30	
Paramètres J-O ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )									
$\Omega_2$		4.212			5.831			4.445	
$\Omega_4$		1.987			1.824			1.182	
$\Omega_6$		5.940			7.172			5.014	
$\chi=\Omega_4/\Omega_6, \Omega_2/\Omega_6$		0.33, 0.709			0.25, 0.81			0.23, 0.88	
r.m.s déviations ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )		0.31			0.71			0.24	
$\Sigma\Omega_t$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )		12.13			14.82			10.64	
$\beta'$		0.9926			0.9887			0.9916	
$\delta$		0.7455			1.1429			0.8471	
$A_{EM} / A_{ESA}$		2.11			1.99			1.86	

**Tableau (IV.6) :** Les forces de transition de dipôles électriques, concentration de  $\text{Pr}^{3+}$ , les paramètres de (J-O), r.m.s,  $\Sigma\Omega_t$ ,  $\beta'$ ,  $\delta$  et  $A_{EM} / A_{ESA}$  (standard) des verres SN1Wx dopés 0.25 mol.%  $\text{Pr}^{3+}$  (x= 1, 2, 3)

Verre hôte	Paramètres (J-O) ( $\times 10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )			$\chi(\Omega_4/\Omega_6)$	r.m.s ( $\times 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> )	Reference
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$			
SN1W1Pr0.25(standard)	4.212	1.987	5.940	0.33	0.752	Ce travail
SN1W1Pr0.25(modifiée)	7.939	1.975	9.425	0.21	0.485	Ce travail
SN1W2Pr0.25(standard)	5.831	1.824	7.172	0.25	1.698	Ce travail
SN1W2Pr0.25(modifiée)	10.532	1.824	11.282	0.16	1.546	Ce travail
SN1W3Pr0.25(standard)	4.445	1.182	5.014	0.23	0.482	Ce travail
SN1W3Pr0.25(modifiée)	7.906	1.201	7.874	0.15	0.244	Ce travail
TeO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> -PbO-Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.72	2.21	5.74	0.38	1.89	[55]
54B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15PbO-10ZnO-20Li <sub>2</sub> O	8.06	6.13	9.79	0.62	2.42	[56]
ZANP25	4.53	3.25	5.03	0.64	0.65	[57]
TeO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> -ZnO-TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	42.81±0.12	36.69±0.15	23.73±7.49	1.54	0.04	[69]
TeO <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub> -NaF (TBNP0.2)	8.95	2.97	6.45	0.46	1.394	[70]
TeO <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub> -NaF (TBNP0.5)	5.44	3.54	7.87	0.44	1.701	[70]
ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (verre E <sup>a</sup> )	6.92	2.81	5.04	0.57	1.1	[73]
ZBP5	3.94	1.34	1.23	1.09	0.711	[74]
PbO-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.917	4.770	21.350	0.22	0.189	[75]
OFPrG	2.65526	1.43506	3.26386	0.43	-	[76]
Ca	6.38	3.29	6.96	0.47	-	[77]
La <sub>2</sub> CaB <sub>10</sub> O <sub>19</sub>	8.63	0.97	10.12	0.095	-	[78]
TWPLa	18.75	4.99	11.78	0.42	-	[79]
ZBLAN	13.3	4.8	14.5	0.33	-	[80]
PbO-PbF <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	4.21	27.08	0.15	-	[81]

**Tableau (IV.7) :** Paramètres de (J-O), r.m.s déviations et  $\chi$  standard et modifiée pour les verres SN1WxPr0.25 comparée avec d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

Dans cette partie, nous présentons les propriétés radiatives telles que les probabilités de transition radiative ( $A_{rad}$ ,  $A_{radmod}$ ), les probabilités de transition radiative totale ( $\Sigma A_{rad}$ ,  $\Sigma A_{radmod}$ ), les durées de vie radiatives ( $\tau_{rad}$ ,  $\tau_{radmod}$ ), les rapports de branchement ( $\beta$ ,  $\beta_{mod}$ ,  $\beta_{exp}$ ) et ( $\Sigma$ ,  $\Sigma_{mod}$ ) pour les états excités  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^1D_2$ , et  $^3F_3$  pour les verres SN1Wx dopés 0.25Pr<sup>3+</sup>.

La probabilité de transition radiative totale était dans l'ordre  $^3P_0 > ^3P_1 > ^1D_2 > ^3F_3$  dans tous les verres SNW dopés Pr<sup>3+</sup> est donnée dans le tableau (IV.8). L'état,  $^3P_0$  avait une probabilité de transition totale modifiée plus élevée, c'est-à-dire 106330 s<sup>-1</sup> dans une matrice de verre SN1W2Pr0.25. L'amplitude des rapports de branchement caractérise l'action laser d'une transition et il est bien connu qu'une transition d'émission avec un rapport de branchement considérablement grand (>50%) est plus susceptible d'émettre un laser. Une probabilité d'émission plus élevée provoque la décroissance plus rapide de ce niveau d'émission et donc la réduction de la durée de vie ( $\tau_{rad}$ ). Parmi tous les états excités, l'état  $^3F_3$  avait des durées de vie radiatives plus élevées. Les valeurs de ( $\Sigma$ ,  $\Sigma_{mod}$ ) sont supérieures à  $\sim 10^{-18}$  cm, ce qui indique la possibilité de l'effet laser avec ces verres.

Transition	SN1W1Pr0.25						SN1W2Pr0.25						SN1W3Pr0.25					
	$A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma(\times 10^{-18})$ cm)	$A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma(\times 10^{-18})$ cm)	$A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma(\times 10^{-18})$ cm)
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$	15313	61172	25.03	27.02	16.34	13.54	16773	75088	22.33	31.67	13.32	14.61	11523	54710	21.06	21.75	18.27	9.95
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$	28353		45.20	16.42		37.57	40646		52.92	18.62		52.85	31480		56.18	15.72		40.58
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	0		0	3.54			0		0	3.77		0			0	2.77		0
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	3335	62724	5.31	5.11	15.94	5.67	3170	76793	4.12	4.99	13.02	5.29	2087	56032	3.72	2.78	17.85	3.44
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	11557		18.42	59.61		13.83	14450		18.81	63.82		16.80	10264		18.31	57.72		11.75
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	0		0	1.55			0		0	1.59		0			0	1.16		0
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	18623		29.69	13.77		14.24	17703		23.05	7.2		13.28	11655		20.80	20.3		8.70
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$	998.2		12.71	15.48		6.98	1368.6		13.28	17.31		9.29	1037.1		13.52	16.98		7.06
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	3387.8		43.15	26.50		12.91	4829.1		46.88	20.00		18.06	3728		48.60	18.40		13.82
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	263.6		3.35	12.02		0.83	348.7		3.38	12.74		1.09	266.2		3.47	10.45		0.82
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	433.6	7851.2	5.52	5.09	127.36	0.89	411.4	10300	4.28	7.10	97.09	0.83	297	7669.4	3.87	5.09	130.38	0.59
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	26.7		0.34	8.34		0.039	28.2		0.27	4.00		0.041	19.2		0.25	6.86		0.028
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	2242.6		28.56	32.57		2.57	2748.3		26.68	38.85		3.07	1946.5		25.37	42.22		2.17
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	1236	1477.5	83.65	47.10	676.82	10.45	1508	1826	82.58	46.36	547.63	12.27	1069	1308.2	81.71	44.95	764.40	8.87

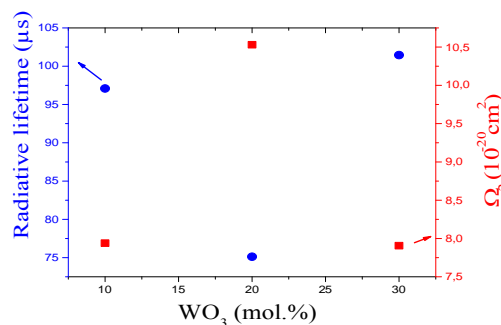
Transition	SN1W1Pr0.25						SN1W2Pr0.25						SN1W3Pr0.25					
	$A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{\text{mod}}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad mod}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma_{\text{mod}}(\times 10^{-18})$ cm)	$A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{\text{mod}}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad mod}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma(\times 10^{-18})$ cm)	$A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{\text{mod}}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad mod}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma_{\text{mod}}$ ( $\times 10^{-18}$ cm)
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$	19026	84298	22.57	27.02	11.86	16.83	21403	104690	20.44	31.67	9.55	18.65	14897	76682	19.42	21.75	13.04	12.87
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$	47048		54.83	16.42		62.34	64621		60.77	18.62		84.03	49294		63.15	15.72		63.55
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	0		0	3.54			0		0	3.77		0			0	2.77		0
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	2762	85785	3.22	5.11	11.65	4.70	2636	106330	2.47	4.99	9.40	4.40	1767	78055	2.26	2.78	12.81	2.91
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	16551		19.29	59.61		19.80	20513		19.29	63.82		23.85	14548		18.63	57.72		16.66
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	0		0	1.55			0		0	1.59		0			0	1.16		0
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	18788		21.89	13.77		14.36	17929		16.86	7.2		13.45	12020		15.40	20.3		8.98
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$	1179.3		11.46	15.48		8.24	1575.9		11.83	17.31		10.70	1183.8		12.01	16.98		8.06
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	4697		45.66	26.50		17.90	6427.6		48.28	20.00		24.04	4891.3		49.62	18.40		18.14
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	334.6		3.25	12.02		1.06	440		3.30	12.74		1.37	334.2		3.39	10.45		1.03
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	392.1	10287	3.81	5.09	97.21	0.80	409.6	13312	3.07	7.10	75.12	0.83	280.6	9856.2	2.84	5.09	101.45	0.56
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	27.7		0.27	8.34		0.041	30.1		0.23	4.00		0.044	20.8		0.21	6.86		0.030
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	3176.1		30.87	32.57		3.64	3891.9		29.23	38.85		4.36	2760		28.00	42.22		3.07
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	1219	1454.1	83.83	47.10	687.71	10.31	1491	1799.5	82.85	46.36	555.71	12.14	1060	1291.1	82.10	44.95	774.55	8.80

 Tableau (IV.8) : Les paramètres radiatifs,  $\Sigma$  standard et modifiée de verre SN1Wx dopé 0.25 mol.%  $\text{Pr}^{3+}$ .

Verre hôte	$^3\text{P}_1$	$^3\text{P}_0$	$^1\text{D}_2$	$^3\text{F}_3$	Reference
SL1W1Pr0.25(standard)	14.41	14.03	112.08	601.46	Ce travail
SL1W1Pr0.25(modifiée)	10.45	10.25	85.58	611.05	Ce travail
SL1W1Pr0.5(standard)	15.60	15.15	125.84	666.71	Ce travail
SL1W1Pr0.5(modifiée)	11.39	11.13	95.56	678.34	Ce travail
SL1W1Pr0.75(standard)	15.66	15.16	128.82	686.82	Ce travail
SL1W1Pr0.75(modifiée)	11.47	11.17	97.62	700.60	Ce travail
SL1W1Pr1(standard)	17.93	17.33	148.26	793.15	Ce travail
SL1W1Pr1(modifiée)	13.14	12.78	112.30	808.06	Ce travail
SN1W1Pr0.25(standard)	16.34	15.94	127.36	676.82	Ce travail
SN1W1Pr0.25(modifiée)	11.86	11.65	97.21	687.71	Ce travail
SN1W2Pr0.25(standard)	13.32	13.02	97.09	547.63	Ce travail
SN1W2Pr0.25(modifiée)	9.55	9.40	75.12	555.71	Ce travail
SN1W3Pr0.25(standard)	18.27	17.85	130.38	764.40	Ce travail
SN1W3Pr0.25(modifiée)	13.04	12.81	101.45	774.55	Ce travail
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-BaF}_2\text{-NaF- CaO}$	12	13	122	374	[26]
LWBPr	40.6	44.07	526.7	-	[30]
$\text{PbO-P}_2\text{O}_5$	30	23	864	-	[41]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-BaF}_2\text{-NaF-PbO}$	16	16	133	434	[54]
$\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO-Lu}_2\text{O}_3$	-	8.08	70.1	-	[55]
ZANP10	8.4	7.9	91.9	533.7	[57]
ZANP20	9.8	9.2	101.6	711.4	[57]
SLBiB10	4.9	4.7	50.3	214.5	[63]
$\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-BaO-SrO}$	26	25	287	-	[67]
$\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnO-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	23	21	143	-	[69]
ZnBPr	12.79	45.59	191	-	[71]
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-SrF}_2$	10.3	9.50	169.5	670.2	[84]
$\text{KPb}_2\text{Cl}_5$	-	8.20	85	501	[85]
$\text{PbO-PbF}_2$	15	14	252	-	[86]
BPGBPr	-	28.49	325.27	-	[87]

**Tableau (IV.9) :** Comparaison de la durée de vie radiative ( $\tau_{\text{rad}}$  en  $\mu\text{s}$ ) standard et modifiée des états excités de  $\text{Pr}^{3+}$  dopés dans différentes matrices hôtes.

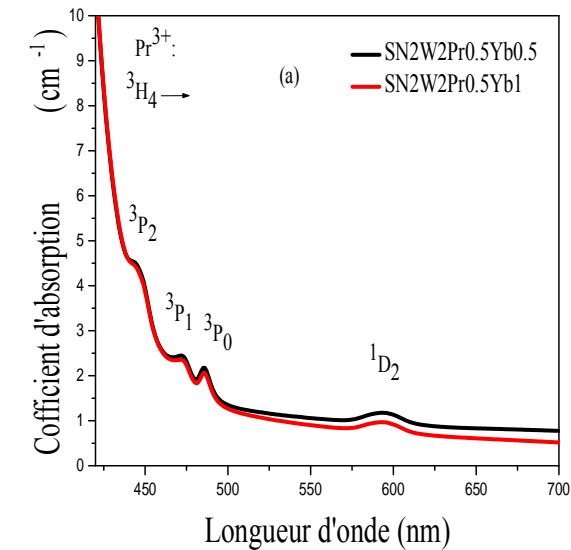
On observe dans la figure (IV.5) qu'à 20 mol.%  $\text{WO}_3$  la valeur d'omega 2 est maximale et la valeur de vie radiative est minimale dans le verre SN1W2Pr0.25. Ce résultat pourra être dû au rôle structural de  $\text{WO}_3$  dans le verre. L'oxyde de tungstène participe au réseau de verre avec différentes unités structurales :  $\text{WO}_4$  (Td) et  $\text{WO}_6$  (Oh) avec les ions  $\text{W}^{6+}$  et  $\text{W}^{5+}\text{O}_3$  (Oh) avec les ions  $\text{W}^{5+}$  ce qui explique leur influence inhabituelle sur les propriétés optiques [30].



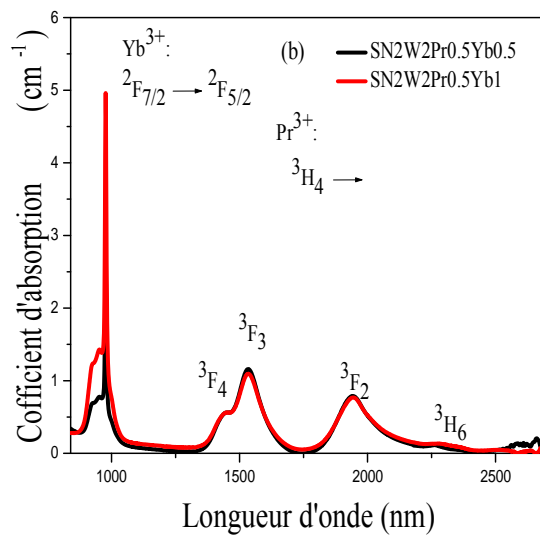
**Figure (IV.5) :** Variation du temps radiatif et oméga 2 (modifiée) dans les verres étudiés.

#### II.4. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ co-dopage praséodyme/ytterbium:

Sur la Figure (IV.6), on présente le spectre d'absorption d'un verre SN2W2 codopé  $0.5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$  ( $x=0.5, 1 \text{ mol.}\%$ ).



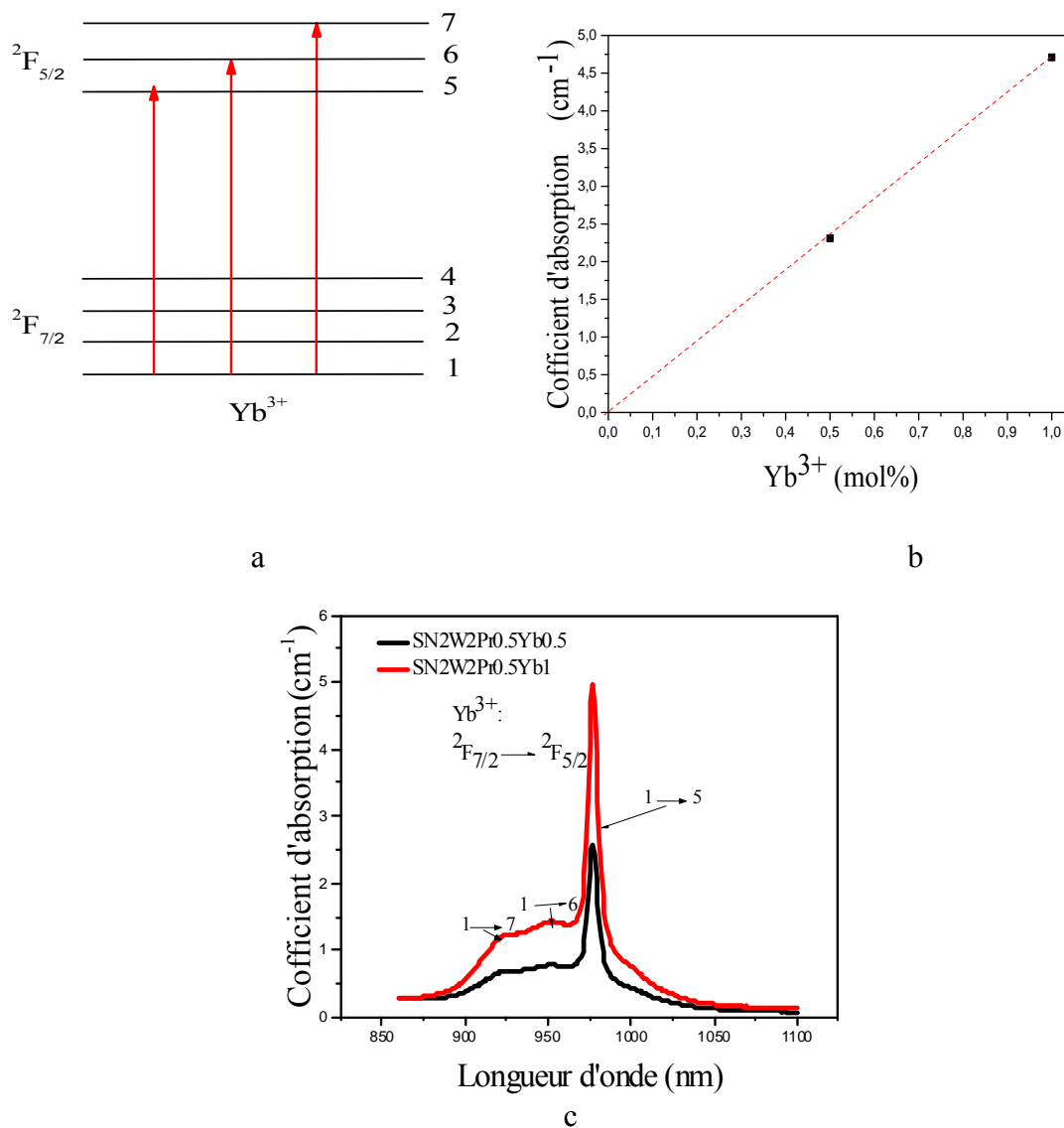
a



b

**Figure (IV.6) :** Spectre d'absorption (a) visible-(b) NIR des verres : SN2W2Pr0.5Ybx ( $x=0.5, 1 \text{ mol.}\%$ ).

Outre les bandes d'absorption de  $\text{Pr}^{3+}$  vues précédemment, on vérifie que la bande d'absorption caractéristique de  $\text{Yb}^{3+}$  vers 977 nm dans l'infrarouge qui correspond à la transition du niveau fondamental  $^2\text{F}_{7/2}$  vers le niveau excité  $^2\text{F}_{5/2}$ . Cette bande intense sera utilisée pour exciter les échantillons afin d'obtenir la luminescence des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans le visible par transfert d'énergie. Les bandes d'absorption de  $\text{Yb}^{3+}$  ont la même allure, quelque soit la concentration. L'allure générale des spectres est sensiblement la même hormis la bande à 977 nm relative à la transition  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  de l'ytterbium dont l'absorbance augmente avec la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$ . Dans la même région, on observe en général une bande d'absorption de  $\text{Pr}^{3+}$  due à la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ , sa contribution au spectre d'absorption est faible dans les figures (IV.1) et (IV.3).



**Figure (IV.7) :** a) Diagramme des transitions de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , b) Variation du coefficient d'absorption à 977 nm des verres SN2W2Pr0.5Ybx en fonction de la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$ . c) Spectre d'absorption à 977 nm de deux verres SN2W2 :  $0.5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$  ( $x=0.5, 1$  mol.%).



Le co-dopage à l' $\text{Yb}^{3+}$  fait de la longueur d'onde de la pompe un paramètre moins contraignant vu que l'ytterbium présente une section efficace plus large et surtout une large bande d'absorption entre 800 et 1100 nm, permettant ainsi le pompage avec différentes sources. Les photons de pompe sont absorbés par le niveau fondamental de l'ytterbium  $^2\text{F}_{7/2}$ , excitant ainsi les ions  $\text{Yb}^{3+}$  jusqu'au niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  [88,89]. Les transitions d'absorption ne se font qu'à partir de ce sous-niveau vers des niveaux supérieurs, au nombre de 3 pour  $\text{Yb}^{3+}$  (figure (IV.7a)). La figure (IV.7b) présente l'évolution du coefficient d'absorption à 977 nm pour les différents verres. Il varie linéairement en fonction de la concentration en ytterbium.

La section efficace d'absorption de  $0.5\text{Yb}^{3+}$  vaut :  $\sigma_{\text{ab}} = 1.51 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  à 977 nm pour le verre TWZ [90]. Cette valeur est peu différente de celle obtenue pour cet ion dans le verre SN2W2 co-dopée  $0.5\text{Pr}^{3+}-0.5\text{Yb}^{3+}$  ( $\sigma_{\text{ab}} = 1.93 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ).

#### II.4.1. Analyse Judd-Ofelt :

Les paramètres de J-O ont été calculés en excluant la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  pour les verres étudiés sont comparés à d'autre verre rapportés dans la littérature [91] qui tous rassemblés dans le tableau (VI.11). Les paramètres  $\Omega_t$  montrent la tendance  $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$ .  $\Omega_2$  est considéré comme une référence de la covalence des ions RE avec le champ hôte environnemental. Ils présentent une tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en Ytterbium, qui peut être attribuée à la grande covalence et le degré élevé d'homogénéité.

En d'autres termes, il peut être utilisé comme outil de détermination de la symétrie entre les ions RE et le champ du ligand de voisinage. La valeur de  $\Omega_2$  est liée à l'asymétrie des verres, dans le système de verre SN2W2Pr0.5Yb0.5,  $\Omega_2$  (modifiée) est plus grand que les valeurs de  $11.84 \times 10^{-20}$  et  $11.10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  dans SN2W2Pr0.5Yb0.5 et SN2W2Pr0.5Yb1 montrant un fort environnement asymétrique et covalent autour des ions  $\text{Pr}^{3+}$ . Un autre paramètre est  $\Omega_6$ , qui est inversement proportionnel à la covalence des liaisons Ln-O ou Ln-F (lanthanide-oxygène) et peut être ajusté par la composition du verre. Enfin,  $\Omega_4$  est considéré comme facteur de rigidité du verre, qui héberge les ions RE. Les calculs montrent que  $\Omega_4$  pour le verre SN2W2Pr0.5Yb1 diminue pour plus de concentrations de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ce qui suggère la formation des oxygènes non-pontant, qui peuvent permettre la coordination des ions de terres rares, et est par conséquent, compatible avec le déplacement de la coupure du coefficient d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes du verre SN2W2Pr0.5Yr0.5. Ce qui indique que nos verres ont un degré de covalence plus élevé entre  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  ou F.

Les résultats rassemblés dans le tableau (IV.10), montrent que  $\Sigma\Omega_t$  (modifiée) pour les verres co-dopés  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  diminue avec d'addition de  $\text{Yb}^{3+}$ . La comparaison des paramètres d'intensité J-O ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ ), r.m.s et du facteur de qualité spectroscopique  $\chi$  dans diverses matrices hôtes est donnée dans le tableau (IV.11).

Ainsi, le facteur de la qualité spectroscopique, défini comme  $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ , est fréquemment utilisé pour estimer l'efficacité d'émission laser de ces verres. Les valeurs standard trouvés pour nos verres SN2W2Pr0.5Yb0.5 et SN2W2Pr0.5Yb1 (standard) sont très proche de celui du verre GGG dopé  $\text{Er}^{3+}$  ( $\chi = 0.43$ ) [93].

Transition de $^3\text{H}_4$ vers	SN2W2Pr0.5 Yb0.5			SN2W2Pr0.5Yb1		
	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{meas}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$S_{calc}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )
$^3\text{P}_2$	448	-	-	448	-	-
$^3\text{P}_1$	473	0.376	0.418	473	0.325	0.369
$^3\text{P}_0$	486	0.434	0.424	486	0.388	0.373
$^1\text{D}_2$	595	0.742	0.363	595	0.641	0.333
$^3\text{F}_4+^3\text{F}_3$	1534	8.521	8.442	1534	7.817	7.746
$^3\text{F}_2$	1942	4.953	4.968	1943	4.597	4.610
$^3\text{H}_6$	2263	0.101	0.898	2293	0.121	0.823
Concentration ( $\times 10^{20} \text{ cm}^3$ )						
$N_{\text{Pr}^{3+}}$		0.5985			0.6041	
$N_{\text{Yb}^{3+}}$		1.1971			2.4168	
Paramètres J-O ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )						
$\Omega_2$		6.476			6.111	
$\Omega_4$		2.456			2.164	
$\Omega_6$		5.862			5.397	
$\chi=\Omega_4/\Omega_6, \Omega_2/\Omega_6$		0.418, 1.10			0.414, 1.12	
r.m.s déviations ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )		0.5119			0.4456	
$\Sigma\Omega_t$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )		14.79			13.67	
$\beta'$		0.9940			0.9921	
$\delta$		0.6036			0.7962	
$A_{EM} / A_{ESA}$		1.41			1.40	

**Tableau (IV.10)** : Les forces d'oscillateurs de transitions, concentration de  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ , les paramètres de (J-O), r.m.s,  $\Sigma\Omega_t$ ,  $\beta'$ ,  $\delta$  et  $A_{EM} / A_{ESA}$  des verres SN2W2Pr0.5Ybx (x= 0.5, 1 mol.%).

Verre hôte	Paramètres (J-O) ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )			$\chi(\Omega_4/\Omega_6)$	r.m.s ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^2$ )	Reference
	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$			
SN2W2Pr0.5Yb0.5(standard)	6.476	2.456	5.862	0.41	1.066	Ce travail
SN2W2Pr0.5Yb0.5(modifiée)	11.84	2.45	9.34	0.26	0.749	Ce travail
SN2W2Pr0.5Yb1(standard)	6.111	2.164	5.397	0.41	0.888	Ce travail
SN2W2Pr0.5Yb1(modifiée)	11.10	2.16	8.58	0.25	0.510	Ce travail
TeO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-WO <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.76	1.45	2.19	0.66	1.61	[19]
NaY <sub>0.962</sub> Yb <sub>0.035</sub> Pr <sub>0.003</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4.19	3.50	1.90	1.84	-	[91]
PGP1	5.49	2.66	5.03	0.52	1.74	[92]

**Tableau (IV.11) :** Paramètres de (J-O),  $\chi$  et r.m.s standard et modifiée pour les verres SN2W2Pr0.5Ybx comparée avec d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

Par utilisation des paramètres standard et modifiés de Judd-Ofelt, le tableau (IV.12) regroupe les paramètres radiatifs tels que la probabilité de transition radiative ( $A_{\text{rad}}$ ,  $A_{\text{radmod}}$ ), la probabilité de transition radiative totale ( $\Sigma A_{\text{rad}}$ ,  $\Sigma A_{\text{radmod}}$ ), les rapports de branchement ( $\beta$ ,  $\beta_{\text{mod}}$ ,  $\beta_{\text{exp}}$ ) et les durées de vie radiatives des différentes transitions des niveaux excités du verre SN2W2 co-dopée aux ions  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Le rapport de branchement de la transition d'émission  $^1\text{G}_5 \rightarrow ^3\text{H}_5$  du verre SN2W2Pr0.5Yb0.5 est supérieur à celui des autres transitions et satisfait également la condition  $\beta_{\text{exp}} > 50\%$ . La comparaison de la durée de vie radiative des états  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_0$ ,  $^1\text{D}_2$ ,  $^3\text{F}_3$  et  $^1\text{G}_5$  des matrices hôtes différentes est présentée dans le tableau (IV.13).

$A_{\text{rad}}$  est la probabilité de transition spontanée de la transition  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  et est déterminée à partir du spectre d'absorption en utilisant l'expression suivante :

$$A_{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = \frac{8\pi n^2 c}{\lambda_p^4} \left[ \frac{2J+1}{2J'+1} \right] \int \sigma_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{IV.22})$$

Où  $J'$  et  $J$  sont le moment cinétique total pour les niveaux supérieur et inférieur, respectivement,  $\lambda_p$  est la longueur d'onde du pic d'absorption,  $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  est la section efficace d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda_p$ ,  $n$  est l'indice de réfraction et  $\tau_{\text{rad}}$  est la durée de vie radiative.

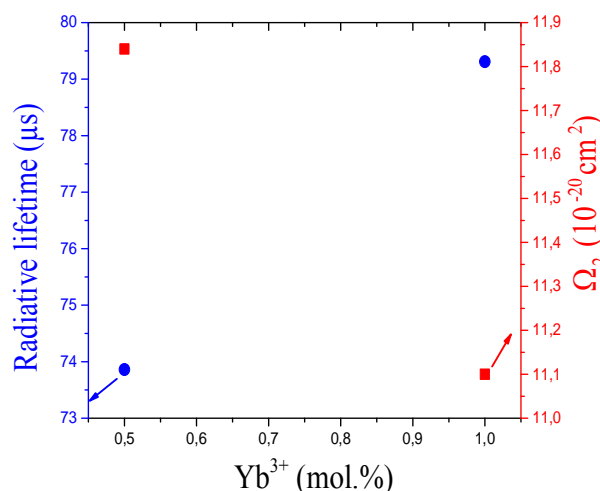
Transition	SN2W2Pr0.5Yb0.5						SN2W2Pr0.5Yb1					
	$A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma$ ( $\times 10^{-18}$ cm)	$A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma$ ( $\times 10^{-18}$ cm)
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$	17250	80542	21.41	20.69	12.41	15.18	15538	74294	20.91	19.99	13.46	13.70
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$	44014		52.39	23.40		58.20	41661		53.77	26.11		54.99
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	0		0	3.90		0	0		0	4.04		0
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	4162	84006	4.95	5.30	11.90	7.04	3678	77466	4.74	5.90	12.90	6.21
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	11516		13.70	48.00		13.75	10635		13.72	42.86		12.72
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	0		0	1.37		0	0		0	1.47		0
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	23241		27.66	18.03		17.53	20541		26.51	19.62		15.47
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$	1411.3		13.43	21.80		9.95	1327.3		13.53	17.09		9.32
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	5175.2		49.27	28.48		19.41	4895.1		49.92	35.35		18.22
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	388.5		3.69	10.98		1.22	364		3.71	12.87		1.15
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	516.6	10503	4.91	2.27	95.20	1.08	460.4	98051	4.69	2.4	101.98	0.99
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	31		0.29	6.32		0.046	27.8		0.28	6.21		0.041
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	2321.5		22.10	30.15		2.63	2135.1		21.77	26.08		2.43
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	1315	1661.2	79.13	46.37	601.97	11.28	1204	1527.3	78.86	55.39	654.77	10.23
$^1\text{G}_5 \rightarrow ^3\text{H}_5$	1086.7	1773	61.29	70.83	564.01	6.13	1002.2	1637.7	61.19	-	610.61	5.65
$^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$	2378.9	-	-	-	420.36	7.35	2278.6	-	-	-	438.87	7.06

Transition	SN2W2Pr0.5Yb0.5						SN2W2Pr0.5Yb1					
	$A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{\text{mod}}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad mod}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma$ ( $\times 10^{-18}$ cm)	$A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma A_{\text{rad mod}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\beta_{\text{mod}}$	$\beta_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{rad mod}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\Sigma$ ( $\times 10^{-18}$ cm)
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$	20961	110890	18.90	20.69	9.01	18.44	18960	102500	18.49	19.99	9.75	16.72
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$	70844		61.48	23.40		93.67	66621		62.56	26.11		87.94
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	0		0	3.90		0	0		0	4.04		0
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	3460	115220	3.00	5.30	8.67	5.85	3060	106480	2.87	5.90	9.39	5.17
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	16560		14.37	48.00		19.78	15260		14.33	42.86		18.25
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	0		0	1.37		0	0		0	1.47		0
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	23532		20.42	18.03		17.75	20810		19.54	19.62		15.67
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$	1648.8		12.17	21.80		11.62	1544.0		12.24	17.09		10.84
$\rightarrow ^3\text{F}_4$	6983		51.58	28.48		26.19	6563.4		52.05	35.35		24.44
$\rightarrow ^3\text{F}_3$	489.7		3.61	10.98		1.53	458.2		3.63	12.87		1.44
$\rightarrow ^3\text{H}_6$	459.8	13538	3.39	2.27	73.86	0.97	411.3	12608	3.26	2.4	79.31	0.89
$\rightarrow ^3\text{H}_5$	31.5		0.23	6.32		0.046	28.3		0.22	6.21		0.042
$\rightarrow ^3\text{H}_4$	3278.5		24.21	30.15		3.72	3014.5		23.90	26.08		3.43
$^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$	1292	1628.5	79.33	46.37	614.04	11.09	1184	1497.4	79.07	55.39	667.81	10.06
$^1\text{G}_5 \rightarrow ^3\text{H}_5$	1168.2	1862.1	62.73	70.83	537.04	6.59	1076.4	1718.9	62.62	-	581.77	6.07

**Tableau (IV.12) :** Les paramètres radiatifs,  $\Sigma$  standard et modifiée de verre codopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

La figure (IV.8) présente la durée de vie en  $\mu\text{s}$  et le paramètre  $\Omega_2$  (modifiée) du verre SN2W2Pr0.5 en fonction de la concentration en ytterbium, pour différentes valeurs de codopage 0.5 et 1 mol.%. Tous les paramètres  $\Omega_i$  ont montré une variation monotone suggérant une faible sensibilité au changement environnemental de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ . Bien que la présence d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  induise une modification de la valeur du paramètre  $\Omega_2$  (modifiée), ces modifications indiquent que la présence d' $\text{Yb}^{3+}$  perturbe l'environnement autour de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ .



**Figure (IV.8) :** Variation du temps radiatif et oméga 2 (modifiée) dans les verres étudiés.

Verre hôte	$^3\text{P}_1$	$^3\text{P}_0$	$^1\text{D}_2$	$^3\text{F}_3$	$^1\text{G}_5$	Reference
SN2W2Pr0.5Yb0.5 (standard)	12.41	11.90	95.20	601.97	564.01	Ce travail
SN2W2Pr0.5Yb0.5 (modifiée)	9.01	8.67	73.86	614.04	537.04	Ce travail
SN2W2Pr0.5Yb1 (standard)	13.46	12.90	101.98	654.77	610.61	Ce travail
SN2W2Pr0.5Yb1 (modifiée)	9.75	9.39	79.31	667.81	581.77	Ce travail
$\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Pr}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$	-	-	134.54	-	-	[19]
$\text{NaY}_{0.962}\text{Yb}_{0.035}\text{Pr}_{0.003}(\text{WO}_4)_2$	18.89	17.57	220.21	-	-	[91]

**Tableau (IV.13) :** Comparaison de la durée de vie radiative ( $\tau_{\text{rad}}$  en  $\mu\text{s}$ ) des états excités dans différentes matrices hôtes.

## II.5. Influence des sommations :

Afin d'étudier l'influence des transitions prises en compte lors du calcul, la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  a été exclue. La séparation des transitions ( $^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$ ) entraîne une légère stabilisation dans tous les systèmes, due aux éléments de matrices dipolaires électriques qui sont très faibles (voir tableau (IV.14)). Cette étude montre que les valeurs de r.m.s pour tous les cas sont légèrement sensibles à la séparation des transitions ( $^3\text{F}_3, ^3\text{F}_4$ ). La séparation des transitions  $^3\text{F}_3$  et  $^3\text{F}_4$  entraîne au contraire une déstabilisation importante du système, en particulier sur les valeurs de  $\Omega_2$  et  $\Omega_6$ . Les rapports de branchement et les durées de vie des niveaux émetteurs, calculés pour les deux cas sont rassemblés dans le tableau (IV.15). Nous utiliserons donc les paramètres de Judd-Ofelt (Standard et Modifiée) sans séparation des transitions  $^3\text{F}_3$  et  $^3\text{F}_4$  pour les comparer aux résultats expérimentaux.

Echantillon	Paramètres de J-O	Standard (St)	Modifiée (Mod)
SL1W1Pr0.25	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.429	8.167
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	2.770	3.476
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	6.100	9.537
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.343	0.335
SL1W1Pr0.5	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	3.039	6.102
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	2.120	2.098
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	3.789	6.154
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	1.462	1.453
SL1W1Pr0.75	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	3.614	6.891
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	2.719	3.299
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	5.612	8.821
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.396	0.334
SL1W1Pr1	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.090	7.456
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	1.167	1.028
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.964	7.788
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.374	0.320
SN1W1Pr0.25	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	3.174	6.094
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	3.445	4.587
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	5.658	8.852
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.425	0.490
SN1W2Pr0.25	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.102	7.632
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.273	5.943
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	6.323	9.837
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.824	0.902
SN1W3Pr0.25	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	2.581	4.703
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	2.711	3.937
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.728	7.299
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.298	0.351
SN2W2Pr0.5Yb0.5	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	5.002	9.279
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.292	5.718
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	6.250	9.769
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.656	0.739
SN2W2Pr0.5Yb1	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.365	8.144
	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	4.114	5.519
	$\Omega_6 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	5.237	8.216
	r.m.s. ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	0.617	0.712

**Tableau (IV.14) :** Effet de la séparation des transitions sur les paramètres de Judd-Ofelt (Standard et Modifiée).

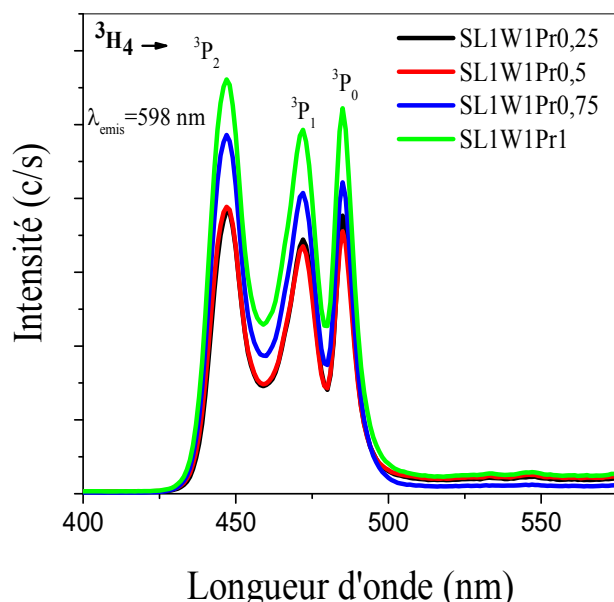
Paramètre radiatif		$\tau_{\text{rad}}$					$A_{\text{rad}}$			$\beta$		
		<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>1</sup> G <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>
SL1W1Pr0.25	St	13.87	13.40	115.15	-	614.88	1075.60	2422.30	-	12.38	27.89	-
	Mod	9.79	9.45	88.40	-	624.60	1249.50	3418.80	-	11.04	30.22	-
SL1W1Pr0.5	St	19.37	18.56	167.18	-	923.13	734.30	1570.50	-	12.27	26.25	-
	Mod	14.37	13.85	125.90	-	943.52	908.40	2218.70	-	11.43	27.93	-
SL1W1Pr0.75	St	15.15	14.64	130.09	-	663.79	923.10	2268	-	12.00	29.50	-
	Mod	10.78	10.42	98.92	-	675.05	1092.20	3199.90	-	10.80	31.65	-
SL1W1Pr1	St	19.57	19.16	140.62	-	799.00	951	1884.50	-	13.37	26.50	-
	Mod	14.14	13.96	108.65	-	814.29	1102.30	2654.70	-	11.97	28.84	-
SN1W1Pr0.25	St	14.46	13.90	134.68	-	654.56	839.90	2297	-	11.31	30.93	-
	Mod	10.13	9.69	102.09	-	663.96	990.90	3245.40	-	10.11	33.13	-
SN1W2Pr0.25	St	11.35	10.85	106.23	-	541.43	1081.20	2714.60	-	11.48	28.84	-
	Mod	7.87	7.47	81.19	-	548.64	1255.60	3835.30	-	10.19	31.13	-
SN1W3Pr0.25	St	17.09	16.47	157.23	-	757.53	721.50	1998.90	-	11.34	31.42	-
	Mod	11.70	11.50	120.28	-	765.46	823.10	2827.90	-	9.90	34.01	-
SN2W2Pr0.5Yb0.5	St	10.93	10.41	99.05	550.34	543.30	1209.20	2636.70	1081.10	11.97	26.11	59.49
	Mod	7.67	7.26	76.07	530.85	552.54	1410.50	3715.90	1140.7	10.73	28.27	60.55
SN2W2Pr0.5Yb1	St	11.99	11.37	111.81	636.14	619.85	1058.40	2276.70	925.69	11.83	25.45	58.88
	Mod	8.41	7.92	85.77	612.82	629.95	1240.10	3212.70	978.72	10.63	27.57	59.97

**Tableau (IV.15) :** Effet de la séparation des transitions sur les paramètres radiatifs (Standard et Modifiée).

### III. Spectre d'excitation et spectres d'émission visible-NIR et calcul des sections efficaces d'émission :

#### III.1. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

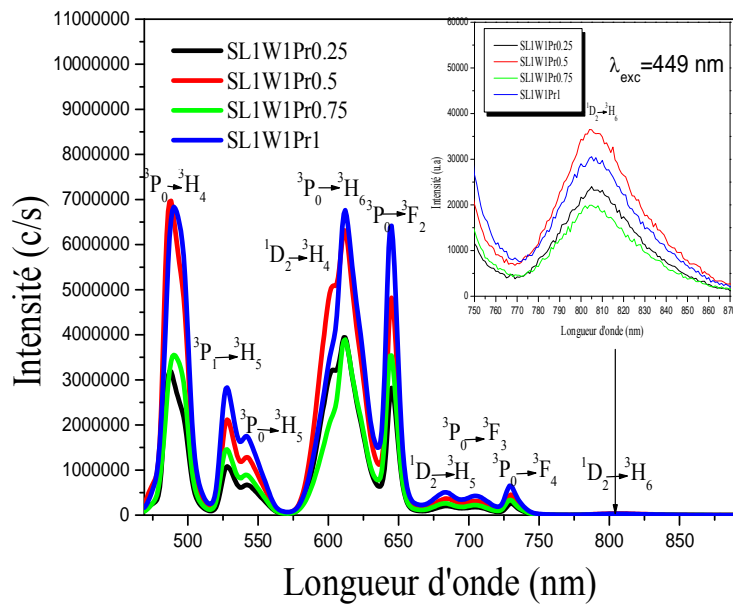
Pour analyser les spectres d'émission des verres préparés, il est nécessaire de connaître les longueurs d'onde d'excitation des ions  $\text{Pr}^{3+}$ . La figure (IV.9) montre les spectres d'excitations des verres SL1W1Prx pour l'émission à 598 nm. Les spectres d'excitation sont constitués de trois bandes correspondant aux transitions  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$  et  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ . Parmi toutes ces transitions, les transitions  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  et  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$  correspondant à 449 et 485 nm sont utilisées comme une longueur d'onde d'excitation pour enregistrer les spectres d'émission.



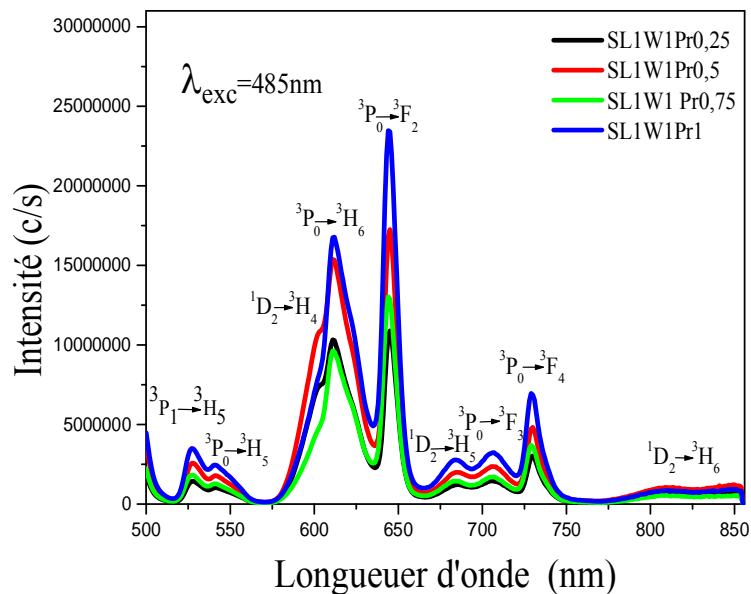
**Figure (IV.9)** : Spectre d'excitation des verres SL1W1Prx ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$  mol.%).

Les spectres d'émission pour les verres SL1W1Prx ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$  mol. %) dans la région spectrale 500-856 nm sont représentée sur la figure (IV.10a). Les spectres d'émission sous excitation 485 nm sont constitués de neuf bandes d'émission en 527, 542, 599, 612, 646, 685, 709, 731 et 813 nm des transitions correspondantes à  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  et sous excitation à 449 nm les mêmes neuf bandes apparaissent plus une autre à 489 nm qui correspond à la transition  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ . On observe que les transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  et  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  présentent des émissions de forte intensité alors les autres transitions sont faibles. Dans les verres dopés  $\text{Pr}^{3+}$ , pour l'auto-extinction de la concentration de luminescence, le rôle des mécanismes de migration et de relaxation croisée est encore controversé et nécessite des investigations plus approfondies.





a

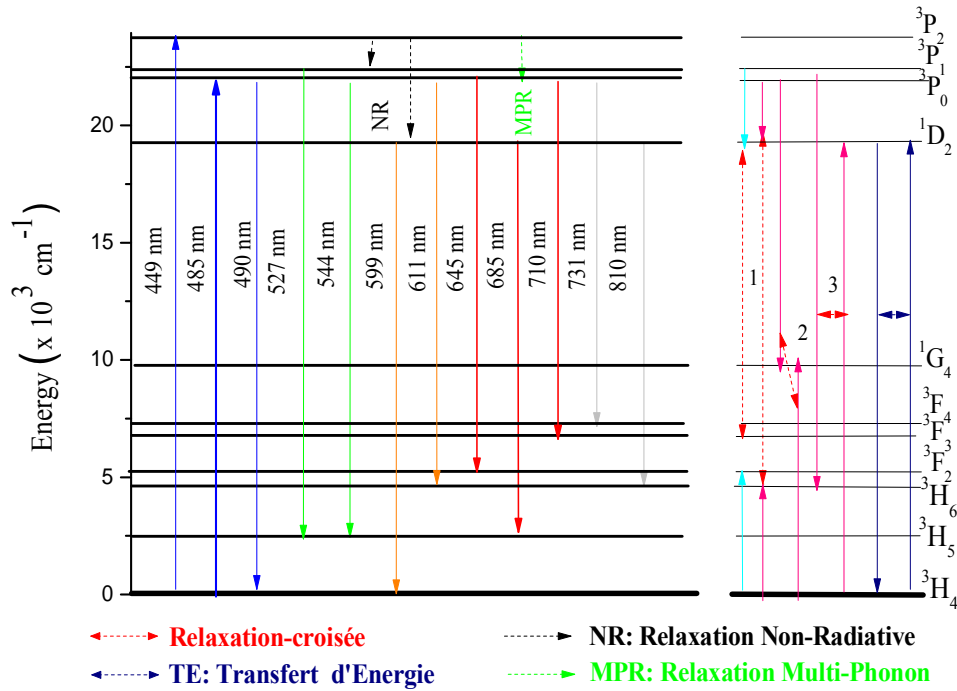


b

**Figure (IV.10)** : Spectres d'émission d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans des verres étudiés sous pompe à : (a). 449 nm, (b). 485 nm.

La figure (IV.11) présente le diagramme de niveau d'énergie partiel qui décrit tous les processus d'excitation, d'émission, le transfert d'énergie ainsi que les canaux de relaxation croisée possibles intervenant dans les intensités d'émission et la réduction de la durée de vie pour les verres préparé. En raison des faibles probabilités d'émission radiative de ces états excités métastables, une partie des électrons excités est repeuplée en niveaux  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_0$  et  $^1\text{D}_2$

par les transitions non radiatives assistées par multiphonon (NR). Après excitation du niveau  $^3\text{P}_2$  ou  $^3\text{P}_0$ , les canaux CR possibles impliqués dans le niveau  $^3\text{P}_0$  se trouvent être 1 : ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ ;  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ), 2 : ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ;  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ), 3 : ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ;  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ ), simultanément les canaux CR se situent dans le niveau  $^3\text{P}_1$  ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{D}_2$ ;  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ) et le transfert d'énergie dans le niveau  $^1\text{D}_2$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ;  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ ).

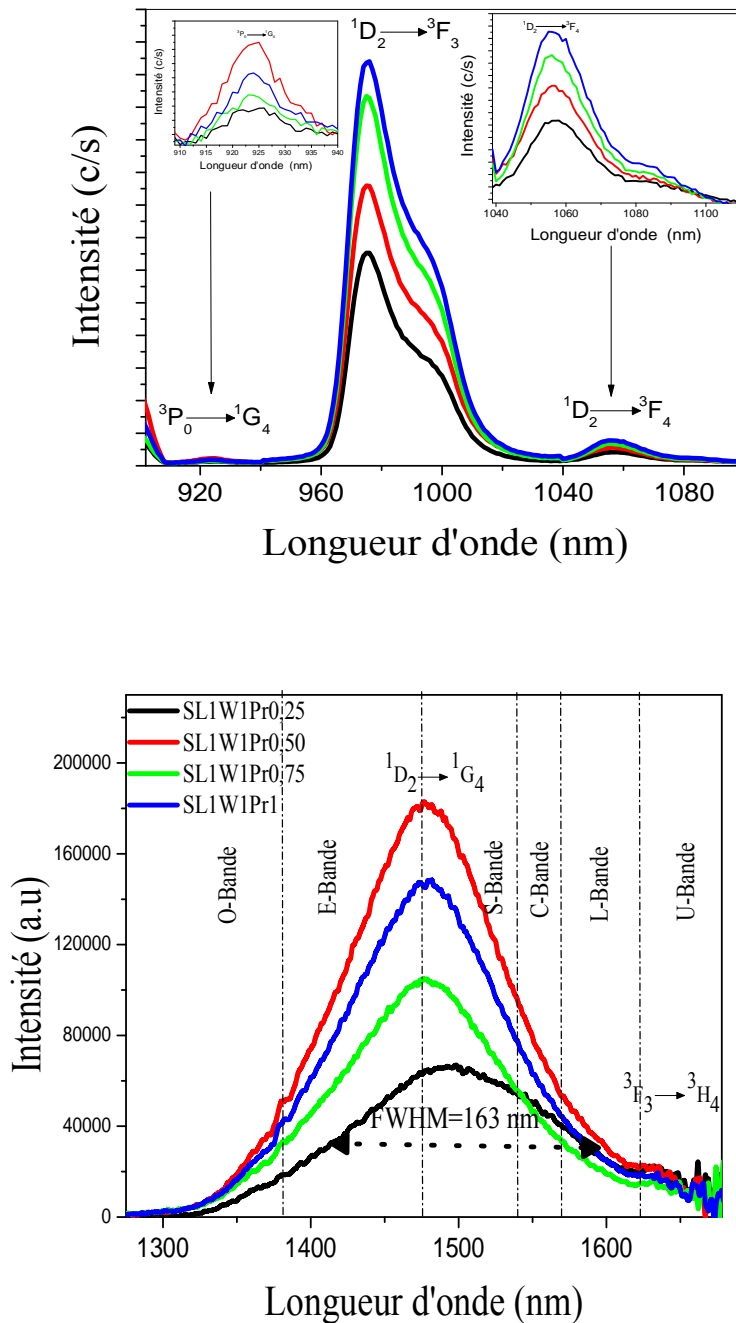


**Figure (IV.11) :** Diagramme d'énergie d'émission du praséodyme dans les verres : SLW et SNW. (Dans les bords de la bande de communication (1300-1690 nm)).

La figure (IV.12) montre les spectres d'émission NIR des verres étudiés, il y a quatre bandes d'émission à 925, 976, 1058 et 1499 nm, la première et les trois dernières proviennent des niveaux  $^3\text{P}_0$  et  $^1\text{D}_2$ . C'est surtout la dernière bande qui est utilisée dans les amplificateurs à fibre optique en plus de la dernière bande à 1642 nm qui est issue du niveau  $^3\text{F}_3$ .

L'émission ultra-large à 1499 nm s'étale de 1300 à ~ 1700 nm. Elle couvre les régions E (1.36-1.46  $\mu\text{m}$ ) jusqu'à U (1.62-1.67  $\mu\text{m}$ ). La largeur à mi-hauteur (FWHM) de 163 nm du verre dopé à 0.25 mol.%  $\text{Pr}^{3+}$  est très large comparativement aux autres hôtes de verres signalés dans la littérature [70, 94, 95]. Ce résultat promet des applications potentielles pour l'amplification de signaux à large bande.

Comme le montre la figure (IV.12), l'intensité du spectre d'émission a augmenté en présence de 0.5 mol.% de  $\text{Pr}^{3+}$  dans la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  avec la diminution de FWHM. Cette diminution est probablement relayée à l'effet de quenching et peut être à la contributions des différents sites qu'occupent les ions  $\text{Pr}^{3+}$  avec la présence de différentes unités structurales comme  $\text{WO}_4$  (Td) et  $\text{WO}_6$  (Oh) des ions  $\text{W}^{6+}$  et  $\text{W}^{5+}\text{O}_3$  (Oh) des ions  $\text{W}^{5+}$  et leur influence inhabituelle sur les propriétés optiques [30].



**Figure (IV.12) :** Spectres d'émission IR de verres dopés  $\text{Pr}^{3+}$ .

La figure (IV.13) montre les spectres d'émission aux bords de la bande (1300-1690 nm) et les pics d'amplitude gaussienne déconvolués obtenus à partir du raccord pour les verres étudiés. Dans la figure (IV.14) on représente le diagramme de niveau d'énergie décrivant les différentes transitions lasers pour d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans le verre étudié dans la region NIR. Il est à noté que l'écart d'énergie entre les niveaux  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  et  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_3$  correspond bien à l'écart d'énergie entre  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_3$  et  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ , de sorte que le transfert d'énergie par relaxation croisée peut se produire facilement entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  voisins.

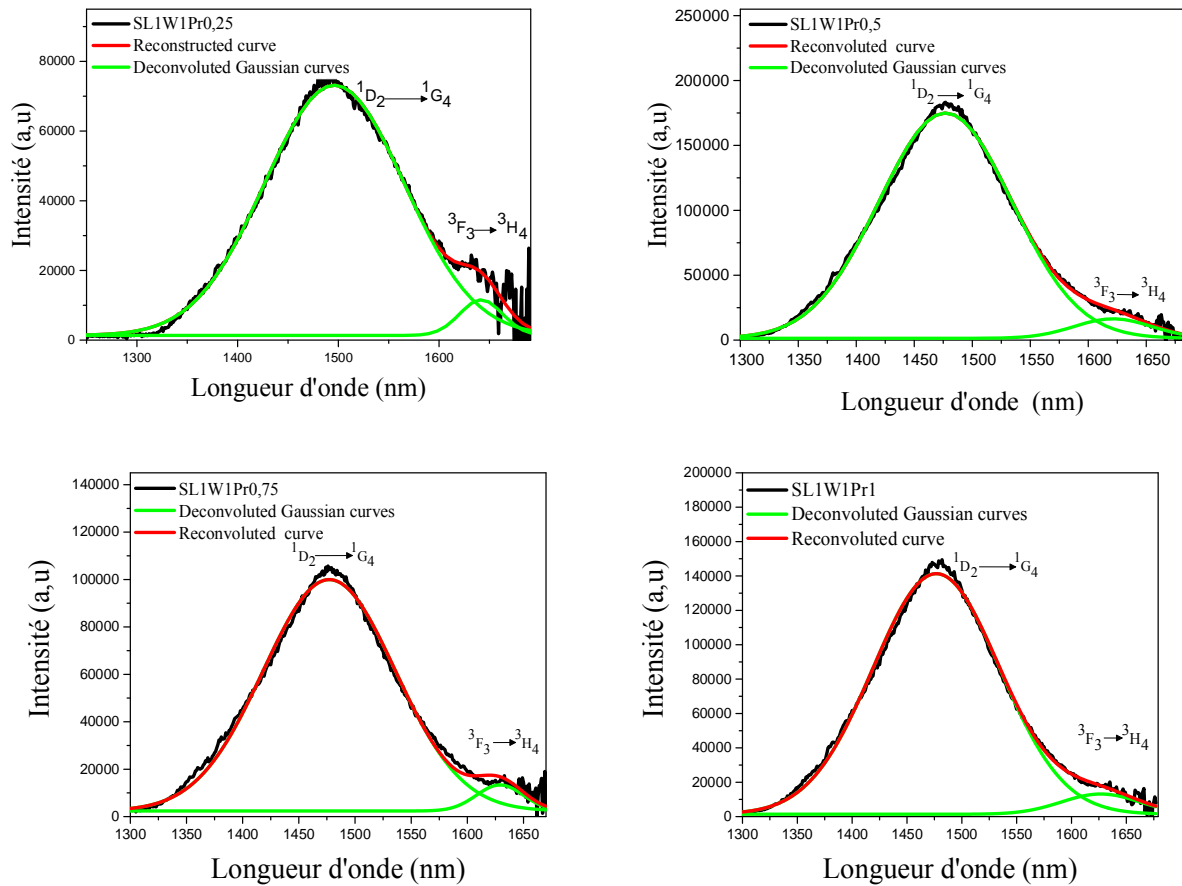


Figure (IV.13) : Spectres d'émission des verres SL1W1Px et déconvolution en pics gaussiens

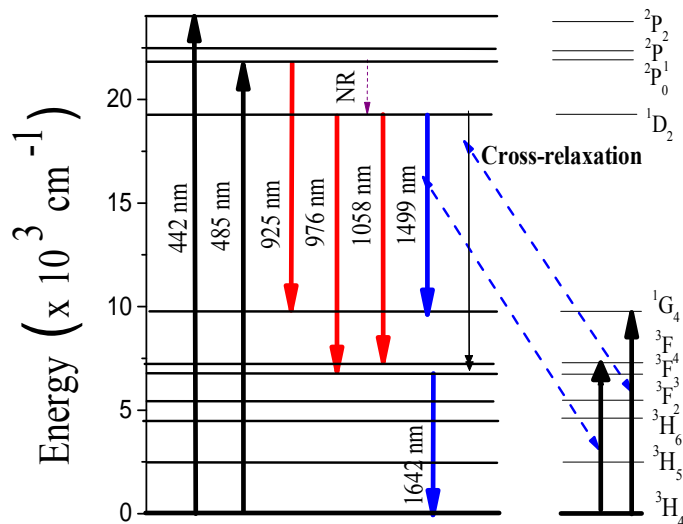


Figure (IV.14) : Diagramme d'énergie d'émission du praséodyme dans les verres: SLW et SNW dans la region IR.

Une idée complète des spectres d'émission est obtenue en estimant la section d'émission stimulée ( $\sigma_{se}$ ), FWHM,  $\Delta\lambda_p$ , le facteur de mérite (FOM), la gain de la bande passante ( $\Delta G = \Delta\lambda_p \times \sigma_{se}$ ), ( $\Sigma$ ) et la largeur de raie de gain ( $G = \sigma_{se} \times \tau$ ) sont très importants pour que l'amplificateur optique réalise une amplification de bande large et de gain, qui peut être utilisée pour évaluer les propriétés de gain des paramètres d'amplification optique qui aideront à suggérer la fabrication de dispositifs optiques à partir des verres préparés. La largeur à mi-hauteur FWHM plus large de verre dopé par  $\text{Pr}^{3+}$  s'est avéré être d'environ 26.22 nm dans les régions visibles. La largeur de bande de gain ( $\Delta G$ ) de la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  est la plus élevée parmi les diverses émissions. Dans ce travail, le paramètre gain de largeur de raie est minimum ( $0.109 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ) pour la transition  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  et atteint la valeur maximale ( $24.90 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ) pour  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ . Par contre, pour les transitions  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  et  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  et on affiche des paramètres moyens ( $3.06 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ,  $6.55 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$  et  $8.29 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ) dans les régions visibles.

Notre étude indique donc que ces verres peuvent être utilisés comme milieu laser actif correspondant aux transitions  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ,  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  et  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  respectivement, pour des émissions de 491 nm (bleu), 527 nm (vert), 599 nm (orange intense), 646 nm (rouge) dans la région visible. Parmi toutes ces transitions, la transition  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  présente une émission orange rougeâtre brillante au maximum pour le verre SL1W1Prx pour toutes les transitions sous pompe à 485 nm.

Spectral parameters	SL1W1Pr 0.25	SL1W1Pr 0.5	SL1W1Pr 0.75	SL1W1Pr 1	LWBPr [30]	BPGbPr [87]	$\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O.Pr}_2\text{O}_3$ [96]
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$							
$\lambda_p$	491	490	491	492	488	-	482.2
$\Delta\lambda_p$	17.62	18.05	17.75	17.92	10	-	7.62
FHWM	16.56	16.95	16.63	16.84	-	-	-
$\sigma_{se}$	2.18	2.17	2.34	2.07	4.16	-	0.404
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	3.84	3.91	4.15	3.71	-	-	0.3078
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	3.06	3.28	3.54	3.58	18.33	-	0.2828
${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$							
$\lambda_p$	527	528	527	527	532	-	524.6
$\Delta\lambda_p$	9.20	9.31	9.33	9.22	9	-	9.76
FHWM	8.64	8.74	8.77	8.66	-	-	-
$\sigma_{se}$	4.55	4.34	4.32	3.82	1.61	-	0.231
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	4.18	4.04	4.03	3.52	1.44	-	0.2254
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	6.55	6.77	6.76	6.85	6.53	-	1.732
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$							
$\lambda_p$	599	599	599	598	599	606	-
$\Delta\lambda_p$	13.89	15.53	15.42	15.10	8	18.47	-
FHWM	12.82	14.59	14.48	14.19	-	-	-
$\sigma_{se}$	0.74	0.59	0.57	0.50	0.60	0.37	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	1.02	0.91	0.87	0.75	0.48	0.683	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	8.29	7.42	7.34	7.41	31.6	12.05	-
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$							
$\lambda_p$	612	611	614	614	619	624	610.5
$\Delta\lambda_p$	27.92	27.24	27.34	26.26	25	18.26	9.20
FHWM	26.22	25.59	25.69	24.58	-	-	-
$\sigma_{se}$	2.05	1.84	1.78	1.58	1.12	2.43	0.126
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	5.72	5.01	4.86	4.15	2.8	4.437	0.1159
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	2.87	2.78	2.69	2.73	4.93	6.92	0.8820

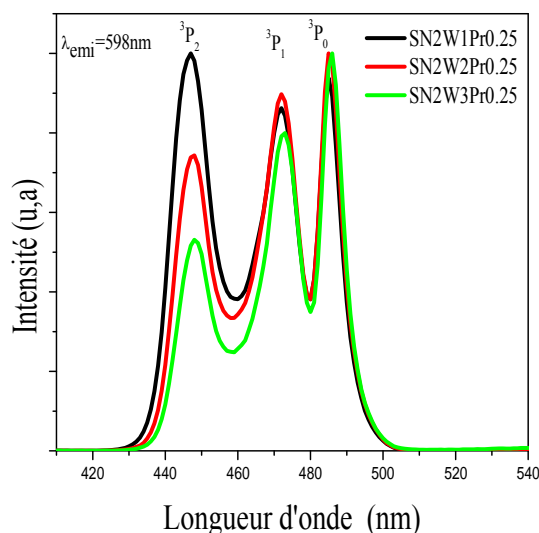
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$							
$\lambda_p$	646	646	645	645	648	649	638.8
$\Delta\lambda_p$	10.09	10.04	10.03	10.01	14	7.51	16.26
FHWM	9.48	9.44	9.43	9.40	-	-	-
$\sigma_{se}$	17.75	15.28	14.72	12.78	1.96	2.51	0.281
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	17.90	15.34	14.76	12.79	2.74	1.885	0.4569
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	24.90	23.15	22.31	22.14	8.63	7.15	1.96
$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$							
$\lambda_p$	685	687	684	685	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	21.29	25.96	24.36	24.33	-	-	-
FHWM	20.00	24.39	22.89	22.86	-	-	-
$\sigma_{se}$	0.0098	0.0080	0.0085	0.0075	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.0208	0.0207	0.0207	0.182	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	0.109	0.100	0.109	0.11	-	-	-
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$							
$\lambda_p$	731	731	730	731	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	11.13	11.87	12.77	11.95	-	-	-
FHWM	10.46	11.15	12.00	11.23	-	-	-
$\sigma_{se}$	3.05	2.93	2.85	2.71	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	3.39	3.48	3.63	3.24	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	4.28	4.44	4.32	4.69	-	-	-
$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$							
$\lambda_p$	813	813	811	815	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	42.92	52.06	44.82	43.08	-	-	-
FHWM	40.42	48.90	42.10	40.47	-	-	-
$\sigma_{se}$	0.16	0.13	0.15	0.14	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.68	0.67	0.67	0.60	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	1.79	1.63	1.93	2.07	-	-	-
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$							
$\lambda_p$	925	924	925	924	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	12.55	12.64	13.19	11.45	-	-	-
FHWM	11.79	11.88	12.39	10.75	-	-	-
$\sigma_{se}$	1.74	1.76	1.78	1.80	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	2.18	2.22	2.34	2.06	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	2.44	2.66	2.69	3.12	-	-	-
$^1D_2 \rightarrow ^3F_3$							
$\lambda_p$	981	982	981	982	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	30.39	30.41	30.60	31.46	-	-	-
FHWM	28.62	28.57	28.74	29.60	-	-	-
$\sigma_{se}$	0.29	0.26	0.25	0.22	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.88	0.79	0.76	0.69	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	3.25	3.27	3.22	3.26	-	-	-
$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$							
$\lambda_p$	1057	1056	1057	1057	-	1042	-
$\Delta\lambda_p$	23.03	24.08	23.70	24.94	-	58.06	-
FHWM	21.64	22.62	22.27	23.01	-	-	-
$\sigma_{se}$	6.65	5.44	5.36	4.41	-	0.29	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	15.31	13.09	12.70	10.99	-	1.68	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	74.53	68.45	69.04	65.38	-	9.43	-
$^1D_2 \rightarrow ^1G_4$							
$\lambda_p$	1499	1478	1478	1478	-	1450	-
$\Delta\lambda_p$	175	149	153	147	-	140.26	-
FHWM	163	138	142	137	-	140	-
$\sigma_{se}$	1.04	1.002	0.94	0.85	-	0.36	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	18.20	14.92	14.38	12.49	-	5.05	-

$\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{rad}}$	11.65	12.61	12.11	12.60	-	11.71	-
---	-------	-------	-------	-------	---	-------	---

**Tableau (IV.16) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), largeurs de bande effectives ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), largeur à mi-hauteur FWHM (nm), sections d'émission stimulées ( $\sigma_{\text{se}}$ ) ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), gain de la bande passante ( $\sigma_{\text{se}} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26} \text{ cm}^3$ ) et largeur de raie de gain ( $\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ) pour les transitions d'émission de  $\text{Pr}^{3+}$  dopées dans différentes matrices hôte.

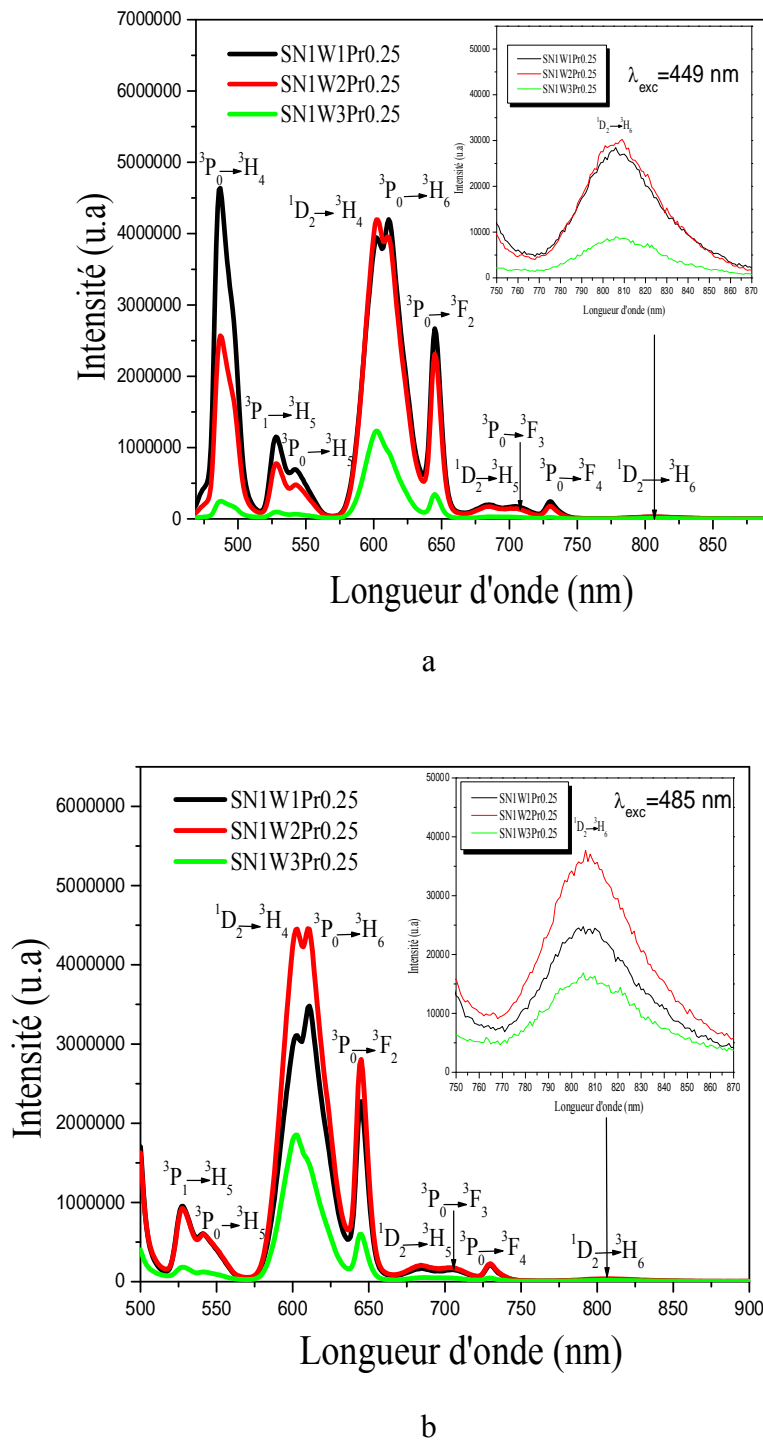
### III.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

Les spectres d'excitation illustrés sur la figure (IV.15) sont constitués de trois bandes correspondant aux transitions  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$  et  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$  pour l'émission à  $\lambda_{\text{emi.}} = 598 \text{ nm}$  du verre SN1WxPr0.25. Les mesures d'émission de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ont été effectuées sous excitation à 449 et 485 nm, correspondant à la transition de l'état fondamental  $^3\text{H}_4$  vers l'état excité  $^3\text{P}_2$  et  $^3\text{P}_0$ .



**Figure (IV.15) :** Spectre d'excitation de 0.25 mol.% d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans un verre SN1Wx.

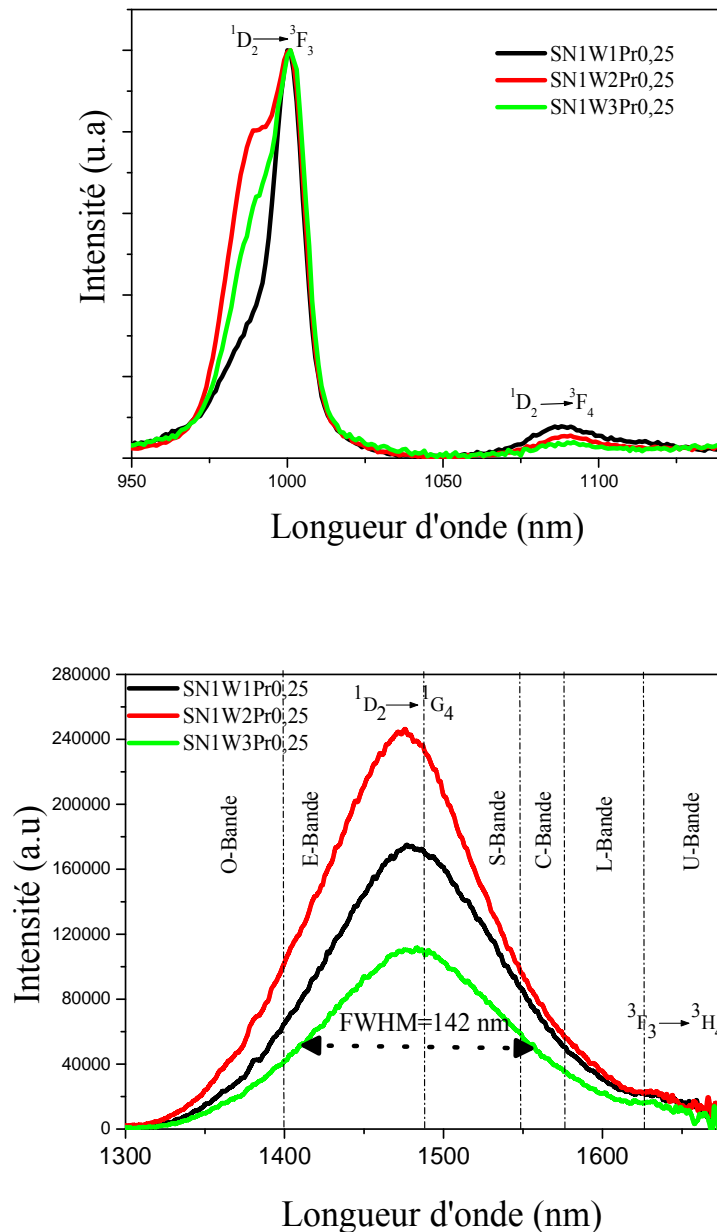
La figure (IV.16) montre les spectres d'émission pour les verres SN1WxPr0.25 lorsque les niveaux  $^3\text{P}_2$  et  $^3\text{P}_0$  sont excités avec une pompe à 449 et 485 nm respectivement. Les spectres d'émission sont constitués de neuf bandes d'émission à 527, 544, 600, 613, 645, 684, 709, 731 et 805 nm correspondant aux transitions vers  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  respectivement, sous excitation 485 nm. Parmi ceux-ci, on observe que les émissions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  et  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  sont intensives en particulier  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$  et que les autres bandes sont faibles. Avec une augmentation de la concentration de  $\text{WO}_3$ , on observe une diminution de l'efficacité de la luminescence associée à toutes les transitions, en particulier de 30 mol.% à titre de comparaison avec 20 mol.%.



**Figure (IV.16)** : Spectres d'émission d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans des verres étudiés sous pompe à : (a). 449 nm, (b). 485 nm.

La figure (IV.17) montre les spectres d'émission NIR du verre dopés au  $\text{PrF}_3$  (0.25 mol.%) pompés à 485 nm. Les spectres d'émission NIR présentent une bande étroite et intense à 1000 nm et 1094 nm ( $1\ \mu\text{m}$ ,  $1.09\ \mu\text{m}$  :  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_4$ ) et une large bande à faible intensité intense à 1482 nm ( $1.48\ \mu\text{m}$  :  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ) couvrant une émission de  $1.30\ \mu\text{m}$  à  $1.67\ \mu\text{m}$  région qui comprend des bandes E ( $1.36\text{-}1.46\ \mu\text{m}$ ) à U ( $1.62\text{-}1.67\ \mu\text{m}$ ).

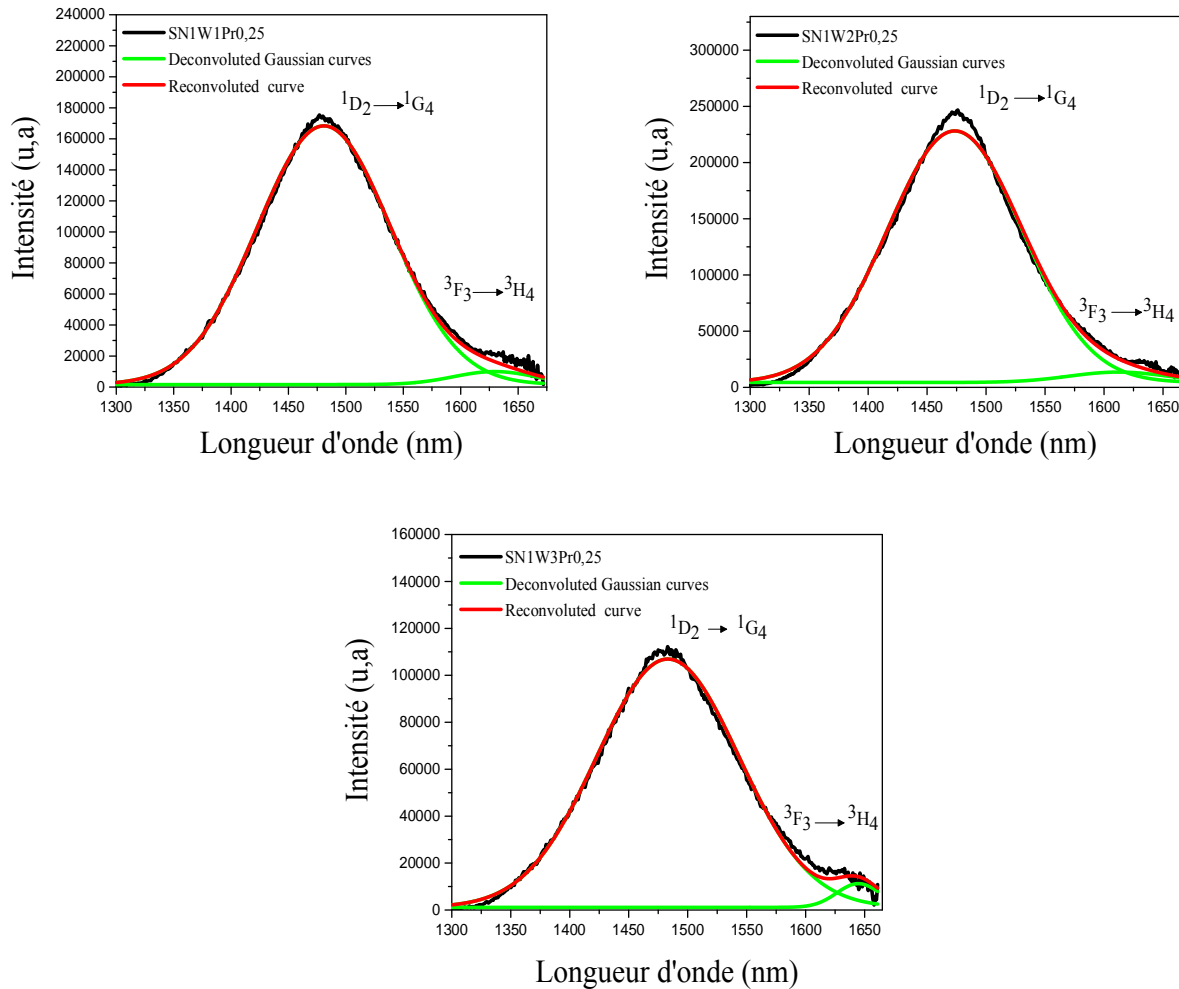




**Figure (IV.17) :** Spectres d'émission IR des verres dopés  $\text{Pr}^{3+}$  sous une pompe de 485 nm.

La figure (IV.18) montre la déconvolution (ajustement multi-courbe gaussien) du spectre d'émission NIR du verre  $\text{Pr}^{3+}$  : SN1Wx présentant la somme de deux bandes d'émission qui se chevauchent à 1482 et 1640 nm. Lors du pompage à 485 nm, les photons de l'état  $^1\text{D}_2$  sont absorbés par les ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans l'état fondamental qui sont réémis en réduisant leur nombre dans l'état fondamental  $^3\text{H}_4$ , entraînant une large émission à 1.48  $\mu\text{m}$ . Cela pourrait être un problème pour le cas spécifique de l'émission spontanée à 1482 nm car certains photons émis par la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  peuvent être absorbés par les ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans l'état fondamental  $^3\text{H}_4$ . Une solution possible est d'augmenter la puissance de la pompe afin de réduire la population du niveau de l'état fondamental  $^3\text{H}_4$ .

La largeur à mi-hauteur (FWHM) pour la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  rapportée est  $\sim 142$  nm dans le verre SN1W3Pr0.25, couvrant simultanément les bandes E-, S-, C- et L-, ce qui le rend potentiellement utile pour de larges applications d'amplification singulières. En fait, cette émission NIR couvre les bandes (S-C-L) qui constituent la fenêtre des télécommunications à faibles pertes.



**Figure (IV.18) :** Spectres d'émission des verres SN1W $x$ Pr0.25 et déconvolution en pics gaussiens (Dans les bords de la bande de communication (1300-1690 nm)).

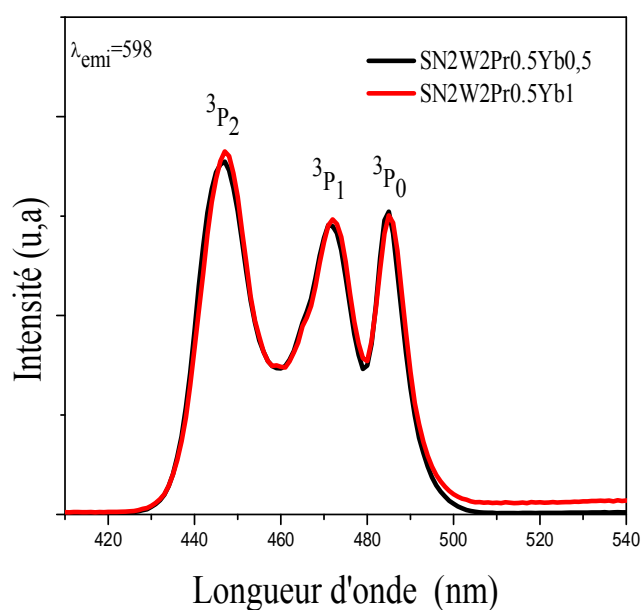
Les paramètres de gain ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) sont utilisés pour obtenir un matériau laser ayant la plus grande stabilité et un matériau vitreux dopé avec des terres rares peut servir de bonne fibre optique si la largeur de bande de gain ( $\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$ ) et le gain optique ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) ont des valeurs plus élevées. D'après le tableau (IV.23), on observe que le verre SN1W2Pr0.25 possède la largeur de bande de gain la plus élevée ( $\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$ ) et le gain optique ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) pour toutes les transitions. Les sections efficaces d'émission les plus élevées dans le spectre spectral vert, orange et rouge profond ont été trouvées à 527 nm, 598 nm et 645 nm avec des valeurs de  $4.18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $0.70 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  et  $21.26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , respectivement. Le verre SN1W2Pr0.25 convient donc à l'amplification optique.

Spectral parameters	SN1W1Pr0.25	SN1W2Pr0.25	SN1W3Pr0.25	$\text{Pr}_2\text{O}_3 : \text{PbO-P}_2\text{O}_5$ [41]	ZnBPr [71]	Sodium Borosilicate [61]
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$						
$\lambda_p$	490	490	491	484.6	-	490.1
$\Delta\lambda_p$	17.19	17.07	17.13	14.58	-	7.2
FHWM	16.15	16.04	16.09	-	-	-
$\sigma_{se}$	1.98	1.86	1.22	5.53	-	3.841
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	3.40	3.17	2.09	8.06	-	2.76
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	3.15	2.42	2.17	12.71	-	37.64
$^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$						
$\lambda_p$	527	528	528	-	523	-
$\Delta\lambda_p$	9.11	9.74	11.81	-	28	-
FHWM	8.39	8.50	8.67	-	-	-
$\sigma_{se}$	4.12	4.18	2.35	-	3.97	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	3.75	4.07	2.77	-	11.11	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	6.73	5.56	4.29	-	5.07	-
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$						
$\lambda_p$	600	598	600	599.5	571	605.5
$\Delta\lambda_p$	14.26	15.55	16.63	14.506	15	33.7
FHWM	13.95	12.59	15.63	-	-	-
$\sigma_{se}$	0.64	0.70	0.47	0.484	0.55	0.167
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.91	1.08	0.78	0.702	0.825	0.56
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	8.15	6.79	6.12	41.81	10.50	18.72
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$						
$\lambda_p$	613	610	608	608.3	614	605.5
$\Delta\lambda_p$	32.79	31.64	31.69	14.910	25	33.7
FHWM	31.48	27.71	28.41	-	-	-
$\sigma_{se}$	1.69	1.97	1.37	2.548	1.11	0.143
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	5.54	6.23	4.34	3.799	2.77	0.48
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	2.69	2.56	2.44	5.860	5.06	18.71
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$						
$\lambda_p$	645	645	645	638.8	643	-
$\Delta\lambda_p$	10.21	10.34	10.19	8.071	11	-
FHWM	9.26	9.13	8.87	-	-	-
$\sigma_{se}$	15.30	21.26	16.57	1.145	4.76	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	15.62	21.98	16.88	0.9241	5.23	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	24.38	27.68	29.56	2.634	21.70	-
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$						
$\lambda_p$	684	684	687	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	27.63	27.41	29.09	-	-	-
FHWM	26.02	24.41	28.04	-	-	-
$\sigma_{se}$	0.0067	0.0070	0.0046	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.018	0.019	0.013	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	0.085	0.067	0.060	-	-	-
$^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$						
$\lambda_p$	731	731	730	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	12.70	12.25	11.87	-	-	-
FHWM	11.28	10.26	10.43	-	-	-
$\sigma_{se}$	2.38	2.30	1.54	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	3.02	2.82	1.83	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	3.79	2.99	2.75	-	-	-
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$						
$\lambda_p$	805	806	805	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	45.17	43.62	45.67	-	-	-
FHWM	42.24	40.53	41.33	-	-	-
$\sigma_{se}$	0.13	0.12	0.085	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.58	0.52	0.38	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	1.65	1.16	0.11	-	-	-

$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$							
$\lambda_p$	1000	1001	1001	-	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	19.46	25.94	23.54	-	-	-	-
FHWM	14.75	25.31	22.46	-	-	-	-
$\sigma_{se}$	0.43	0.42	0.35	-	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.87	1.09	0.82	-	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	5.47	4.07	4.56	-	-	-	-
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$							
$\lambda_p$	1094	1096	1094	-	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	44.83	45.93	37.72	-	-	-	-
FHWM	42.12	43.14	30.72	-	-	-	-
$\sigma_{se}$	3.44	4.70	4.38	-	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	15.42	21.58	16.52	-	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	43.81	45.63	57.10	-	-	-	-
$^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$							
$\lambda_p$	1482	1474	1483	-	-	-	-
$\Delta\lambda_p$	146	143	151	-	-	-	-
FHWM	137	134	142	-	-	-	-
$\sigma_{se}$	1.05	1.41	1.03	-	-	-	-
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	15.33	20.16	15.55	-	-	-	-
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	13.37	13.68	13.43	-	-	-	-

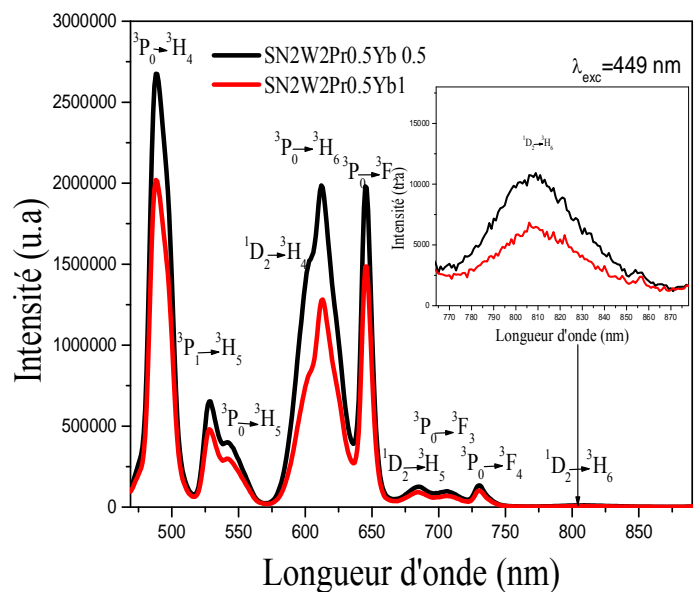
**Tableau (IV.17) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), largeurs de bande effectives ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), largeur à mi-hauteur FHWM (nm), sections d'émission stimulées ( $\sigma_{se}$ ) ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), gain de la bande passante ( $\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26} \text{ cm}^3$ ) et largeur de raie de gain ( $\sigma_{se} \times \tau_{rad}$ ) ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ) pour les transitions d'émission de  $\text{Pr}^{3+}$  dopées dans différentes matrices hôte.

### III.3. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ co-dopage praséodyme/ytterbium:

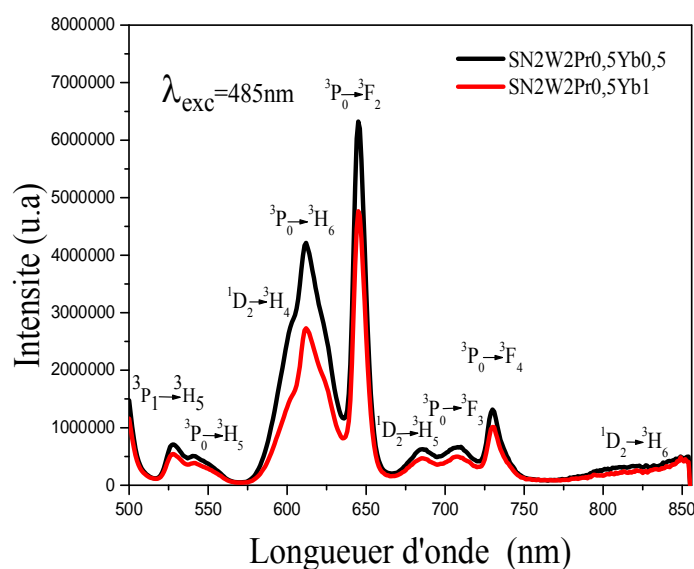


**Figure (IV.19) :** Spectre d'excitation dans un verre SN2W2Pr0.5Ybx.

La figure (IV.19) montre le spectre d'excitation, enregistré à température ambiante, du verre SN2W2 : (0.5 mol.%)  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $x\text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0.5, 1$  mol.%), pour l'émission orange à 598 nm correspondant à l'émission  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ . Trois pics observés et sont affectés aux transitions d'excitation intraconfigurationnelles  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  à partir du niveau fondamental  $^3\text{H}_4$  vers les niveaux  $^3\text{P}_2$ ,  $^3\text{P}_1$  et  $^3\text{P}_0$  des ions  $\text{Pr}^{3+}$ . Parmi eux, la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$  observée à 449 nm possède une intensité plus élevée que les autres transitions et la même chose est utilisée comme longueur d'onde de pompage pour enregistrer les spectres de luminescence de la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$  observée à 485 nm.



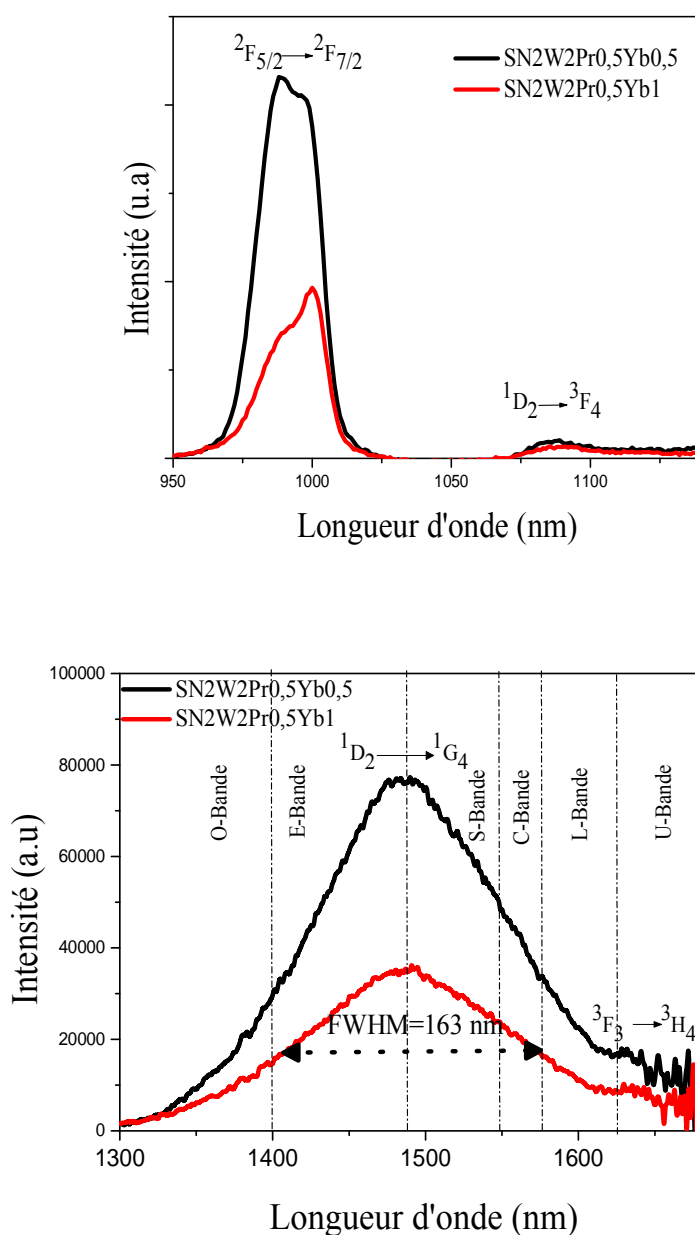
a



b

**Figure (IV.20) :** Spectres d'émission d'ions  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans des verres étudiés sous pompe à : (a). 449 nm, (b). 485 nm.

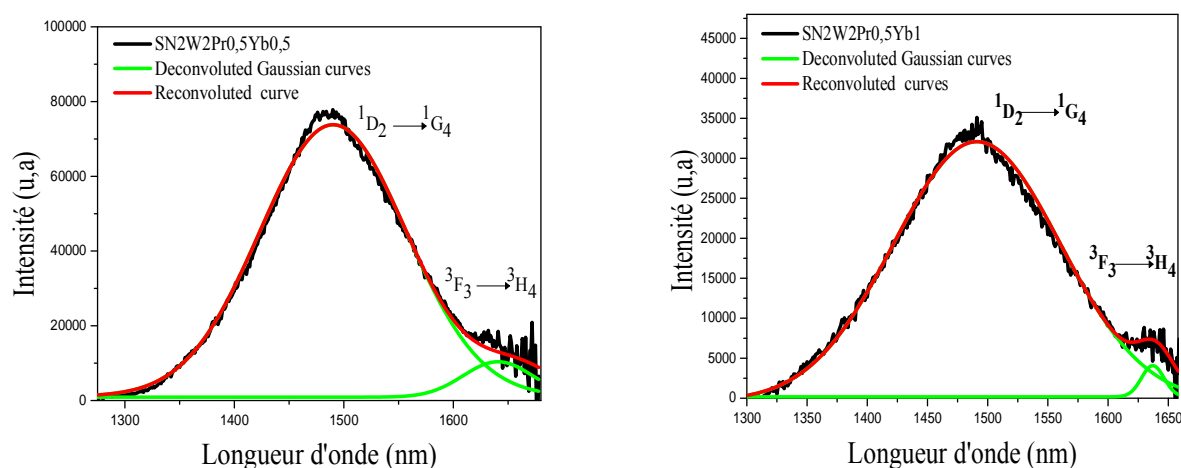
La figure (IV.20) montre les spectres de luminescence des verres étudiés enregistrés dans la région 470-856 nm pour une longueur d'onde d'excitation à 449 nm et 485 nm. Les spectres d'émission présentent dix bandes d'émission sous excitation à 449 nm positionnées à 488, 527, 540, 599, 614, 646, 685, 708, 731 et 816 nm correspondant aux transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , respectivement. Il est évident que les bandes d'émission couvrent presque entièrement le spectre visible et que parmi les bandes d'émission, les transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (bleu),  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5 + ^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$  (vert) et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4 + ^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  (orange+rouge) présentent une intensité supérieure aux autres transitions (sous excitation à 449 nm). L'ajout d' $\text{Yb}^{3+}$  au verre ne modifie donc pas les sites occupés par les ions  $\text{Pr}^{3+}$ .



**Figure (IV.21) :** Spectres d'émission IR des verres codopés  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  sous une pompe de 485nm.

Le co-dopage de  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans le verre SN2W2, les émissions multicanaux de  $\text{Pr}^{3+}$  ci-dessus conduisent à une émission de fluorescence à très large bande dans la gamme de longueurs d'onde de 1.3-1.69  $\mu\text{m}$  et sa pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) atteint 157 nm (SN2W2Pr0.5Yb0.5), qui présentent un élargissement évident par rapport à celui (145 nm) du verre SN2W2 à simple dopage  $\text{Pr}^{3+}$ . De plus, l'émission de l'échantillon codopé avec 1 mol.%, entraîne une amélioration (FWHM) de  $\sim 157$  et jusqu'à  $\sim 163$  nm. Ce spectre de fluorescence à très large bande couvre les bandes O, E, S, C, L et U, correspond presque à la fenêtre à faible perte (environ 1200 à 1700 nm) de la fibre de transmission de la silice, indiquant sa possibilité de réaliser une amplification ultra-large bande en utilisant la fibre de verre SN2W2 co-dopée  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . De plus, l'émission de fluorescence dans la bande de 1.0  $\mu\text{m}$  qui correspond l'émission de  $\text{Yb}^{3+}$  est observée avec en plus la bande intense à 1088 nm ( $1.08 \mu\text{m} : {}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) dans le verre codopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

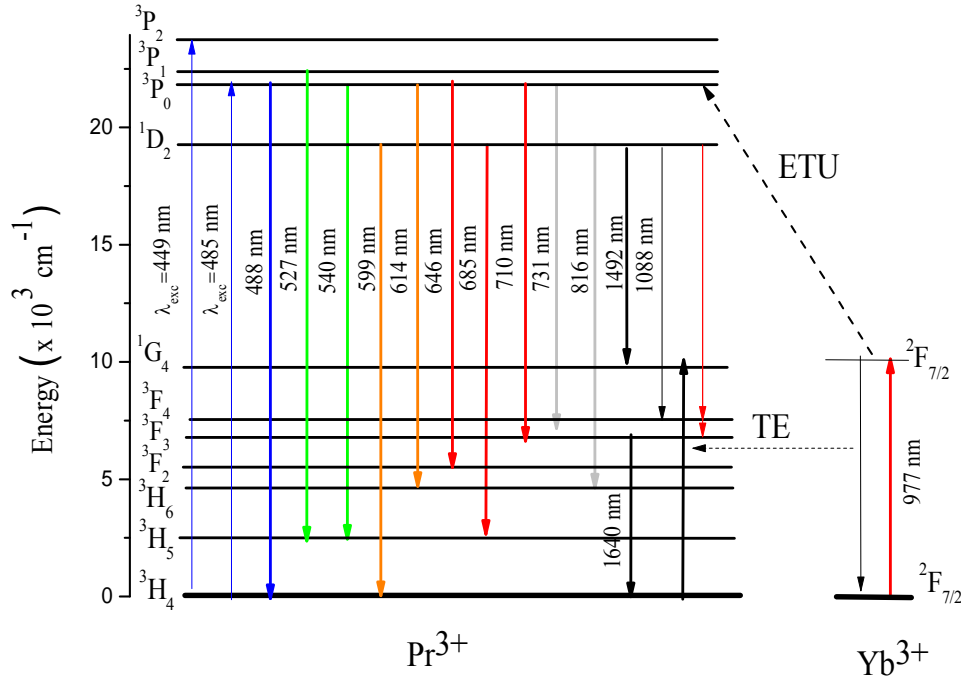
Une forte concentration en  $\text{Yb}^{3+}$  provoque l'auto-extinction de la concentration grâce à la luminescence de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , ce qui fait émerger le spectre de la bande de luminescence de  $\text{Pr}^{3+}$ . Cette extinction de l'émission  $\text{Yb}^{3+}$  peut s'expliquer par la migration d'énergie entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$ . Il est bien connu que pour des concentrations élevées en  $\text{Yb}^{3+}$ , l'excitation peut migrer parmi les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et éventuellement être transférée à des défauts ou à d'autres impuretés dans l'hôte qui agissent comme centres d'extinction. On voit que leur allure est fortement modifiée en fonction de la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$ . Le rapport relatif de la bande à 977 nm correspond au rapport de l'énergie à 1000 nm et l'épaule se décale vers les grandes longueurs d'onde quand la concentration d' $\text{Yb}^{3+}$  augmente [97].



**Figure (IV.22) :** Spectres d'émission des verres SN2W2Pr0.5Yb1 et déconvolution en pics gaussiens (les bords de la bande de communication (1300-1690 nm)).

Nous allons discuter du transfert d'énergie direct entre la migration de l'énergie  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  vers les ions  $\text{Pr}^{3+}$  éloignés, qui est très sensible à la concentration en ions donneurs et ions accepteurs [98]. L' $\text{Yb}^{3+}$  permet un double processus de transfert d'énergie, comme présenté dans le diagramme d'énergie de la figure (IV.23). D'abord, l'énergie est transférée du  $\text{Pr}^{3+}$  au  $\text{Yb}^{3+}$  par le processus  ${}^1\text{D}_2 (\text{Pr}^{3+}), {}^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow [{}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_3] (\text{Pr}^{3+}), {}^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+})$ . Deuxièmement, le transfert d'énergie du  $\text{Yb}^{3+}$  au  $\text{Pr}^{3+}$  à travers le processus

${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}), {}^3\text{H}_4(\text{Pr}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}), {}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+})$ . De plus, le transfert d'énergie [ ${}^3\text{P}_0, {}^3\text{P}_1$ ] ( $\text{Pr}^{3+}$ ),  ${}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}), {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  peut également contribuer à la population  ${}^1\text{G}_4$  [99]. De cette manière, un ion  $\text{Pr}^{3+}$  excité peut transférer son énergie à deux ions  $\text{Yb}^{3+}$  pouvant émettre des photons NIR autour de  $10000 \text{ cm}^{-1}$  [100].



**Figure (IV.23) :** Diagramme d'énergie d'émission  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  dans le verre SN2W2.

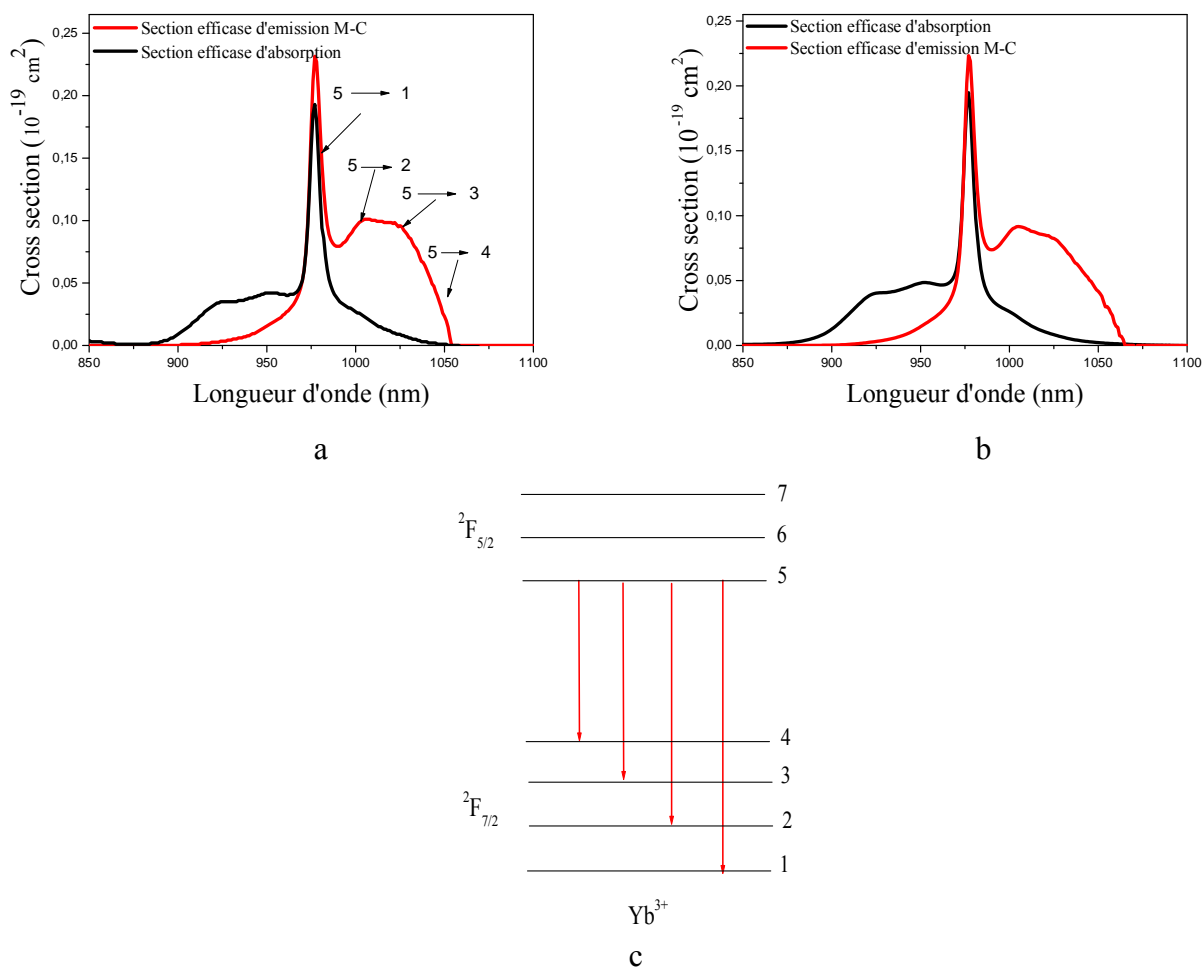
A partir des spectres d'absorption nous avons calculé les sections efficaces d'émission en utilisant la théorie de McCumber [101] donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{emMC}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{E_{zL} - \frac{hc}{\lambda}}{k_B T}\right] \quad (\text{IV.23})$$

Où  $Z_l$  et  $Z_u$  sont des fonctions de partition des niveaux inférieur et supérieur, respectivement.  $E_{zL}$  est l'énergie de la zero-line. Les constantes utilisées ici sont :  $hc = 1 \times 10^7 \text{ nm cm}^{-1}$ , et  $k_B T = 208 \text{ cm}^{-1}$  à la température ambiante. La figure (IV.24 (a) et (b)) compare les deux spectres des sections efficaces d'absorption et d'émission M-C pour l'échantillon SN2W2Pr0.5Ybx, impliquant les niveaux  ${}^2\text{F}_{5/2}$  et  ${}^2\text{F}_{7/2}$ . La connaissance des sections efficaces d'émission et d'absorption nous permet de déduire la durée de vie radiative du niveau amplificateur.

Quatre transitions sont observées en émission ( $5 \rightarrow 1$  (zéro-phonon),  $5 \rightarrow 2$ ,  $5 \rightarrow 3$  et  $5 \rightarrow 4$ ) et trois en absorption ( $1 \rightarrow 7$ ,  $1 \rightarrow 6$  et  $1 \rightarrow 5$ ). L'étude spectroscopique de l'ion ytterbium en est simplifiée et l'ion ytterbium peut être alors utilisé en tant que sonde structurale [102] dans les figures (IV.24 (c)).





**Figure (IV.24)** : Sections efficaces, d'absorption de la transition  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (courbe noire), d'émission par M-C (courbe rouge) des verres SN2W2Pr0.5 co-dopé : a- 0.5, b- 1 mol.%  $\text{Yb}^{3+}$ , c: des différentes transitions au sein de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

Le tableau (IV.18) présente la section efficace d'émission stimulée ( $\sigma_{\text{semod}}$ ), la longueur d'onde de l'émission ( $\lambda_p$ ), la largeur de bande effective ( $\Delta\lambda_p$ ), la largeur à mi-hauteur FWHM (nm), le gain de la bande passante ( $\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$ ) et largeur de raie de gain ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{rad}}$ ). Les plus grandes valeurs obtenues pour les sections efficaces d'émission simulées correspondent aux transitions  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ ,  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ ,  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$  et  ${}^1D_2 \rightarrow {}^1G_4$ . Par conséquent, le verre SN2W2Pr0.5Ybx est donc un candidat potentiel pour des applications nécessitant des émissions en orangé, rouge et rouge profond à 599, 614 et 649 nm ainsi que pour les émissions NIR à 1088, 1492 nm.

Spectral parameters	SN2W2Pr0.5Yb0.5	SN2W2Pr0.5Yb1
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$		
$\lambda_p$	488	488
$\Delta\lambda_p$	17.87	17.62
FWHM	16.81	16.66
$\sigma_{\text{se}}$	2.34	2.09
$\sigma_{\text{se}} \times \Delta\lambda_p$	4.18	3.68
$\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{rad}}$	2.78	2.69

${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$		
$\lambda_p$	527	528
$\Delta\lambda_p$	8.70	8.76
FHWM	8.60	8.45
$\sigma_{se}$	4.84	4.36
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	4.21	3.81
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	6.00	5.86
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$		
$\lambda_p$	599	600
$\Delta\lambda_p$	13.95	14.01
FHWM	13.82	13.28
$\sigma_{se}$	0.68	0.62
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.94	0.86
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	6.47	6.32
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$		
$\lambda_p$	614	615
$\Delta\lambda_p$	28.69	28.26
FHWM	27.36	27.19
$\sigma_{se}$	1.80	1.70
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	5.16	4.80
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	2.14	2.19
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$		
$\lambda_p$	646	646
$\Delta\lambda_p$	10.25	10.26
FHWM	9.15	9.17
$\sigma_{se}$	23.69	22.36
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	24.28	22.94
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	28.19	28.84
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$		
$\lambda_p$	685	685
$\Delta\lambda_p$	22.31	21.29
FHWM	21.87	18.75
$\sigma_{se}$	0.0097	0.0091
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.021	0.019
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	0.092	0.093
${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$		
$\lambda_p$	731	731
$\Delta\lambda_p$	12.96	12.84
FHWM	12.04	12.07
$\sigma_{se}$	2.90	2.58
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	3.75	3.31
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	3.45	3.32
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$		
$\lambda_p$	816	828
$\Delta\lambda_p$	49.74	55.59
FHWM	48.40	50.32
$\sigma_{se}$	0.14	0.12
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	0.69	0.66
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	1.33	1.22
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$		
$\lambda_p$	1088	1085
$\Delta\lambda_p$	42.93	41.29
FHWM	40.33	39.00
$\sigma_{se}$	5.35	5.19
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	22.96	21.42
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	50.93	52.92
${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$		

$\lambda_p$	1492	1491
$\Delta\lambda_p$	166	171
FHWM	157	163
$\sigma_{se}$	1.33	1.21
$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	22.07	20.69
$\sigma_{se} \times \tau_{rad}$	12.66	12.33

**Tableau (IV.18) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), largeurs de bande effectives ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), largeur à mi-hauteur FHWM (nm), sections d'émission stimulées ( $\sigma_{se}$ ) ( $\times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>), gain de la bande passante ( $\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26}$  cm<sup>3</sup>) et largeur de raie de gain ( $\sigma_{se} \times \tau_{rad}$ ) ( $\times 10^{-25}$  cm<sup>2</sup> s) pour les transitions d'émission des verres SN2W2 co-dopés Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

La valeur de la section efficace d'émission de la transition  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  obtenue par la méthode de F-L,  $\sigma_{eFL} = 2.79 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> est peu élevée que celle calculée par la méthode de MC,  $\sigma_{eMC} = 2.31 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>. À cause de l'indice de réfraction élevé, les incertitudes sur les valeurs  $Z_l$ ,  $Z_u$  et  $E_{ZL}$  dans le cas de l'équation de Mc-Cumber pourrait avoir aussi un effet sur le résultat final.

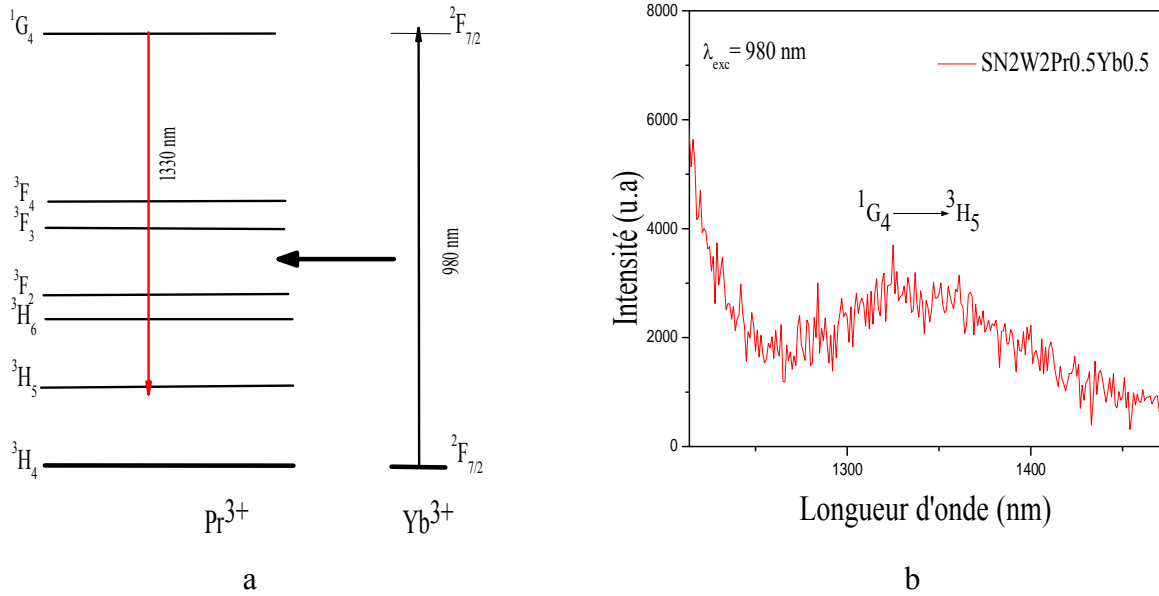
Yb <sup>3+</sup> (mol.%)	$A_{rad}$	$\sigma_{abs}$	$\sigma_{eFL}$	$\sigma_{emMC}$	$\tau_{rad}$	FHWM	$\Delta\lambda_p$	FOM	$\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$	$\sigma_{em} \times \tau_{rad}$
0.5	2378.9	1.93	2.79	2.31	420.36	24.11	25.67	67.26	71.61	117.28
1	2278.6	1.95	2.69	2.24	438.87	24.15	25.70	64.96	69.13	118.06

**Tableau (IV.19) :** Section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$ , d'émission stimulées  $\sigma_{eFL}$  et d'émission M-C  $\sigma_{emM-C}$  ( $\times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>), la probabilité de transition radiative  $A_{rad}$  (s), largeur à mi-hauteur FHWM (nm), largeurs de bande efficaces ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), du gain FOM ( $\times 10^{-20}$  nm cm<sup>2</sup>), largeur de bande de gain ( $\sigma_{se} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26}$  cm<sup>3</sup>) et largeur de raie de gain ( $\sigma_{se} \times \tau_{rad}$ ) ( $\times 10^{-25}$  cm<sup>2</sup> s) pour le transition  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  dans verre SN2W2 co-dopés Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

Les matériaux dopés Pr<sup>3+</sup> sont étudiés principalement pour des applications dans le domaine des télécommunications pour l'amplification optique à 1.31  $\mu$ m [103]. Une autre caractéristique intéressante de cet ion de terre rare est qu'il peut émettre dans le bleu, le vert et le rouge par désexcitation radiative des niveaux  ${}^3P_0$  et  ${}^3P_2$ . Le comportement de la luminescence infrarouge à large bande du verre SN2W2 dopé aux ions 0.5Pr<sup>3+</sup>/0.5Yb<sup>3+</sup> a été étudié en enregistrant le spectre de luminescence NIR dans la région spectrale 1250-1450 nm excitant à 980 nm et représenté sur la figure (IV.25 b). La plus petite bande autour de 1335nm est due à la transition Pr<sup>3+</sup>:  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$  (voir le diagramme de niveau d'énergie illustré à la figure (IV.25 a)). Le spectre présente une bande d'émission élargie de manière inhomogène à environ 1335 nm qui correspond à la transition  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$  qui couvre la totalité des bandes O et E utiles dans la fenêtre de communication à fibre optique à faible perte.

Le valeur de  $\sigma_{semod}$  calculée pour la transition  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$  allant de ( $1.14 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) sont plus élevées que les valeurs de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdF<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> co-dopées Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> indiquées ( $1.00 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) [104] et ZBLAN ( $0.35 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>), sulfure ( $1.0 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>), bismuthgallate ( $0.70 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) [59], La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO-TeO<sub>2</sub> ( $0.659 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) [105], des verres à faible teneur en Ge-Ga-S ( $1.33 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) [106] dopés Pr<sup>3+</sup>.

La présente étude conclut que les paramètres d'amplification radiatifs et optiques tels que  $(\sigma_{\text{semod}})$ , FWHM,  $(\sigma_{\text{emmod}} \times \text{FWHM})$  et  $(\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{cal}})$  sont plus élevés pour le verre SN2W2 co-dopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  correspondant au la transition d'émission NIR  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  (1335 nm) et la même chose est suggérée pour la fabrication de lasers accordables, d'amplificateurs optiques à large bande et d'applications de télécommunication à faible perte. La concentration locale élevée en ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans l'échantillon augmente également les processus de relaxation croisée entre eux et, par conséquent, l'émission radiative à 1335 nm est éteinte.



**Figure (IV.25) :** a- Diagramme de niveau d'énergie et mécanisme de transfert d'énergie entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$ , b-Spectres d'émission IR de verre SN2W2Pr0.5Yb0.5 sous une pompe de 980 nm.

Transition	Paramètre (modifié)	SN2W2Pr0.5Yb0.5
${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	$\lambda_p$	1335
	$A_{\text{rad}}$	1168.2
	FWHM	97
	$\Delta\lambda_p$	103
	$\sigma_{\text{se}}$	1.14
	$\beta$	62.73
	$\beta_{\text{exp}}$	65.45
	$\tau_{\text{rad}}$	537.04
	$\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{rad}}$	61.22
	$\sigma_{\text{se}} \times \Delta\lambda_p$	11.74
FOM	110.58	

**Tableau (IV.20) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), probabilité de transition radiative  $A_{\text{rad}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), largeurs de bande efficaces ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), sections d'émission stimulées ( $\sigma_{\text{se}}$ ) ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), le rapport de branchement ( $\beta$ ,  $\beta_{\text{exp}}$ ), durée de vie radiative  $\tau_{\text{rad}}$  ( $\mu\text{s}$ ), gain de la bande passante ( $\sigma_{\text{se}} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26} \text{ cm}^3$ ), largeur de raie de gain ( $\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}$ ) et FOM ( $10^{-20} \text{ nm cm}^2$ ) pour le transition  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  dans verre SN2W2 co-dopée  $0.5\text{Pr}^{3+}/0.5\text{Yb}^{3+}$ .

## IV. Mesures de durée de vie et calcul des sections efficaces d'émission :

### IV.1. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

La figure (IV.26) présente les courbes de déclin de fluorescence pour le niveau  $^1\text{D}_2$  de  $x\text{mol.}\%$  d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres étudiés. La durée de vie expérimentale ( $\tau_{\text{exp}}$ ) a été obtenue à partir de l'intensité du déclin de la fluorescence. Le ( $\tau_{\text{exp}}$ ) du niveau  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  diminue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Pr}^{3+}$ . La durée de vie de la fluorescence de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  peut être décrite comme la diminution du nombre d'ions excités avec le temps suivant l'excitation optique avec une impulsion lumineuse infinitésimale. L'addition de  $\text{WO}_3$  aux verres d'antimoine peut conduire à une augmentation de l'énergie des phonons des verres puisque l'énergie maximale des phonons de  $\text{WO}_3$  est supérieure à celle de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , ce qui entraînera une diminution de la durée de vie du niveau  $^1\text{D}_2$ . De plus, la diminution de la durée de vie avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Pr}^{3+}$  est attribuée à l'effet quenching qui correspond aux relaxations non radiatives entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  excités à des concentrations élevées. La durée de vie expérimentale ( $\tau_{\text{exp}}$ ) des verres étudiés dopés par  $x\text{mol.}\%$   $\text{Pr}^{3+}$  est inférieure à la durée de vie prédite ( $\tau_{\text{rad}}$ ,  $\tau_{\text{radmod}}$ ) obtenue par analyse (J-O) (standard, modifiée). Ce changement extrême des durées de vie peut être dû au transfert d'énergie à travers la relaxation croisée, le multiphonon non radiatif entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  ou l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  réagissant avec le groupe  $\text{OH}^-$ . La désactivation de la luminescence par les ions  $\text{OH}^-$  se produit en raison de leurs fortes bandes d'absorption et de leurs harmoniques dans la région NIR, provoquant un transfert d'énergie entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  à bandes  $\text{OH}^-$ . Nous pouvons donc exprimer le taux de transfert d'énergie non radiatif en termes de durée de vie expérimentale ( $\tau_{\text{exp}}$ ) et radiative ( $\tau_{\text{rad}}$ ,  $\tau_{\text{radmod}}$ ) en tant que relaxation multiphonon. Les valeurs du taux de transfert d'énergie non radiatif :

$$W_{\text{NR}} = W_{\text{MP}} + W_{\text{ET}} + W_{\text{OH}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{IV.24})$$

Où les pertes non-radiatives sont :  $W_{\text{MP}}$  est la relaxation multiphonon,  $W_{\text{ET}}$  est le taux de transfère d'énergie entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$ , et  $W_{\text{OH}}$  le taux de transfère d'énergie entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  et les  $\text{OH}^-$ . La valeur de  $W_{\text{NR}}$  pour les échantillons étudiés est 2.12, 6.71, 12.02 et 14.53  $\text{ms}^{-1}$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ) (J-O modifiée) et 0.70, 2.91, 7.24 et 8.77  $\text{ms}^{-1}$  pour ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) (J-O standard) est respectivement.

Le rendement quantique, défini par la relation suivante:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \times 100 \quad (\text{IV.25})$$

Les valeurs obtenues sont 84.62%, 60.90%, 45.99% et 37.98% ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ) (J-O modifiée) et 92.72%, 73.13%, 51.71% et 43.24% pour ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) (J-O standard), respectivement pour les verres SL1W1Pr0.25, SL1W1Pr0.5, SL1W1Pr0.75 et SL1W1Pr1. L'efficacité quantique calculée des niveaux  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (J-O modifiée) est 100% dans le verre SL1W1Pr0.25. Cependant, il y a une erreur importante associée à l'approximation de Judd-Ofelt, la

réabsorption de l'émission spontanée dans la fibre contribuerait également à l'erreur. Ces résultats corroborent la suggestion selon laquelle au moins certains des ions lanthanides, sinon tous, ont été incorporés avec succès dans un environnement énergétique à faible teneur en phonons dans la matrice hôte du verre d'antimoine et ont été efficacement isolés des impuretés. L'efficacité quantique obtenue est comparable au résultat rapporté par A. Herrera et coll. (GPr : 73.81% ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ )) [18] et Y. M. Tian (HAP : 87.7% ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )) [107], montrant un transfert d'énergie plus élevé dû à la relaxation croisée entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$ .

Parmi les verres préparés, SL1W1Pr0.25 possède la valeur la plus élevée de  $\eta$ ,  $\sigma_{\text{semod}}$  et est suggéré pour l'amplification de signal dans les bandes de télécommunication et les applications de matériaux laser. La section d'émission stimulée  $\sigma_{\text{se}}$  pour la transition  $\text{Pr}^{3+}$ :  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  dans le verre SL1W1Pr0.25 est d'environ  $0.74 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , plus grande que celle d'autres systèmes de verre tels que le verre NZPGT ( $0.52 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [108]. La section d'émission stimulée modifiée  $\sigma_{\text{semod}}$  pour la transition  $\text{Pr}^{3+}$ :  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  dans le verre SL1W1Pr0.25 est d'environ  $1.226 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , plus grande que celle d'autres systèmes de verre tels que le verre GPr ( $0.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [18], fluorotellurite ( $0.897 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [22], verre au tellurite de germanium (NZPGT) ( $0.741 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [108], fluorotellurite ( $0,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [109], gallo-germanate ( $0.98 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [23] et phosphate (NMAP) ( $1.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [110], ce qui indique que le verre SL1W1Pr0.25 est prometteur pour l'application d'amplification optique. La  $\sigma_{\text{semod}}$  pour la transition  $\text{Pr}^{3+}$ :  $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_4$  dans les verres SL1W1Prx est d'environ  $5.92 \times 10^{-20}$ ,  $3.45 \times 10^{-20}$ ,  $2.90 \times 10^{-20}$  et  $2.48 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , respectivement. SL1W1Pr0.25 est plus grande que celle des verres de sélénure ( $\text{Pr}^{3+}$ :  $^3\text{F}_3 + ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ :  $\sigma_{\text{se}} \sim 3 \pm 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) [20]. Dans ce travail, le paramètre gain de largeur de ligne est la valeur maximale ( $78.81 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ) pour la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  pour SL1W1Pr0.25.

Verre hôte	SL1W1 Pr0.25	SL1W1 Pr0.50	SL1W1 Pr0.75	SL1W1 Pr1	BPGbPr [87]	LiPbAlB [111]	PbO-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> - AlF <sub>3</sub> [112]
$\lambda_p$	599	599	599	598	606	602	604
$\sigma_{\text{se}}$	0.74	0.59	0.57	0.50	0.36	0.461	0.13
$\sigma_{\text{semod}}$	1.01	0.83	0.81	0.70	-	-	-
$\tau_{\text{exp}}$	103.92	92.07	66.61	64.43	-	106	42
$\tau_{\text{rad}}$	112.08	125.84	128.82	148.26	325.87	122	539
$\eta$	92.72	73.16	51.71	43.24	-	86	8
$\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{exp}}$	7.69	5.43	3.79	3.22	-	4.88	0.54
$\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{rad}}$	8.29	7.42	7.34	7.41	11.73	5.62	7.00
$\Delta\lambda_p$	13.89	15.53	15.42	15.10	-	18.09	-
$\sigma_{\text{se}} \times \Delta\lambda_p$	1.02	0.91	0.87	0.75	-	0.83	-
FWHM	12.82	14.59	14.48	14.19	-	-	-
FOM	9.48	8.60	8.25	7.09	-	-	-

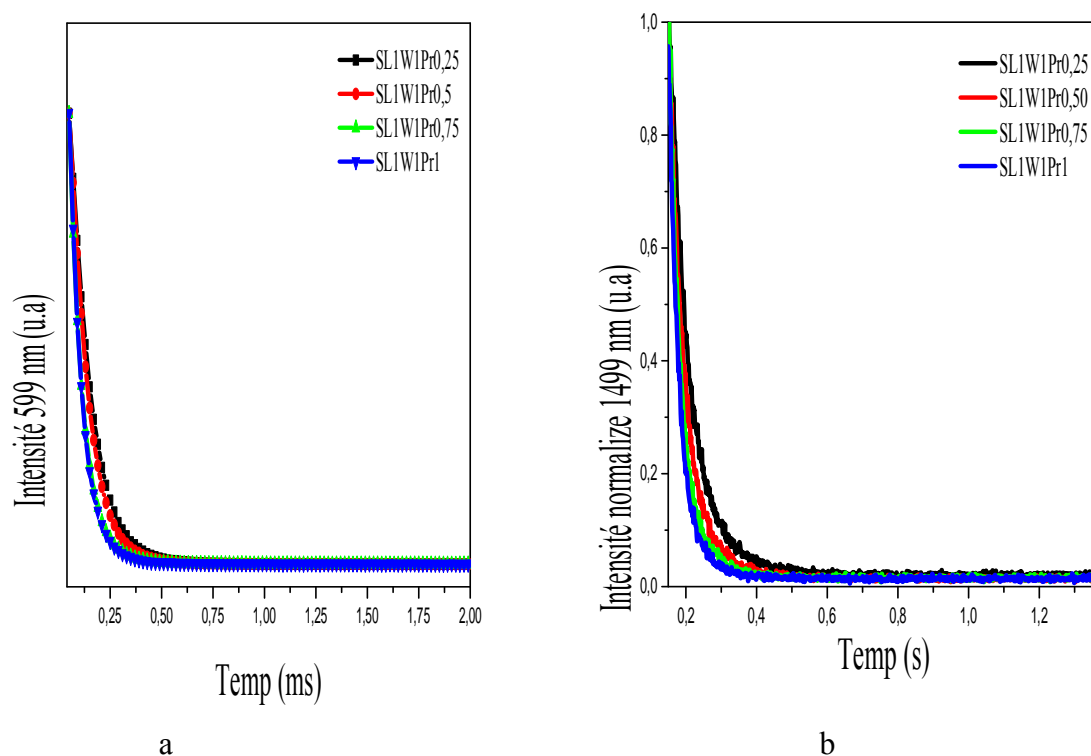
**Tableau (IV.21) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), section d'émission stimulée standard et modifiée ( $\sigma_{\text{se}}$ ,  $\sigma_{\text{semod}}$ ) ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), durée de vie expérimental  $\tau_{\text{exp}}$  ( $\mu\text{s}$ ), durée de vie radiative  $\tau_{\text{rad}}$  ( $\mu\text{s}$ ), rendement quantique  $\eta$  (%), gain optique  $\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{exp}}$  ( $10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), largeur de raie de gain ( $\sigma_{\text{se}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), largeurs de bande efficaces ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), gain de la bande passante ( $\sigma_{\text{se}} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26} \text{ cm}^3$ ), FWHM (nm) et FOM ( $\times 10^{-20} \text{ nm cm}^2$ ) de transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  dans différentes matrices hôtes dopé  $\text{Pr}^{3+}$ .

Le paramètre de gain optique ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$ ) et la largeur de ligne de gain ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{radmod}}$ ) sont utilisés pour identifier le matériau laser hautement actif, efficace et stable à partir des verres préparés. Parmi les quatre verres, SL1W1Pr0.25 a le gain optique le plus élevé. La (FWHM), les largeurs de bande efficaces ( $\Delta\lambda_p$ ) et les sections efficaces d'émission sont des facteurs déterminants pour réaliser l'amplification à large bande. Par conséquent, un facteur de mérite étant le produit  $\text{FWHM} \times \sigma_{\text{semod}}$  est adopté à la valeur de FOM et ( $\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$ ) pour  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres étudiés est plus grand que ceux de  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres BPGb pour l'émission proche infrarouge à  $\sim 1.45 \mu\text{m}$  [91], indiquant que ces échantillons conviennent parfaitement aux amplifications optiques NIR large bande.

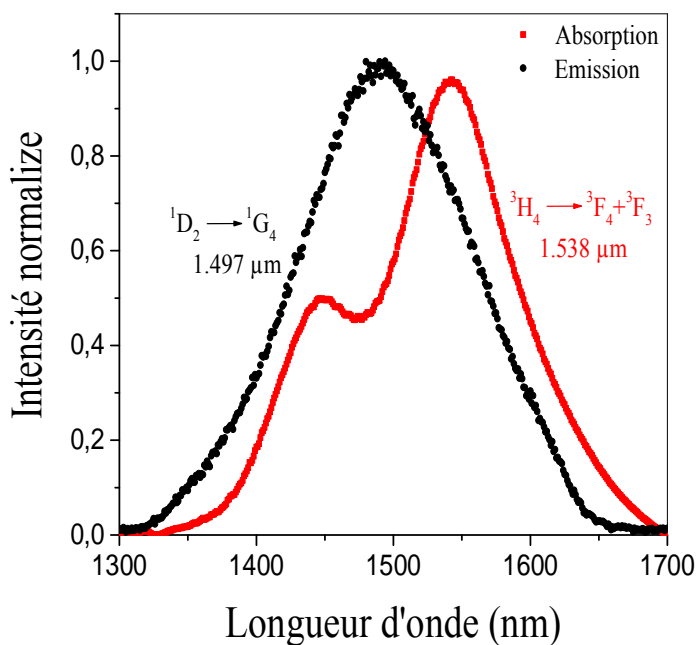
Verre hôte	SL1W1Pr0.25				SL1W1Pr0.50			
$\lambda_p$	925	981	1057	1499	924	982	1056	1477
$\sigma_{\text{semod}}$	1.31	0.36	9.21	1.226	1.32	0.33	7.69	1.20
$\tau_{\text{exp}}$	-	-	-	72.42	-	-	-	58.20
$\tau_{\text{radmod}}$	10.25		85.58		11.13		95.56	
$\eta$	-	-	-	84.62	-	-	-	60.90
$\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$	-	-	-	8.87	-	-	-	6.98
$\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{radmod}}$	1.34	3.08	78.81	10.49	1.46	3.15	73.48	11.46
$\Delta\lambda_p$	12.55	30.39	23.03	175	12.64	30.41	24.08	149
$\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$	1.64	1.09	21.21	21.45	1.67	1.00	18.51	17.88
FWHM	11.79	28.62	21.64	163	11.88	28.57	22.62	138
FOM	15.44	10.30	199.30	199.83	15.68	9.43	173.94	165.60
$\Sigma$	1.92	1.16	18.98	9.54	1.97	1.04	16.61	8.18

Verre hôte	SL1W1Pr0.75				SL1W1Pr1			
$\lambda_p$	925	981	1057	1478	924	982	1057	1478
$\sigma_{\text{semod}}$	1.34	0.32	7.67	1.14	1.36	0.30	6.33	1.03
$\tau_{\text{exp}}$	-	-	-	44.90	-	-	-	42.66
$\tau_{\text{radmod}}$	11.17		97.62		12.78		112.30	
$\eta$	-	-	-	45.99	-	-	-	37.98
$\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$	-	-	-	5.12	-	-	-	4.39
$\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{radmod}}$	1.49	3.51	74.87	11.12	1.73	3.36	71.08	11.56
$\Delta\lambda_p$	13.19	30.60	23.70	153	11.45	31.46	24.94	147
$\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$	1.76	0.97	18.17	17.44	1.55	0.94	15.78	15.14
FWHM	12.39	28.74	22.27	142	10.75	29.60	23.01	137
FOM	16.60	9.19	170.81	161.88	14.62	6.90	145.65	141.11
$\Sigma$	2.05	1.01	16.24	7.97	1.70	0.89	14.10	6.92

**Tableau (IV.22) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), section d'émission stimulée  $\sigma_{\text{semod}}$  ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), durée de vie expérimental  $\tau_{\text{exp}}$  ( $\mu\text{s}$ ), durée de vie radiative  $\tau_{\text{radmod}}$  ( $\mu\text{s}$ ), rendement quantique  $\eta$  (%), paramètres de largeur de raie de gain optique  $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$  ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), largeur de raie de gain ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), largeur de bande effective ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), gain de la bande passante ( $\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26} \text{ cm}^3$ ), FWHM (nm), FOM ( $\times 10^{-20} \text{ nm cm}^2$ ) et section d'émission intégrée ( $\Sigma$ ) ( $\times 10^{-18} \text{ cm}$ ) des transitions in région NIR dans les verres étudiés dopés  $x\text{Pr}^{3+}$ .



**Figure (IV.26)** : Déclin de la fluorescence de la transition : a-  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , b-  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  des verres SL1W1Prx.



**Figure (IV.27)** : Recouvrement spectral des spectres d'émission  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  et d'absorption  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3 + ^3\text{F}_4$  des transitions du verre SL1W1Pr0.25.



Le recouvrement spectral des spectres d'absorption et d'émission de la transition  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3 + {}^3\text{F}_4$  et  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  du verre SL1W1Pr0.25 dans la région NIR montrée sur la figure (IV.27), qui est la dernière émission efficace proche infrarouge couvrant la cinquième fenêtre de télécommunication optique (1380-1525 nm) utile en télécommunication.

## IV.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

Le profil de déclin de la fluorescence de la luminescence du niveau d'énergie  ${}^1\text{D}_2$  de l'ion 0.25 mol.%  $\text{Pr}^{3+}$  dans les verres SN1Wx sous une excitation à 485 nm à 599 et 1482 nm est illustré sur la figure (IV.28). La durée de vie expérimentale ( $\tau_{\text{exp}}$ ) des deux transitions  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  et  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  sont respectivement 78.04-80.11, 66.41-73.19 et 75.17-71.99  $\mu\text{s}$  pour les concentrations ascendantes de  $\text{WO}_3$ . Les transferts d'énergie non radiatifs entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  sont principalement responsables de la diminution de la durée de vie [113] et des mécanismes de migration du transfert d'énergie tels que les interactions ion-ion ( $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ ) ou les interactions avec le groupe OH<sup>-</sup>. Les énergies vibratoires du groupe OH<sup>-</sup> sont comprises entre 2000 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à l'écart énergétique entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares, fournissant ainsi des canaux de relaxation efficaces pour la désintégration des ions excités.

Dans le présent travail, les valeurs de  $W_{\text{NR}}$  pour 0.25 mol.%  $\text{Pr}^{3+}$  dopé SN1Wx toujours pour les deux transitions  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  et  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  sont 2.19-2.52, 0.35-1.74 et 4.03-3.44  $\text{ms}^{-1}$ , respectivement. Les valeurs de  $W_{\text{NR}}$  tendent à augmenter pour les teneur en  $\text{WO}_3$  ascendants. Cela est due principalement au transfert d'énergie efficace entre les ions  $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ , ce qui réduit la durée de vie du niveau excité  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ .

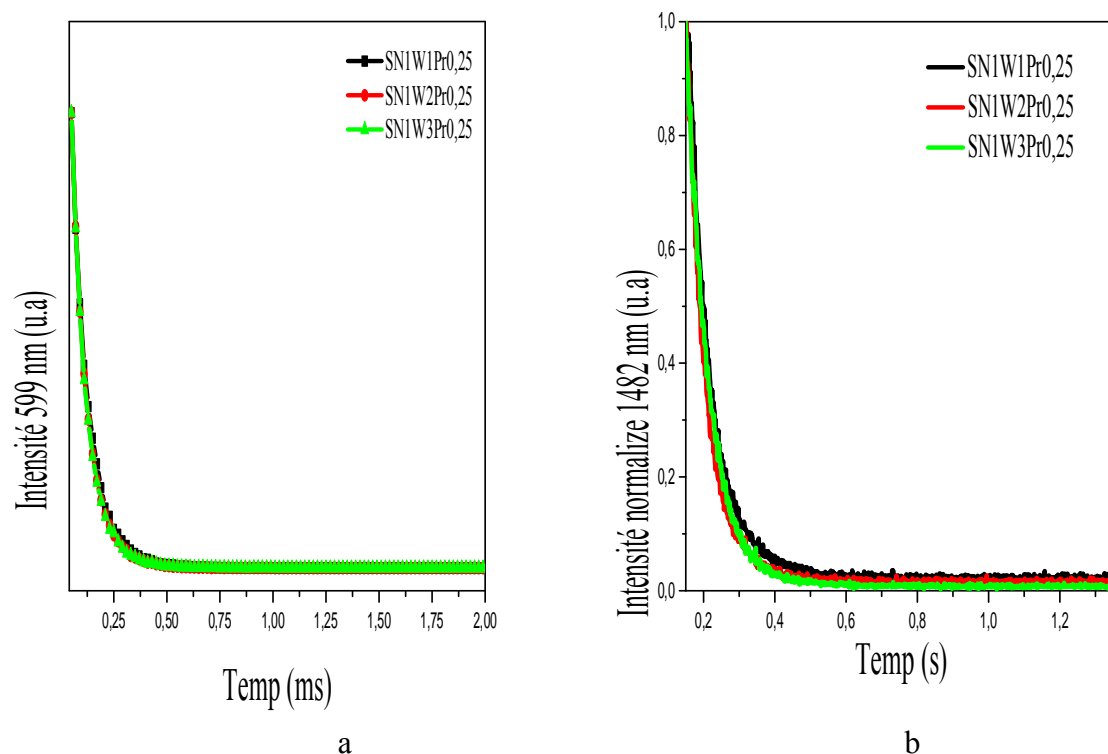
La section efficace d'émission stimulée modifiée moyenne est de  $1.62 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  et de  $1.00 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour les transitions  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  et  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  du verre SN1W2Pr0.25. La valeur de  $\sigma_{\text{semod}}$  qui obtenue pour la transition  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  de  $\text{Pr}^{3+}$  dans le verre SN1W2Pr0.25 est plus grand comparée  $1.29 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  à celle du verre d'oxyde lourd  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [18]. La section d'émission stimulée modifiée  $\sigma_{\text{semod}}$  pour la transition  $\text{Pr}^{3+} : {}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  dans les verres SN1WxPr0.25 d'environ  $3.04 \times 10^{-20}$ ,  $3.19 \times 10^{-20}$  et  $2.62 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , respectivement. Les études spectroscopiques antérieures démontrent que des produits  $\sigma_{\text{semod}} \times \text{FWHM}$  assez grands ont été obtenus pour la transition  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  des ions  $\text{Pr}^{3+}$  comparaison par le verre de fluorotellurite ( $174.6 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$ ) [109], gallo-germanate ( $203.5 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$ ) [23] et verre de phosphate ( $128.8 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$ ) [110].

La production  $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$  est de  $10.75 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}$ , ce qui est proportionnel au gain d'amplification et au seuil d'oscillation laser inversé, suggérant que cette matrice hôte est prometteuse pour les médias de gain en tant qu'amplificateurs à large bande et lasers accordables. Ici, le produit  $\sigma_{\text{semod}} \times \text{FWHM}$  moyen de  $\text{Pr}^{3+}$  dans le verre SN1W2 est proche de  $217.08 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$  et il s'est avéré plus grand par rapport que celui précédemment rapporté. Parmi les verres préparés, SN1W2Pr0.25 possède la valeur la plus élevée de  $\eta$  et  $\sigma_{\text{semod}}$  est suggéré pour l'amplification de signal dans les bandes de télécommunication et les applications de matériaux laser dans la gamme visible. Le plus grand ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$ ) est 7.31 et  $10.75 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}$  pour la transition  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  et  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  de  $\text{Pr}^{3+}$  -doped SN1W2 par

rapport aux autres verres préparés est un matériau candidat prometteur pour les amplificateurs à fibre infrarouge et les dispositifs laser.

Verre hôte	SN1W1Pr0.25				SN1W2Pr0.25				SN1W3Pr0.25			
$\lambda_p$	600	1000	1094	1485	598	1001	1094	1474	600	1001	1094	1483
$\sigma_{\text{semod}}$	0.91	0.54	4.78	1.24	1.00	0.53	6.26	1.62	0.66	0.44	5.75	1.17
$\tau_{\text{exp}}$	80.11	-	-	78.04	73.19	-	-	66.41	71.99	-	-	75.17
$\tau_{\text{radmod}}$	97.21				75.12				101.45			
$\eta$	82.40	-	-	80.28	97.43	-	-	88.41	70.96	-	-	74.10
$\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$	7.29	-	-	9.67	7.31	-	-	10.75	4.75	-	-	8.79
$\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{radmod}}$	8.84	5.25	46.46	12.05	7.51	3.98	47.02	12.16	4.68	4.46	58.33	11.86
$\Delta\lambda_p$	14.26	19.46	44.83	146	15.55	25.94	45.93	143	16.63	23.54	37.72	151
$\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$	1.97	1.05	21.42	18.10	1.55	1.37	28.75	23.16	1.09	1.03	21.68	17.66
FWHM	13.95	14.75	42.13	137	12.59	25.31	43.14	134	15.63	22.46	30.72	142
FOM	12.69	7.96	201.38	169.88	12.59	13.41	270.05	217.08	10.31	9.88	176.64	166.14
$\Sigma$	3.64	1.06	0.80	8.24	4.36	1.37	0.83	10.70	3.07	1.03	0.56	8.06

**Tableau (IV.23) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), section d'émission stimulée  $\sigma_{\text{semod}}$  ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), durée de vie expérimental  $\tau_{\text{exp}}$  ( $\mu\text{s}$ ), durée de vie radiative  $\tau_{\text{radmod}}$  ( $\mu\text{s}$ ), rendement quantique  $\eta$  (%), gain optique  $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$  ( $10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), largeur de raie de gain ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}$ ), largeurs de bande efficaces ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), gain de la bande passante ( $\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26} \text{ cm}^3$ ), FWHM (nm), section d'émission intégrée  $\Sigma$  ( $\times 10^{-18} \text{ cm}$ ) et FOM ( $\times 10^{-20} \text{ nm cm}^2$ ) dans différentes matrices hôtes dopé  $\text{Pr}^{3+}$ .



**Figure (IV.28) :** Déclin de la fluorescence des les transitions : a-  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , b-  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  des verres  $\text{SN1W}_x\text{Pr0.25}$ .

### IV.3. Comparaison entre deux verres $79.75\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Na}_2\text{O-}10\text{WO}_3$ et $79.75\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O-}10\text{WO}_3$ dope praséodyme :

La comparaison des résultats pour les deux échantillons de verres SL1W1Pr0.25 et SN1W1Pr0.25 dans le tableau (IV.24). Notez que la valeur de  $\sigma_{\text{semod}}=1.24 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour l'échantillon SN1W1Pr0.25 est légèrement supérieure à  $\sigma_{\text{semod}}=1.226 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  pour l'échantillon SL1W1Pr0.25, mais  $\eta$  et FWHM pour l'échantillon SL1W1Pr0.25 est supérieure à l'échantillon SN1W1Pr0.25 pour la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ . Cela montre que l'échantillon SL1W1Pr0.25 est meilleur que l'échantillon SN1W1Pr0.25 pour les amplificateurs à infrarouge et les dispositifs laser. Toutefois les résultats pour l'échantillon SN1W1Pr0.25 reste supérieure à celui du verre fluorotellurite [24].

Verre hôte	SN1W1Pr0.25				SL1W1Pr0.25			
$\lambda_p$	600	1000	1094	1485	599	981	1057	1499
$\sigma_{\text{semod}}$	0.91	0.54	4.78	1.24	1.01	0.36	9.21	1.226
$\tau_{\text{exp}}$	80.11	-	-	78.04	103.92	-	-	72.42
$\tau_{\text{radmod}}$	97.21				85.58			
$\eta$	82.40	-	-	80.28	100	-	-	84.62
$\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$	7.29	-	-	9.67	7.69	-	-	8.87
$\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{radmod}}$	8.84	5.25	46.46	12.05	8.29	3.08	78.81	10.49
$\Delta\lambda_p$	14.26	19.46	44.83	146	13.89	30.39	23.03	175
$\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$	1.97	1.05	21.42	18.10	1.02	1.09	21.21	21.45
FWHM	13.95	14.75	42.13	137	12.82	28.62	21.64	163
FOM	12.69	7.96	201.38	169.88	9.48	10.30	199.30	199.83
$\Sigma$	3.64	1.06	17.90	8.24	4.03	1.16	18.98	9.54

**Tableau (IV.24) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), section d'émission stimulée  $\sigma_{\text{semod}}$  ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), durée de vie expérimental  $\tau_{\text{exp}}$  ( $\mu\text{s}$ ), durée de vie radiative  $\tau_{\text{radmod}}$  ( $\mu\text{s}$ ), rendement quantique  $\eta$  (%), gain optique  $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{exp}}$  ( $10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), largeur de raie de gain ( $\sigma_{\text{semod}} \times \tau_{\text{rad}}$ ) ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ s}$ ), largeurs de bande efficaces ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), gain de la bande passante ( $\sigma_{\text{semod}} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26} \text{ cm}^3$ ), FWHM (nm), FOM ( $\times 10^{-20} \text{ nm cm}^2$ ) et section d'émission intégrée ( $\Sigma$ ) ( $\times 10^{-18} \text{ cm}$ ) dans différentes matrices hôtes dopé  $\text{Pr}^{3+}$ .

### IV.4. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-}\text{WO}_3$ codopage praséodyme / ytterbium:

Les courbes de déclin de la fluorescence des émissions sont utiles pour comprendre l'auto-extinction de la luminescence due au transfert d'énergie par un mécanisme de luminescence émettant des ions de terres rares. Les figures (IV.29 (a) et (b)) montrent les profils de décroissance d'émission de la transition d'émission visible pour  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  ( $\lambda_p = 599 \text{ nm}$ ) et transition d'émission NIR pour  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  ( $\lambda_p = 1492 \text{ nm}$ ) at  $\lambda_{\text{exci}} = 485 \text{ nm}$ . On observe à partir du tableau (IV.25) que les valeurs de  $\tau_{\text{exp}}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Yb}^{3+}$  qui peut être due au transfert d'énergie entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  par le processus de relaxation croisée et l'auto-extinction de concentration subséquente. Une

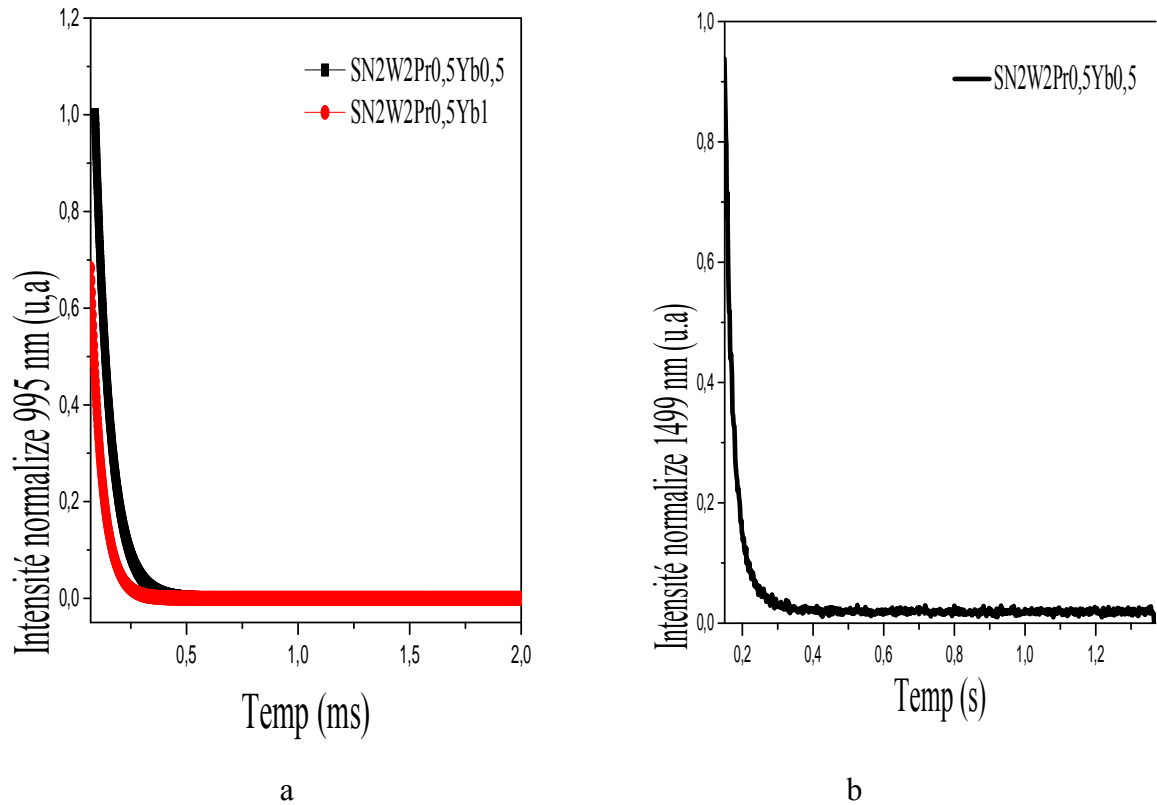
différence considérable apparaissant entre  $\tau_{\text{exp}}$  et  $\tau_{\text{radmod}}$  indique clairement que les émissions du niveau  $^1\text{D}_2$  ne sont pas totalement radiatives mais contiennent également des contributions de décroissance non radiative. Le taux de décroissance non radiatif des verres préparés est de 1.07-15.61 et 6.96  $\text{ms}^{-1}$  de  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ . Ils présentent un caractère de décroissance non radiatif avec une diminution de leur durée de vie en fonction de la concentration de  $\text{Yb}^{3+}$  due à l'interaction avec la teneur en  $\text{OH}^-$  du verre ou pourrait aussi être dû à un transfert d'énergie non radiatif par des canaux de relaxation croisée entraînant un dépeuplement de l'état  $^1\text{D}_2$  pour l'auto-extinction de la concentration. En fait, pour les échantillons co-dopés de ce travail, il existe une compétition entre deux mécanismes : la migration énergétique entre les voisins  $\text{Yb}^{3+}$ , ce qui induit une augmentation du temps de décroissance  $\text{Yb}^{3+}$  et un transfert en retour  $\text{Yb-Pr}$ , ce qui induit une diminution du temps de décroissance  $\text{Yb}^{3+}$  [114].

Verre hôte	SN2W2Pr0.5Yb0.5			SN2W2Pr0.5Yb1		
$\lambda_p$	599	1088	1492	600	1085	1491
$\sigma_{\text{semmod}}$	0.96	7.22	1.56	0.88	6.96	1.40
$\tau_{\text{exp}}$	68.44	-	34.30	51.10	-	-
$\tau_{\text{radmod}}$		73.86			79.31	
$\eta$	92.66	-	46.44	64.43	-	-
$\sigma_{\text{semmod}} \times \tau_{\text{exp}}$	6.57	-	5.35	4.49	-	-
$\sigma_{\text{semmod}} \times \tau_{\text{radmod}}$	7.09	53.32	11.52	6.97	55.19	11.10
$\Delta\lambda_p$	13.95	42.93	166	14.01	41.29	171
$\sigma_{\text{semmod}} \times \Delta\lambda_p$	1.39	30.99	25.89	1.23	28.73	23.94
FWHM	13.82	40.33	157	13.28	39.00	163
FOM	13.26	291.18	244.92	11.68	271.44	228.20
$\Sigma_{\text{mod}}$	3.72	26.19	11.62	3.43	24.44	10.84

**Tableau (IV.25) :** Longueur d'onde de pic d'émission ( $\lambda_p$ ) (nm), section d'émission stimulée  $\sigma_{\text{semmod}}$  ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ), durée de vie expérimental  $\tau_{\text{exp}}$  ( $\mu\text{s}$ ), durée de vie radiative  $\tau_{\text{radmod}}$  ( $\mu\text{s}$ ), rendement quantique  $\eta$  (%), paramètres de largeur de raie de gain optique  $\sigma_{\text{semmod}} \times \tau_{\text{exp}}$  ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), largeur de raie de gain ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), largeur de bande effective ( $\Delta\lambda_p$ ) (nm), gain de la bande passante ( $\sigma_{\text{semmod}} \times \Delta\lambda_p$ ) ( $\times 10^{-26} \text{ cm}^3$ ), FWHM (nm), FOM ( $\times 10^{-20} \text{ nm cm}^2$ ) et section d'émission intégrée ( $\Sigma_{\text{mod}}$ ) ( $\times 10^{-18} \text{ cm}$ ) dans les verres étudiés codopés  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

Le matériau amorphe dopé RE possède les propriétés d'une bonne fibre optique uniquement si  $\sigma_{\text{semmod}} \times \Delta\lambda_p$  et le paramètre de gain optique  $\sigma_{\text{semmod}} \times \tau_{\text{radmod}}$  ont des valeurs plus élevées. On peut voir d'après le tableau (IV.25) que les valeurs de  $\sigma_{\text{semmod}}$ ,  $\lambda_p$ ,  $\sigma_{\text{semmod}} \times \Delta\lambda_p$  et  $\sigma_{\text{semmod}} \times \tau_{\text{radmod}}$  sont les plus élevées pour le verre SN2W2Pr0.5Yb0.5 par rapport aux autres verres préparés. De plus, le spectre coefficient de gain pour un certain niveau d'énergie détermine la section efficace d'émission du gain de  $\text{Pr}^{3+} : ^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  dans le verre (SN2W2) co-dopée  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  est d'environ  $1.56 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , ce qui est plus grande, indiquant que le verre d'antimoine co-dopée  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  est prometteur pour les applications d'amplification optique. Ici, le produit  $\sigma_{\text{semmod}} \times \text{FWHM}$  moyen de 0.5Yb<sup>3+</sup> dans le verre SN2W2Pr0.5 est proche de  $244.92 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$  et il s'est avéré être plus grand comparé aux verres précédemment rapportés. Les résultats suggèrent que le système de verre SN2W2 codopé par  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  est prometteur

pour les sources de luminescence proche infrarouge à large bande et les amplificateurs / lasers optiques fonctionnant dans la fenêtre de transmission de télécommunication élargie à faibles pertes. D'autres investigations et expériences sont en cours.



**Figure (IV.29)** : Déclin de la fluorescence de la transition : a-  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , b-  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  des verres SN2W2Pr0.5Ybx.

Les émissions à 599 et 1492 nm sont utilisées pour le calcul d l'efficacité de transfert d'énergie (ETE, Energy Transfer Efficiency) dans les verres SN2W2 co-dopés  $0.5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$  en appliquant la formule suivante [115] :

$$ETE = 1 - \frac{\tau_{\text{Pr,Yb}}}{\tau_{\text{Pr}}} \quad (\text{IV.26})$$

Avec :  $\tau_{\text{Pr}}$  et  $\tau_{\text{Pr, Yb}}$  les durées de vie du niveau  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  sans et avec ytterbium. L'efficacité quantique  $\eta_{\text{QE}}$  est linéaire et est définie comme [116] :

$$\eta_{\text{QE}} = \eta_{\text{Pr}}(1 - \eta_{\text{ETE}}) + 2\eta_{\text{ETE}} \quad (\text{IV.27})$$

Où  $\eta_{\text{QE}}$  représente le  $\text{Pr}^{3+}$ . En ignorant la perte d'énergie non irradiée due aux défauts et aux impuretés, l'efficacité quantique des ions  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\eta_{\text{Pr}}$  est défini sur 1 [116].

Nous avons mis en évidence un processus de relaxation croisée entre deux ions  $\text{Pr}^{3+}$ , qui semble disparaître lorsque l'on ajoute  $\text{Yb}^{3+}$ . Une estimation de l'efficacité est donnée dans le tableau (IV.26). ETE et QE elle augmente de façon continue avec le pourcentage en ions  $\text{Yb}^{3+}$ .

Transition	SN2W2Pr0.5Yb0.5		SN2W2Pr0.5Yb1		TWNN [94]		TeO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-ZnO-Pr-Yb [99]	
	ETE (%)	QE (%)	ETE (%)	QE (%)	ETE (%)	QE (%)	ETE (%)	QE (%)
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub>	33.89	133.89	-	-	-	-	67	167
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub>	17.68	117.68	38.54	138.54	80.85	180.85	-	-

**Tableau (IV.26) :** Evaluation de l'efficacite de transfert d'energie (ETE) et quantum efficiencies (QE) pour les differents matrices vitreuses, le dopage est Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

Il est présenté que l'ETE augmente et atteint une valeur maximale de 38.54% lorsque la concentration de dopage Yb<sup>3+</sup> est égale à 1 mol.%. En supposant qu'il n'y ait pas de perte non-radiation par les défauts et les impuretés, le QE maximum de 138.54% est obtenu. Le quenching de l'ytterbium devra être limité afin de profiter de la forte efficacité de transfert pour le développement de down-converters efficaces dédiés aux cellules solaires. Ces résultats indiquent les perspectives potentielles d'amélioration de l'efficacité des cellules solaires par down-conversion.

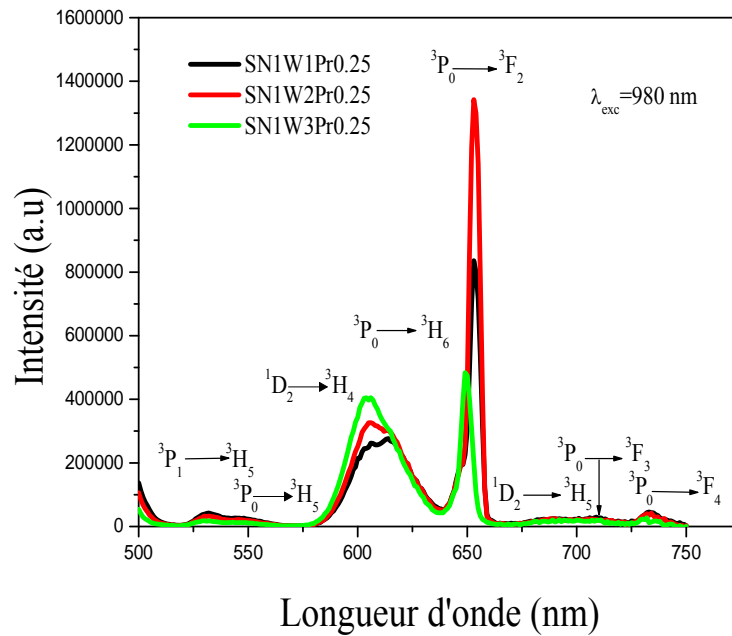
## V. Luminescence d'Up-Conversion dans le visible sous une excitation 980 nm :

### V.1. Cas des verres Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>-PrF<sub>3</sub> :

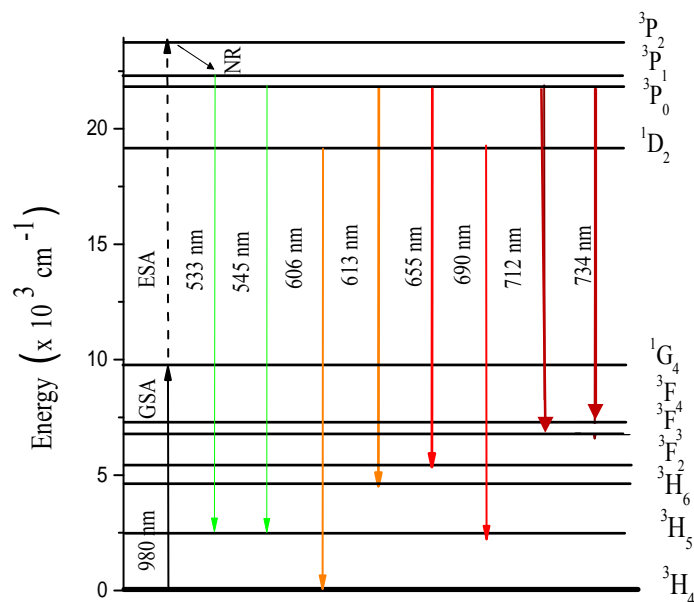
L'émission de l'ion Pr<sup>3+</sup> par up-conversion étudiée ici a déjà été observée dans des verres: de fluorures [117], CdS [118], fluorure d'aluminium et de baryum (ABCF) [119]. La figure (IV.30) montre les spectres d'émission d'up-conversion des verres SN1Wx, dopés par 0.25 mol.% Pr<sup>3+</sup> sous une excitation laser de 980 nm dans la région spectrale 500-800 nm. Les spectres sont constitués de huit bandes correspondant aux transitions respectives <sup>3</sup>P<sub>1</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>3</sub> and <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub>. Il est évident de noter que les intensités de 606 nm (<sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>), 613 nm (<sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub>) et 655 nm (<sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub>) sont beaucoup plus fortes que les autres bandes d'émission. L'intensité d'émission des bandes augmente avec l'augmentation de concentration de WO<sub>3</sub> pour <sup>1</sup>D<sub>2</sub> → <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub>, mais augmente en présence de 20 mol.% WO<sub>3</sub> dans toutes transitions différentes.

Le diagramme de niveau d'énergie est montré dans la figure (IV.31). Les mécanismes possibles menant à la luminescence dans le visible observée après excitation dans le proche infrarouge sont montrés. Généralement, le phénomène de luminescence up-conversion peut être dû à l'absorbant un premier photon, l'ion est excités (sous 980 nm) sou depuis son état fondamental <sup>3</sup>H<sub>4</sub> vers l'état <sup>1</sup>G<sub>4</sub> (absorption dans l'état fondamental (GSA)), puis absorbe un deuxième photon (absorption dans l'état excité (ESA)) et amenant l'ion au niveau supérieur <sup>3</sup>P<sub>2</sub>. A partir du niveau <sup>3</sup>P<sub>2</sub>, l'ion peut se relaxer non-radiativement et très rapidement vers les niveaux intermédiaires <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub> et <sup>1</sup>D<sub>2</sub> et donnent des émissions du vert, l'orange et le rouge en raison d'un processus de relaxation mutliphonon. Les processus de transfert d'énergie résonnante les plus probables pour peupler les niveaux d'émission visibles après l'absorption

d'un photon infrarouge sont:  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{H}_6$ ,  ${}^3\text{F}_2$ ,  ${}^3\text{F}_3$ ,  ${}^3\text{F}_4$  et  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{H}_5$ , produisant les émissions d'up-conversion à 533, 545, 606, 613, 655, 712, 734 et 690 nm, respectivement par désexcitation des cette niveaux (voir la figure (IV.31)).



**Figure (IV.30) :** Spectres d'émission up-conversion de SN1WxPr0.25 sous une excitation de 980nm.

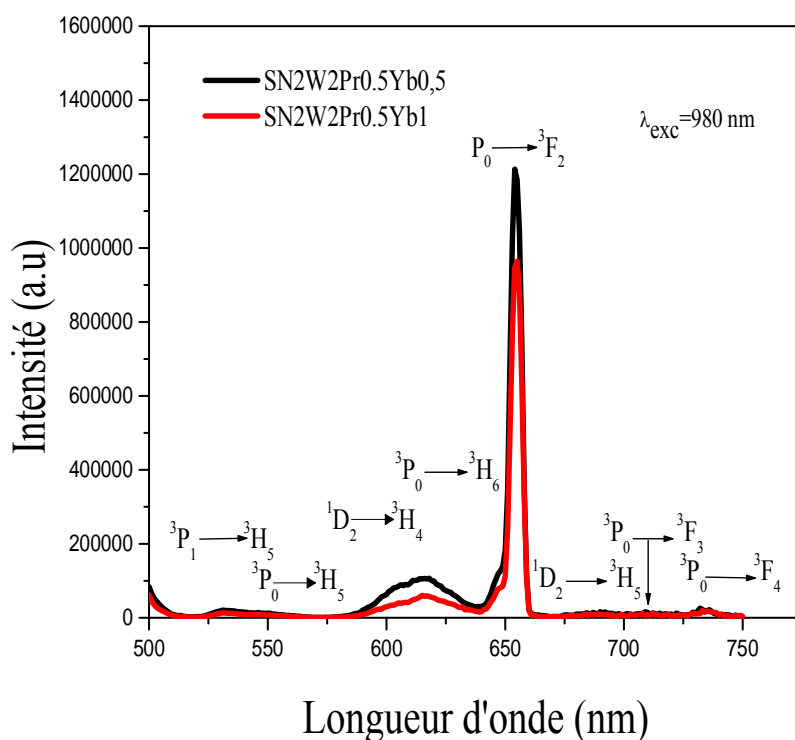


**Figure (IV.31) :** Processus d'up-conversion dans le visible entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$ .

L'intensité de l'émission  ${}^3\text{P}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_2$  est plus intense par rapport l'émission de transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ,  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ , et ça dû aux écarts d'énergies. D'autre part, le taux de relaxation multiphonon est très grand et l'intensité des émissions de 606 et 613 nm est d'une manière significative réduite. La relaxation multiphonon de l'état  ${}^3\text{P}_0$  ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ ) est très faible, et l'accumulation de la population à cet état donne une très forte émission rouge à 655 nm.

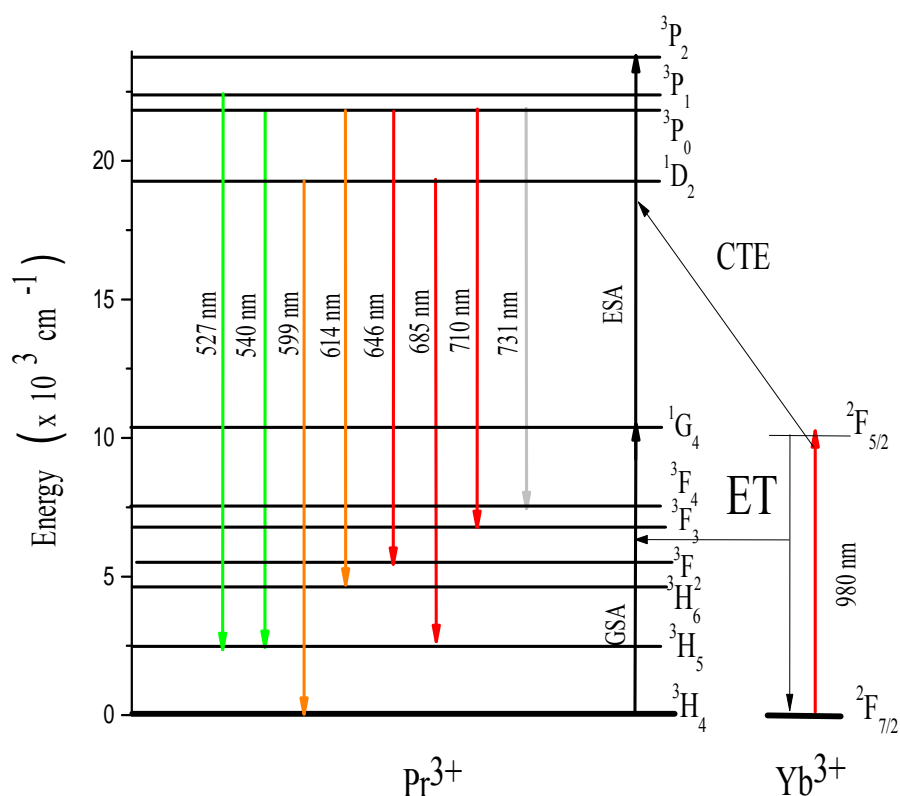
## V.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ co-dopage praséodyme / ytterbium:

Dans l'objectif de réaliser des sources laser émettant dans le visible (émissions bleue, verte, orange et rouge) après excitation dans le proche infrarouge, nous avons choisi un co-dopage avec le couple  $\text{Yb}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$  étudiée ici et qui est déjà été observée dans les verres : ZBLAN [120] et l'oxyhalogénure de tellure [121] ou l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  peut donner une luminescence dans le visible par up-conversion. Les mesures sont réalisées en excitant à 980 nm le niveau  ${}^2\text{F}_{5/2}$  de l'ytterbium. Les résultats sont présentés sur la figure (IV.32), on trouve les émissions par up-conversion de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans le rouge à 649 nm. Les spectres ont la même forme, quelque soit la concentration en  $\text{Yb}^{3+}$ . D'une manière générale, l'intensité des bandes des émissions verte, orange et rouge diminue en fonction de l'accroissement du taux en oxyde d'ytterbium dans la matrice  $\text{SN2W2Pr0.5Ybx}$ .



**Figure (IV.32) :** Spectres d'émission up-conversion de  $\text{SN2W2Pr0.5Ybx}$  sous une excitation de 980 nm.





**Figure (IV.33) :** Processus d'up-conversion dans le visible entre les ions ytterbium et praséodyme.

Les mécanismes impliqués dans l'émission d'up-conversion peuvent être compris à l'aide du diagramme schématique des niveaux d'énergie des ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$ , comme le montre la figure (IV.33). La figure (IV.33) s'explique ainsi : tout d'abord, un ion  $\text{Yb}^{3+}$  absorbe un photon à 980 nm et passe à son état  $^2\text{F}_{5/2}$  à partir de son état fondamental  $^2\text{F}_{7/2}$ , puis se détend à son état fondamental  $^2\text{F}_{7/2}$ , lors de la relaxation, les ions  $\text{Yb}^{3+}$  émettent des photons résonnants, qui sont ensuite absorbés par les ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans leur état fondamental ( $^3\text{H}_4$ ) au niveau  $^1\text{G}_4$  par le processus GSA [122,123]. Ensuite, les niveaux de  $^3\text{P}_J$  sont peuplés par l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  excité absorbe l'énergie d'un photon à 980 nm de pompage ou d'un autre sensibilisateur voisin  $\text{Yb}^{3+}$  excité par l'absorption de l'état excité (ESA)  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) :  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{P}_J$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ) [124] ou par le transfert d'énergie (ET).

Enfin, l'ion excité  $\text{Pr}^{3+}$  se désintègre à partir du niveau  $^3\text{P}_0$  ou du niveau  $^3\text{P}_1$  thermalisé pour générer les principales bandes d'émission de fluorescence visibles. Certains des ions  $\text{Pr}^{3+}$  excités se relâchent également de manière non radiative jusqu'au niveau  $^1\text{D}_2$ . Les ions  $\text{Pr}^{3+}$  excités des niveaux  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_0$  et  $^1\text{D}_2$  se relâchent de manière radiante vers les états bas et donnent un grand nombre de transitions (c'est-à-dire à 527, 540, 599, 614, 646, 685, 710 et 731 nm) (voir figure (IV.33)).

## VI. Coordonnées de chromaticité CIE :

En 1931, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a établi un modèle quantitatif universel des espaces colorimétriques. Les coordonnées de chromaticité des verres SL1W1, SN1Wx dopés  $\text{Pr}^{3+}$  et SN2W2 codopée  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  étudiés sont calculées (en utilisant un logiciel de calcul CIE) à partir de leurs spectres d'émission.

De plus, les valeurs de température de couleur corrélée (CCT) peuvent être calculées en utilisant la formule suivante proposée par McCamy [125] :

$$CCT = -449 n^3 + 3525 n^2 - 68233 n + 5520 .33 \quad (\text{IV.28})$$

Ici,  $n = \frac{x-x_e}{y-y_e}$ ,  $x_e = 0.3320$ ,  $y_e = 0.1858$ . Les valeurs de CCT pour les verres SLW et SNW dopés  $\text{Pr}^{3+}$  et SN2W2 co-dope  $\text{Pr}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  étudiés.

La pureté de la couleur (CP) a été calculée en utilisant l'équation suivante [126] :

$$\text{colour - purity} = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\% \quad (\text{IV.29})$$

Où  $(x, y)$  sont les coordonnées d'un point d'échantillon,  $(x_i, y_i)$  sont les coordonnées du point d'illuminant et  $(x_d, y_d)$  sont les coordonnées de la longueur d'onde prédominante.

### VI.1. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

Les coordonnées de chromaticité des verres dopés aux ions  $\text{Pr}^{3+}$  sont illustrées dans les figures (IV.34 et 35) et regroupés dans le tableau (IV.27). Le rapport d'intensité de fluorescence ( $R = O / B$ ) a été calculé afin de comprendre la nature locale de la symétrie et de la covalence entre l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  et le ligand environnant. Le rapport d'intensité est obtenu à partir des transitions d'émission orange et bleue, c'est-à-dire ( $R : {}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4 / {}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) dans le tableau (IV.27). Il est sous-entendu qu'avec l'augmentation de la concentration en ions du dopants jusqu'à 1 mol.% de  $\text{Pr}^{3+}$ , les valeurs O/B conduisent à ce que l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  se situe dans un environnement asymétrique présentant une liaison covalente faible entre  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ .

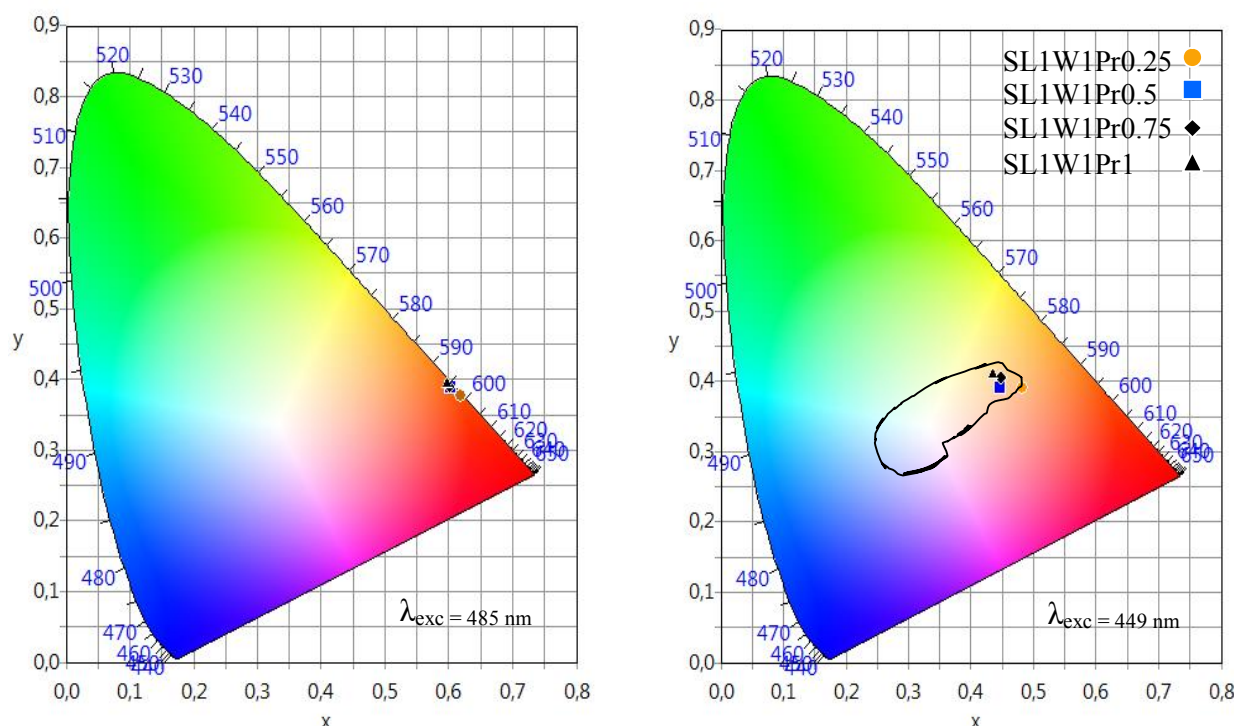
On observe que les coordonnées de chromaticité des verres SL1W1Prx présent sont pour la plupart passe à travers la région orange rougeâtre et orange sous excitation à 485 nm dans le diagramme de chromaticité CIE 1931.

Il est bien connu que la combinaison de trois couleurs primaires (rouge, vert et bleu (RBG)) ou de deux couleurs complémentaires, mélanges primaire-secondaire : rouge-cyan, bleu-jaune ou vert-magenta, génère une émission de lumière blanche [127]. On observe d'après les résultats tabulés que les verres SL1W1 dopés  $x\text{Pr}^{3+}$  ( $x = 0.25, 1 \text{ mol.}\%$ ) préparés

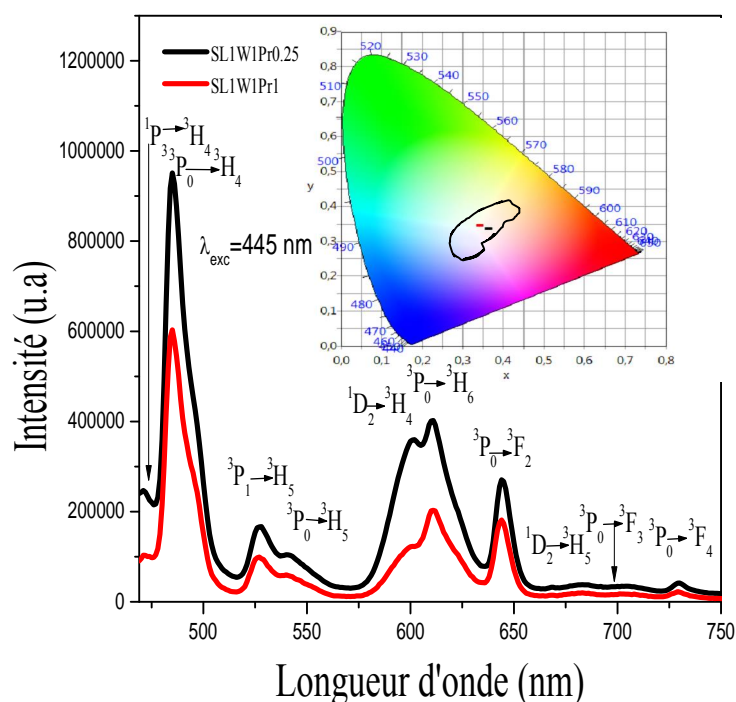
sous excitation à 445 nm peuvent servir d'excellentes sources de lumière blanche froide et que les WLED fabriquées par ces verres peuvent être utilisées commercialement pour la luminescence publique, appareils, lampes de lecture et éclairer les salons. Parmi les verres préparés, le verre SL1W1Pr1 possède des coordonnées chromatiques les plus proches de la région de lumière blanche exacte et des valeurs CCT optimales et convient donc aux sources émettant de la lumière blanche pour diverses applications photoniques.

L'échantillon	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	CIE (x, y)	CCT (K)	Pureté (%)	O/B
SL1W1Pr0.25	449	(0.4819, 0.3907)	2273	61.90	0.99
	445	(0.3643, 0.3351)	4173	9.90	0.11
	485	(0.6179, 0.3762)	1268	98.40	-
S1W1Pr0.5	449	(0.4476, 0.3910)	2720	51.70	0.78
	485	(0.6035, 0.3878)	1385	97.50	-
SL1W1Pr0.75	449	(0.4480, 0.4058)	2836	56.30	0.85
	485	(0.6010, 0.3898)	1407	97.40	-
SL1W1Pr1	449	(0.4355, 0.4098)	3071	53.70	0.77
	445	(0.3431, 0.3437)	5054	6.10	0.088
	485	(0.5964, 0.3933)	1446	97.10	-

**Tableau (IV.27) :** Paramètres calorimétriques d'excitation des verres étudiés.



**Figure (IV.34) :** Diagramme de chromaticité CIE 1931 des verres étudiés dopés  $\text{Pr}^{3+}$ .



**Figure (IV.35) :** Spectres d'émissions de verre SL1W1 dopé avec 0.25 et 1 mol.% de  $\text{PrF}_3$  sous une excitation laser à 445 nm. Encadré : Diagramme de chromaticité réalisé à partir des spectres d'émission pour chacun des verres étudiés.

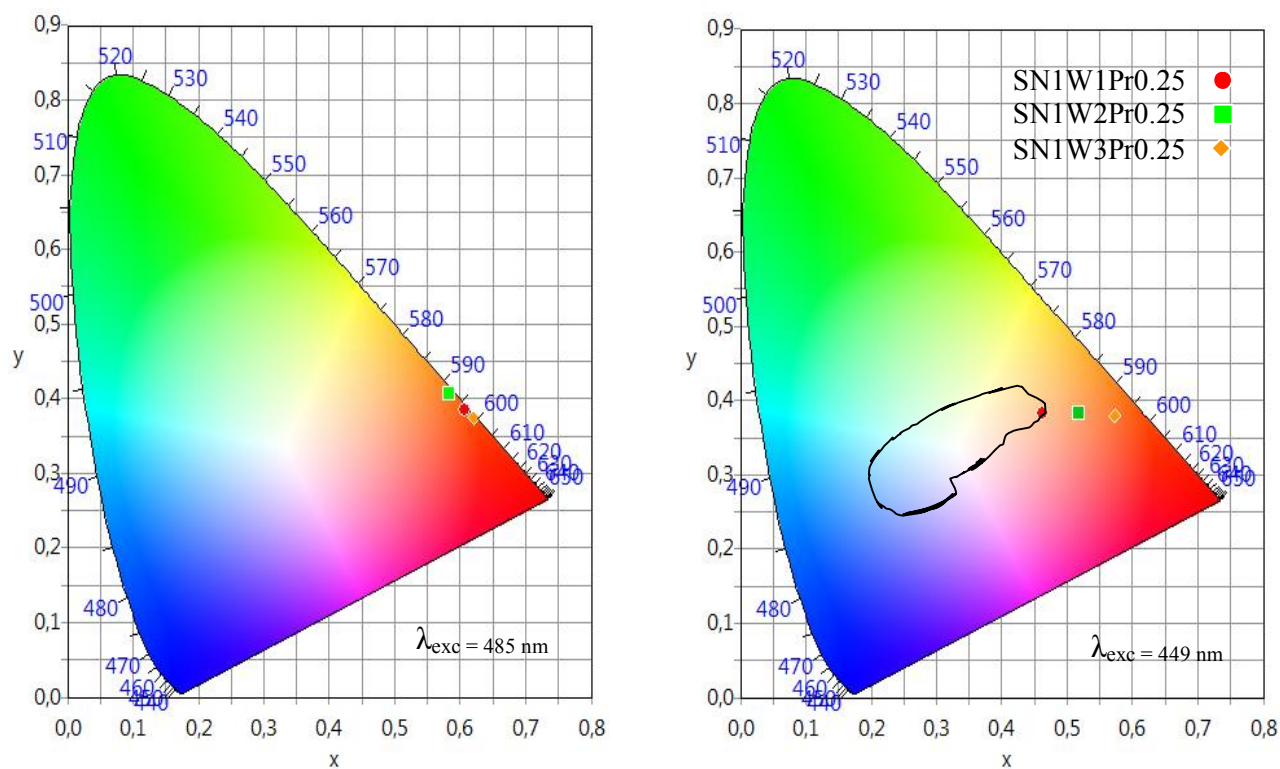
## VI.2. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3\text{-PrF}_3$ :

Les coordonnées de chromaticité des verres SN1Wx dopés  $\text{Pr}^{3+}$  sont calculées (en utilisant un logiciel calculé CIE) à partir de leurs spectres d'émission correspondants excités par 449 et 485 nm comme le montre la figure (IV.36), les coordonnées de couleur CIE, CCT, la pureté de la couleur (CP) et (O/B) présenté dans le tableau (IV.28).

Les valeurs O/B ont décrit que l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  se situe dans un environnement asymétrique présentant une liaison covalente élevée entre  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ . Les coordonnées de chromaticité des verres dopés aux ions  $\text{Pr}^{3+}$  présents sont pour la plupart passe à travers la région de lumière orange rougeâtre et orange dans le diagramme de chromaticité CIE 1931.

L'échantillon	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	CIE (x,y)	CCT (K)	Pureté (%)	O/B
	449	(0.4627, 0.3828)	2441	53.8	0.17
SN1W1Pr0.25	485	(0.6008, 0.3881)	1351	96.8	-
	449	(0.5184, 0.3826)	1876	70.4	0.22
SN1W2Pr0.25	485	(0.5831, 0.4056)	1576	96.8	-
	449	(0.5733, 0.3794)	1499	85.9	2.16
SN1W3Pr0.25	485	(0.6208, 0.3743)	1247	98.7	-

**Tableau (IV.28) :** Paramètres calorimétriques d'excitation des verres étudiés.



**Figure (IV.36) :** Diagramme de chromaticité CIE 1931 des verres étudiés dopés  $\text{Pr}^{3+}$ .

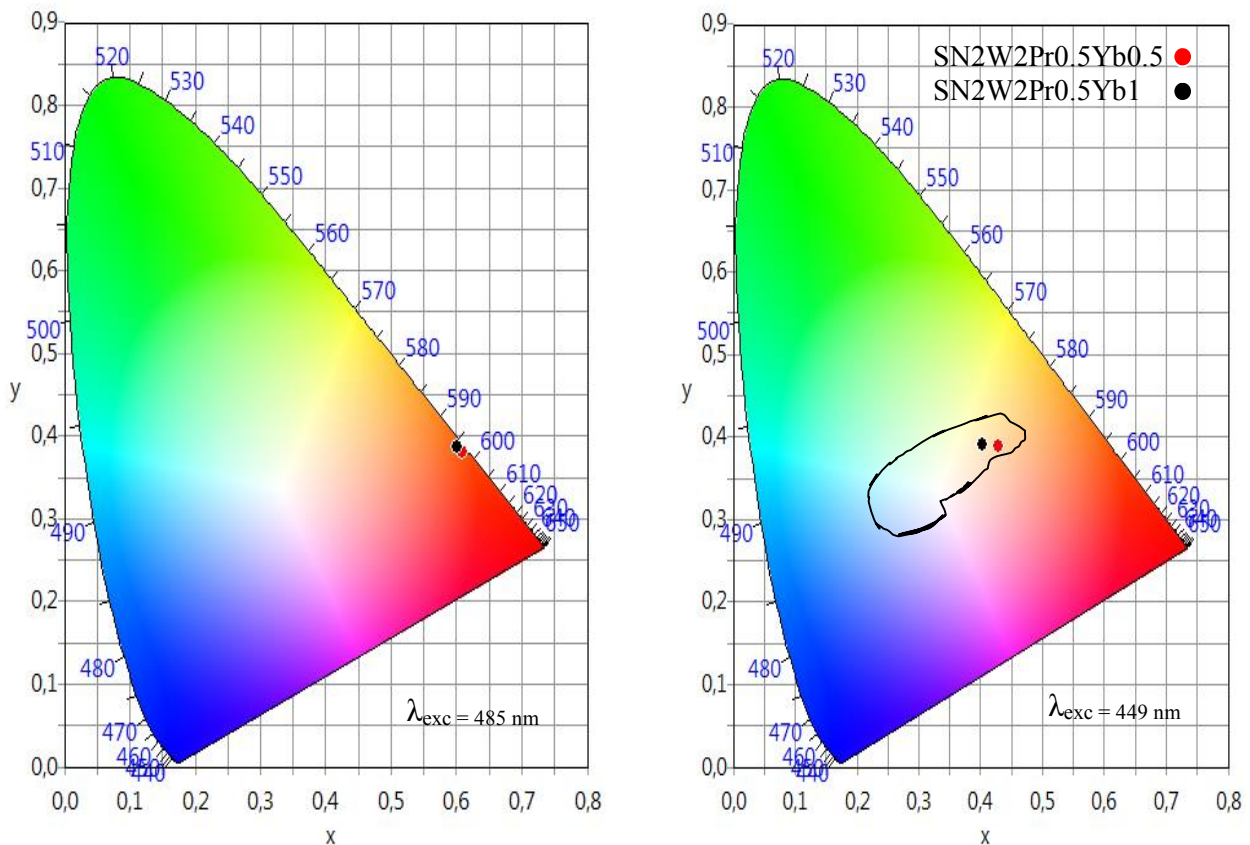
Toutefois, les coordonnées de couleur calculées pour les émissions complètes ( $x = 0.5184$ ,  $y = 0.3826$ ) et ( $x = 0.5733$ ,  $y = 0.3794$ ) pour SN1W2Pr0.25 et SN1W3Pr0.25 sous excitation à 449 nm ne sont pas identiques au point d'énergie égal et indiquent que l'intensité relative de l'émission bleue est faible pour former une lumière blanche de haute qualité. Pour améliorer encore les coordonnées de couleur CIE et obtenir une émission de lumière de qualité, des études supplémentaires sur la simulation de la lumière blanche pour ces verres  $\text{Pr}^{3+}$ : SN1Wx sont nécessaires en ajustant les compositions de verre (concentration de  $\text{WO}_3$ ) ou en renforçant la partie bleue en dopant avec  $\text{Pr}^{3+}$  ou codope avec  $\text{Yb}^{3+}$ .

### VI.3. Cas des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-WO}_3$ codopage praseodyme / ytterbium:

Donc, pour la présente composition hôte, dopée à 1 mol.% d' $\text{Yb}^{3+}$  est la concentration de co-dopage appropriée sous l'excitation de 449 nm. Les coordonnées CIE correspondantes de SN2W2Pr0.5 : 1 mol.%  $\text{Yb}^{3+}$  sont ( $x = 0.4037$ ,  $y = 0.3901$ ), ce qui est plus proche de la région de lumière presque blanche. Les coordonnées colorimétriques, CCT, la pureté de la couleur (CP) et (O/B) correspondantes pour les échantillons préparés sont données dans le tableau (IV.29). A partir du tableau, on peut voir que, en dopant la concentration appropriée d'ion praseodyme trivalent dans la présente composition hôte, on obtient la lumière blanche pour diverses applications.

L'échantillon	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	CIE (x, y)	CCT (K)	Pureté(%)	O/B
	449	(0.4281, 0.3877)	3016	44.80	0.98
SN2W2Pr0.5Yb0.5	485	(0.6096, 0.3810)	1326	97.30	-
	449	(0.4037, 0.3901)	3531	38.20	0.19
SN2W2Pr0.5Yb1	485	(0.6018, 0.3866)	1388	96.70	-

**Tableau (IV.29) :** Paramètres calorimétriques d'excitation des verres étudiés.



**Figure (IV.37) :** Diagramme de chromaticité CIE 1931 des verres étudiés dopés  $\text{Pr}^{3+}$ .

En général, les sources de lumière blanche froide sont principalement utilisées dans les écoles, les maisons et les hôpitaux, etc., les sources de lumière blanche plus chaudes (faibles valeurs de CCT) sont utilisées dans les bureaux, restaurants et hôtels, etc.

A partir de la figure (IV.37), on observe que les verres SN2W2 co-dopés  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  présentent une émission orange rougeâtre dans la nature sous l'excitation de 485 nm.

## VI. Conclusion :

En conclusion, les verres SL1W1 avec différentes concentrations  $\text{PrF}_3$  (0.25-1 mol.%), les verres SN1WxPr0.2 avec des différentes concentrations en  $\text{WO}_3$  (10-30 mol.%) et les verres SN2W2Pr0.5Ybx sont très stables thermiquement et possédant une bonne transparence ont été préparés en utilisant un procédé de trempe en fusion en vue d'étudier les propriétés optiques et de luminescence. Le paramètre de liaison mesuré à partir des spectres d'absorption montre que la nature de la liaison ligand  $\text{Pr}^{3+}$  dans ces verres est covalente. Les paramètres de Judd-ofelt (Standard et Modifiée) affichent la tendance  $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$  pour les verres : SN2W2Pr0.5Ybx et  $\Omega_6 > \Omega_2 > \Omega_4$  pour les verres : SL1W1Prx et SN1WxPr0.25 préparés. Les paramètres (J-O) ( $\Omega_2 > \Omega_4$ ) pour SNW et SLW :  $\text{Pr}^{3+}$  confirment le caractère covalent supérieur de la liaison  $\text{Pr}^{3+}$  et la symétrie inférieure au site  $\text{Pr}^{3+}$ . Dans notre cas, tous les systèmes de verre ont des rapports  $A_{EM}/A_{ESA} > 1$  et peuvent donc tous supporter l'amplification. Le rapport  $\chi = \Omega_4/\Omega_6$ , obtenu dans cette étude indique que ces matériaux pourraient être de bon candidats souhaitables pour l'émission stimulée ainsi que les valeurs des sections efficaces intégrées de l'émission qui sont trouvés supérieur à  $10^{-18}$  cm, montrent aussi que ces verres semblent être des meilleurs verres pour les applications lasers et amplificateurs optiques.

En utilisant ces paramètres (J-O) standard et modifiée, nous avons évalué différentes propriétés radiatives telles que les probabilités de transition radiatives prédites ( $A_{rad}$ ), les rapports de branchement ( $\beta$ ,  $\beta_{exp}$ ) et la durée de vie radiative ( $\tau_{rad}$ ) des verres dopés et codope préparés.

Les verres SL1W1, SN1Wx dopés  $\text{Pr}^{3+}$  et les verres SN2W2 co-dope  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ont présenté dix bandes d'émission à 489 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), 527 nm ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 542 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 599 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), 611 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ), 645 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ), 685 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 709 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ), 731 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) et 810 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) avec  $\lambda_{exci} = 449$  nm et trois bandes NIR à 925 nm ( $\text{Pr}^{3+}: ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ), 1058 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^3\text{F}_4$ ) et 1499  $\mu\text{m}$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ) après excitation au  $\lambda_{exci} = 485$  nm.

Le groupe hydroxyle (OH) et le taux de multiphonons semblent être les causes principales qui influent sur les caractéristiques de luminescence des ions  $\text{Pr}^{3+}$  que sur les relaxations croisées. L'implication des voies de relaxation croisée pour la désactivation de la luminescence et la diminution de la durée de vie dans la région visible et NIR due au transfert d'énergie non radiative entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  est expliquée sur la base des courbes de

décroissance d'émission et le recouvrement spectral des spectres d'émission et d'absorption. On estime que le mécanisme du dipôle-dipôle est responsable de l'auto-extinction de la concentration due aux interactions d'ion-ions.

Les verres contenant  $\text{Pr}^{3+}$  présentaient une forte émission orange et rouge sous excitation à 485 nm dans la région visible. La bande d'émission à 1499 nm possède une large section efficace d'émission stimulée ( $\sigma_{\text{semod}} = 1.226 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  et  $1.40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) couvrant une région de 1.35-1.65  $\mu\text{m}$  (bandes E à U) avec une largeur à mi-hauteur de raie effective de 163 nm pour les verres SL1W1Pr0.25 et SN2W2Pr0.5Yb1, suggérant une application potentielle comme lasers accordables et support de gain optique pour l'amplification du signal à large bande et à faible perte optique dans les fenêtres de télécommunication dans la région NIR.

Les propriétés optiques des verres (SNW et SLW) dopés  $\text{Pr}^{3+}$  et SN2W2 co-dopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ont été étudiées par des mesures spectrales d'absorption et d'émission. Par ailleurs, les verres SNW et SLW dopés  $\text{Pr}^{3+}$  et SN2W2 codopés  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ont montrés des potentiels très prometteurs comme amplificateur et laser fonctionnant en up-conversion. Les coordonnées colorimétriques CIE pour les verres ont été évaluées et se sont révélées être dans la région orange rougeâtre sous l'excitation de 485 nm et dans la région lumière blanche sous l'excitation de 449 nm.



### VIII. Reference:

- [1] A. E. Ersundu, M. Çelikbilek, M. Baazouzi, M. T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 712-718.
- [2] M. Çelikbilek Ersundu, A. E. Ersundu, M. T. Soltani, M. Baazouzi, *Ceram. Int.* 43 (2017) 491-497.
- [3] P. Petkova, P. Vasilev, M. Mustafa, I. Parushev, M.T. Soltani, *Spectrochim. Acta A* 152 (2016) 475-479.
- [4] K. Srinivasa Rao, Valluri Ravi Kumar, Ya Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Piasecki, G. Naga Raju, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, *Journal of Luminescence* 192 (2017) 443-451.
- [5] M. T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, & M. Poulain, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(12), (2003) 2307-2312.
- [6] M. T. Soltani, T. Djouama, A. Boutarfaia & M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater. Symp*, Vol. 1, (2009). pp. 339-342.
- [7] J. Zavadil, Z. G. Ivanova, P. Kostka, M. Hamzaoui, M. T. Soltani, *Journal of Alloys and Compounds*, 611 (2014) 111-116.
- [8] M. Hamzaoui, S. Azri, M. T. Soltani, R. Lebullenger, M. Poulain, *Phys. Scr.* T157 (2013) 014029.
- [9] M. Baazouzi, M. T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, & J. Troles, *Optical Materials*, 36(2), (2013) 500-504.
- [10] K.Ouannes, M. T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, & K. Lebbou, *Journal of Alloys and Compounds*, 603, (2014) 132-135.
- [11] M. Kubliha, M. T. Soltani, V. Trnovcová, M. Legouera, V. Labaš, P. Kostka, & M. Hamzaoui, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428, (2015) 42-48.
- [12] R. Vijay, L. Pavić, A. Šantić, A. Mogaš-Milanković, P. Ramesh Babu, D. Krishna Rao, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 107 (2017) 108-117.
- [13] Bo Zhou, Lili Tao, Yuen H. Tsang, Wei Jin and Edwin Yue-Bun Pun, *Optical Society of America*, 20 (2012) 12205-12211.
- [14] V. Naresh, B. S. Ham, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 321-330.
- [15] Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takahashi, E. Snitzer, G.H. Sigel, *Opt. Lett.* Vol.16, Issue 22 (1991) 1747-1749.
- [16] B. Zhou, E. Y. B. Pun, *Opt. Lett.* 36 (2011) 2958-2960.
- [17] Xiaozhe Han, Lifan Shen, Edwin Yue Bun Pun, Tiecheng Ma, Hai Lin, *Optical Materials* 36 (2014) 1203-1208.
- [18] A. Herrera, N. M. Balzaretta, *Journal of Luminescence* 181 (2017) 147-152.
- [19] C. Pan, Z. Yaxun, S. Xiue, Z. Minghan, Z. Zizhong, *Journal of Luminescence* 197 (2018) 31-37.
- [20] Y. G. Choi, K. H. Kim, B. J. Park, J. Heo, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1249.
- [21] Laércio Gomes and Stuart D. Jackson, *J. Opt. Soc. Am. B / Vol. 30, No. 6 / June 2013.*
- [22] Chunfeng Lu, Haitao Guo, Yantao Xu, Chaoqi Hou, Min Lu, Xin He, Pengfei Wang, Weinan Li, Bo Peng, *Materials Research Bulletin* 60 (2014) 391-396.
- [23] Joanna Pisarska, Martyna Kowal, Marcin Kochanowicz, Jacek Zmojda, Jan Dorosz, Dominik Dorosz, and Wojciech A. Pisarski, *Optics Express*, 24 (2016) 2427-2435.
- [24] Y. Y. Du, L. F. Shen, B. J. Chen, E. Y. B. Pun, H. Lin, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013) 505107.
- [25] Y. Guan, T. Tsuboi, Y. Huang and W. Huang, *J. Phys. Appl.* 115 (2014) 213104.

- [26] E. K. Abdel-Khalek, E. A. Mohamed, A. Ratep, Shaaban M. Salem, I. Kashif, *Journal of Non-Crystalline Solids* 441 (2016) 58-65.
- [27] D. D. Ramteke, H. C. Swart, R. S. Gedam, *Physica B* 480 (2016) 111-115.
- [28] Haigui Yang, Zhenwen Dai, Jianfu Li, Yanjie Tian, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 5469-5474.
- [29] Bozena Burtan, Jan Cisowski, Zbigniew Mazurak, Bozena Jarzabek, Maria Czaja, Manuela Reben, Iwona Grelowska, *Journal of Non-Crystalline Solids* 400 (2014) 21-26.
- [30] L. Srinivasa Rao, M. Srinivasa Reddy, M. V. Ramana Reddy, N. Veeraiah, *Physica B* 403 (2008) 2542-2556.
- [31] L. Srinivasa Rao, T Venkatappa Rao and P Syam Prasad, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 2 (2009) 012025.
- [32] R. Van Deun, K. Binnemans, C. Gorller-Walrand, J. L. Adam, *Journal of Alloys and Compounds* 283 (1999) 59-65.
- [33] Juqing Di, Xiaodong Xu, Changtai Xia, Dongzhen Li, Dahua Zhou, Qinglin Sai, Lulu Wang, Jun Xu, *Physica B* 408 (2013) 1-5.
- [34] G. S. Maciel, R. B. Guimarães, P. G. Barreto, I. C. S. Carvalho, N. Rakov, *Optical Materials* 31 (2009) 1735-1740.
- [35] B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare-earth ions", *Physical Review*, 127 (1962) 750-761.
- [36] G. S. Ofelt, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions", *The Journal of Chemical Physics*, 37 (1962) 511-520.
- [37] Ge Yao, Cuikun Lin, Qingguo Meng, P. Stanley May, Mary T. Berry, *Journal of Luminescence* 160 (2015) 276-281.
- [38] Joanna Pisarska, Wojciech A. Pisarski, Dominik Dorosz, Jan Dorosz, *Optical Materials* 47 (2015) 548-554.
- [39] Zhi Chen, Weirong Wang, Shiliang Kang, Wentao Cui, Hang Zhang, Guanliang Yu, Ting Wang, Guoping Dong, Chun Jiang, Shifeng Zhou, and Jianrong Qiu, *Adv. Optical Mater.* 2018, 6, 1700787.
- [40] Chengguo Ming, Yingdong Han, Feng Song, Xiaobin Ren, Liqun An, *Optics Communications* 311(2013) 245-247.
- [41] Subrata Mitra, Samar Jana, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 85 (2015) 245-253.
- [42] S. Mohan, K. S. Thind, and G. Sharma, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 37, no. 4, December, 2007.
- [43] K. Bhargavi, V. Sudarsan, M.G. Brik, M. Sundara Rao, Y. Gandhi, P. Nageswara Rao, N. Veeraiah, *Journal of Non-Crystalline Solids* 362 (2013) 201-206.
- [44] M. El Okr, M. Farouk, M. El-Sherbiny, M. A. K. El-Fayoumi, M. G. Brik, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 184-189.
- [45] B. Suresh, N. Purnachand, Ya. Zhydachevskii, M. G. Brik, M. Srinivasa Reddy, A. Suchocki, M. Piasecki, N. Veeraiah, *Journal of Luminescence* 182 (2017) 312-322.
- [46] M. J. Weber, *The Journal of Chemical Physics* 48 (1968), p. 4774.
- [47] A. S. Rao, Y. N. Ahammed, R. R. Reddy, T. V. R. Rao, *Opt. Mater.* 10 (1998) 245-252.
- [48] S. P. Sinha, Pergamon, Oxford, 1966.
- [49] T. Som, B. Karmakar, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1766-1782.
- [50] R. Rajaramakrishna, Y. Ruangatawee, J. Kaewkhao, ISSN 2071-0194. *Ukr. J. Phys.* 2018. Vol. 63, No. 8.
- [51] D. V. R. Murthy, B. C. Jamalaih, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, M. Jayasimhadri, Kiwan Jang, Ho Sueb Lee, Soung Soo Yi, Jung Hyun Jeong, *Physica B* 405 (2010) 1095-1100.

- [52] Viji Vidyadharan, Subash Gopi, Remya Mohan P, Vinoy Thomas, Cyriac Joseph, N. V. Unnikrishnan, P. R. Biju, *Optical Materials* 51 (2016) 62-69.
- [53] F. Li, S. L. Pan, X. L. Hou, J. Yao, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 4091-4095.
- [54] A. Balakrishna, S. Babu, Vinod Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, Y. C. Ratnakaram, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 170 (2017) 167-173.
- [55] Bozena Burtan-Gwizdala, Manuela Reben, Jan Cisowski, Radoslaw Lisiecki, Witold Ryba-Romanowski, Bozena Jarzabek, Zbigniew Mazurak, Natalia Nosidlak, Iwona Grelowska, *Optical Materials* 47 (2015) 231-236.
- [56] M.V. Sasi kumar, B. Rajeswara Reddy, S. Babu, A. Balakrishna, Y.C. Ratnakaram, *Journal of Taibah University for Science* 11 (2017) 593-604.
- [57] K. Brahmachary, D. Rajesh, S. Babu, Y.C. Ratnakaram, *Journal of Molecular Structure* 1064 (2014) 6-14.
- [58] Y. K. Sharma, R. P. Dubedi, V. Joshi, K. B. Karnataka, S. S. L. Surana, *Indian Journal of Engineering et Materials Sciences*, Vol.12, 2005, 65-74.
- [59] P. Suthanthirakumar, Ch. Basavapoornima, K. Marimuthu, *Journal of Luminescence* 187 (2017) 392-402.
- [60] P. Srivastava, S. B. Rai, D. K. Rai, *J. Alloy. Compd.* 368 (2004) 1-7.
- [61] Y. K. Sharma, R. K. Singh, Sudha Pal, *American Journal of Condensed Matter Physics* 2015, 5(1): 10-18.
- [62] J.A. Medeiros Neto, D. W. Hewak, H. Tate, *Journal of Non-Crystalline Solids* 183 (1995) 201-207.
- [63] D. Rajesh, A. Balakrishna, M. Seshadri, Y. C. Ratnakaram, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 97 (2012) 963-974.
- [64] A. A. Kaminski, A. G. Petrosyan, G. A. Denisenko, T. I. Butaeva, V. A. Fedorov, S. E. Sarkisov, *Phys. Status Solidi (a)* 71 (1982) 291.
- [65] D. K. Sardar, J.B. Gruber, B. Zandi, J. A. Hutchinson, C.W. Trussell, *J. Appl. Phys.* 93, 2041 (2003).
- [66] J. B. Gruber, J. R. Quagliano, M. F. Reid, F. S. Richardson, M. E. Hills, M. D. Seltzer, S. B. Stevens, C. A. Morrison, T. H. Allik, *Phys. Rev. B* 48, 15561 (1993).
- [67] M. Czaja, S. Bodył, J. Gabryś-Pisarska, Z. Mazurak, *Optical Materials*, 31 (2009) 1898-1901.
- [68] G. O. Zen, A. Aydinli, S. Cenk, A. Sennaroglu, *Journal of Luminescence* 101 (2003) 293-306.
- [69] G. Lakshminarayana, Kawa M. Kaky, S. O. Baki, Song Ye, A. Lira, I. V. Kityk, M. A. Mahdi, *Journal of Alloys and Compounds* 686 (2016) 769-784.
- [70] F. Zhang, Z. Bi, A. Huang, Z. Xiao, *J Lumin* (2015) 160: 85-89.
- [71] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, P. Kistaiah, *Journal of Luminescence* 161 (2015) 147-153.
- [72] SQ. Man, EYB. Pun, PS. Chung, *Opt Commun* (1999) 168: 369-373.
- [73] Sk. Mahamuda, K. Swapna, A. Srinivasa Rao, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, *Physica B* 428 (2013) 36-42.
- [74] Inder Pal, Ashish Agarwal, Sujata Sanghi, M. P. Aggarwal, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7625-7631.
- [75] Tallam Satyanarayana, Michail G. Brik, Nutalapati Venkatramaiah, Iwan V. Kityk, Kazimierz J. Plucinski, Vandana Ravikumar and Nalluri Veeraiah, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [7] (2010) 2004-2011.
- [76] Kaushik Biswas, Atul D. Sontakke, Jiten Ghosh and Kalyandurg Annapurna, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [4] (2010) 1010-1017.

- [77] B. Haritha, V. Reddy Prasad, S. Damodaraiah, Y. C. Ratnakaram, American journal of engineering research, Vol 6, Issue 7, pp 315-322.
- [78] A. M. El-Naggar, N. S. Alzayed, A. Majchrowski, L. Jaroszewicz, M. G. Brik, W. Kuznik, I. V. Kityak, J. Cryst. Growth 334 (2011) 122-125.
- [79] B. Burtan, J. Cisowski, J. Wasylak, R. Lisiecki, W. Ryba-Rymanowski, J. Jarzȳbek and M. Reben, Acta physica polonica A, Vol. 126 (2014).
- [80] E. R. Taylor, B. N. Samson, D. W. Hewak, J. A. Medeiros Neto, D. N. Payne, S. Jordery, Journal of Non Crystalline Solids 184 (1995) 61-67.
- [81] D. Rajeswara Rao, G. Sahaya Baskaran, P. Ramesh Babu, Y. Gandhi, N. Veeraiah, Journal of Molecular Structure 1073 (2014) 164-173.
- [82] H. Desirena, E. De la Rosa, L. A. Diaz-Torres, G.A. Kumar, Opt. Mater. 28, 560 (2006).
- [83] Y-L. Mao, P-Z. Deng, Y-H. Zhang, J-P. Guo, F-X. Gan, Chin. Phys. Lett. 19 (2002) 1293-1295.
- [84] C. R. Kesavulu, C. S. Dwaraka Viswanath, Sujita Karki, Pabitra Aryal, H. J. Kim, C.K. Jayasankar, Ceramics International 44 (2018) 1737-1743
- [85] A. Ferrier, M. Velazquez, J.-L. Doualan, R. Moncorge, J. Appl. Phys. 104 (2008) 123513-123514.
- [86] P. Nachimuthu, R. Jagannathan, Phys. Chem. Glasses 36 (1995) 77-81.
- [87] Alvaro Herrera, Carlos Jacinto, Ariel R. Becerra, Paulo L. Franzen, Naira M. Balzaretta, Journal of Luminescence 180 (2016) 341-347.
- [88] Elena Olmedo Herrero, Thèse doctorat, Université Telecom Paris, 2003.
- [89] A. Béjaoui, K. Horchani-Naifer, S. Hraiech, M. Férid, Optical Materials 36 (2013) 310-315.
- [90] G. Venkataiah, P. Babu, I. R. Martín, K. Venkata Krishnaiah, K. Suresh, V. Lavín, C.K. Jayasankar, Journal of Non-Crystalline Solids 479 (2018) 9-15.
- [91] Chengguo Ming, Feng Song, Lihua Yan, Optics Communications 286 (2013) 217-220.
- [92] Q. J. Chen, W. J. Zhang, X. Y. Huang, G. P. Dong, M. Y. Peng, Q.Y. Zhang, Journal of Alloys and Compounds 513 (2012) 139-144.
- [93] Dhiraj K. Sardar, William M. Bradley, and John J. Perez, John B. Gruber, Bahram Zandi, J. Andrew Hutchinson and C. Ward Trussell, Milan R. Kokta, Journal of applied physics volume 93, number 5, 2003.
- [94] Marcos P. Belançon, Jorge D. Marconi, Mariana F. Ando, Luiz C. Barbosa, Optical Materials 36 (2014) 1020-1026.
- [95] X. Liu, B. J. Chen, E. Y. B. Pun, H. Lin, J. Appl. Phys. 111 (2012) 116101-116103.
- [96] Vineet Kumar Rai, S. B. Rai, D. K. Rai, Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 302-306.
- [97] D. Serrano, A. Braud, J.-L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, R. Moncorgé, Optical Materials 33 (2011) 1028-1031.
- [98] R. S. Yadav, R. K. Verma, A. Bahadur, S. B. Rai, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 142 (2015) 324-330.
- [99] S. Q. Man, H. L. Zhang, Y. L. Liu, J. X. Meng, E. Y. B. Pun, P. S. Chung, Optical Materials 30 (2007) 334-337.
- [100] A. Jaffrès, B. Viana, E. van der Kolk, Chemical Physics Letters 527 (2012) 42-46.
- [101] D. E. McCumber, Physical review, vol. 134, no. 2A, p. A 299, 1964.
- [102] Marie Chavoutier, These doctorat, Universite Bordeaux1, 2010.
- [103] D. W. Hewak, J. A. Medeiros Neto, B. Samson, R. S. Brown, K. P. Jedrzejewski, J. Wang, E. Taylor, R. I. Laming, G. Wylangowski and D. N. Payne, IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 6, No. 5, 1994.

- [104] S. Gonzalez-Perez, F. Lahoz, J. M. Caceres, V. Lavín, I. da Silva, J. Gonzalez-Platas c, I.R. Martín, *Optical Materials* 29 (2007) 1231-1235.
- [105] Łukasz Marek, Marcin Sobczyk, *Journal of Non-Crystalline Solids* 487 (2018) 96-103.
- [106] K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G. H. Sigel Jr, *Journal of Non-Crystal* 182 (1995) 257-261.
- [107] Y. M. Tian, L. F. Shen, E. Y. B. Pun, H. Lin, *Journal of Non-Crystalline Solids* 426 (2015) 25-31.
- [108] Y. Y. Du, B. J. Chen, E. Y. B. Pun, Z. Q. Wang, X. Zhao, H. Lin, *Optics Communications* 334 (2015) 203-207.
- [109] Bo Zhou, Lili Tao, Yuen H. Tsang, Wei Jin, and Edwin Yue-Bun Pun, *Optics Express* 20 (2012) 3803-3813.
- [110] L. F. Shen, B. J. Chen, H. Lin, and E. Y. B. Pun, *J. Alloys Compd.* 622, (2015) 1093-1097.
- [111] Nisha Deopa, A. S. Rao, Dr, Sk. Mahamuda, Mohini Gupta, M. Jayasimhadri, D. Haranath, G. Vijaya Prakash, *Journal of Alloys and Compounds* 708 (2017) 911-921.
- [112] B. C. Jamalaih, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, L. Rama Moorthy, Kiwan Jang, Ho Sueb Lee, M. Jayasimhadri, Jung Hyun Jeong, Hyukjoon Choi, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 1023-1028.
- [113] Yong Gyu Choi, Jung Hyun Baik, Jong Heo, *Chemical Physics Letters* 406 (2005) 436-440.
- [114] L. J. Borrero-González, L. A. O. Nunes, J. L. Carmo, F. B. G. Astrath, M. L. Baesso, *Journal of Luminescence* 145 (2014) 615-619.
- [115] L. J. Borrero-González, G. Galleani, D. Manzani, L. A. O. Nunes, S. J. L. Ribeiro, *Optical Materials* 35 (2013) 2085-2089.
- [116] Han Lin, Xiaohong Yan, Xiangfu Wang, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1537-1540.
- [117] K. Hirao, M. Higuchi, N. Soga, *Journal of Luminescence* 60&61 (1994) 115-118.
- [118] L. Bokatial, S. Rai, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 1857-1862.
- [119] Anita Ra, Vineet Kumar Rai, *Spectrochimica Acta Part A* 63 (2006) 27-31.
- [120] Vineet Kumar Rai, Kaushal Kumar, S. B. Rai, *Optical Materials* 29 (2007) 873-878.
- [121] Q. Y. Zhang, Z. M. Yang, G. F. Yang, Z. D. Deng, Z. H. Jiang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1281-1286.
- [122] R. S. Yadav, S. B. Rai, *Journal of Luminescence* 190 (2017) 171-178.
- [123] R. S. Yadav, R. K. Verma, A. Bahadur, S. B. Rai, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137 (2015) 357-362.
- [124] Yanmin Yang, Fuyun Jiao, Wei Zhang, Jinpeng Jiao, Ziqiang Li, Xianyuan Su, Nuan Wen, *Journal of Alloys and Compounds* 567 (2013) 107-109.
- [125] C. S. McCamy, *Color Res. Appl.* 17 (1992) 142-144.
- [126] R. Nagaraja, V. Pushpa Manjari, B. Sailaja, R. V. S. S. N. Ravikumar, *Journal of Molecular Structure* 1130 (2017) 96-102.
- [127] G. Lakshminarayana, S. O. Baki, A. Lira, I. V. Kityk, U. Caldiño, Kawa M. Kaky and M. A. Mahdi, *Journal of Luminescence*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.049>.

## Conclusion générale

### Conclusion générale :

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'élaboration et la caractérisation des verres à base d'oxyde d'antimoine dopés et codope terre rare en vue d'application pour le laser et l'amplification optique. Pour ceci, deux matrices vitreuses ont été retenues pour leur bonne transparence dans le visible et l'infrarouge. Ces verres ont montrés d'intéressantes caractéristiques : Une bonne transmission s'étalant du visible (400 nm) jusqu'à le mi-IR (6  $\mu\text{m}$ ), une faible énergie de phonon, un indice de réfraction très élevé ( $>2$ ) et une grande solubilité des dopants. Les verres étudiés ont les compositions suivantes : SNW ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-NaO}_2\text{-WO}_3$ ) et SLW ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-LiO}_2\text{-WO}_3$ ).

Les verres : SL1W1Prx, SN1WxPr0.25 et SN2W2Pr0.5Ybx transparents ont été préparés en utilisant un procédé de trempe à l'état fondu en vue d'étudier les propriétés structurales, physique, optiques et de luminescence. La nature amorphe du verre hôte est confirmée par les profils DRX, tandis que les profils spectraux FTIR et Raman révèlent diverses unités structurales attribuées au mélange des groupes  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ . En utilisant les spectres d'absorption visible et proche infrarouge, l'analyse de Judd-Ofelt standard et modifiée a été appliquée aux bandes d'absorption de  $\text{Pr}^{3+}$  ( $4f^2$ ) pour calculer les trois paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt standard et modifiée. Selon les valeurs obtenues de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , certaines propriétés radiatives ont été déterminées de façons théoriques telles que la probabilité de transition radiative ( $A_{\text{rad}}$ ,  $A_{\text{radmod}}$ ), la probabilité de transition radiative totale ( $\Sigma A_{\text{rad}}$ ,  $\Sigma A_{\text{radmod}}$ ), les durées de vie radiatives ( $\tau_{\text{rad}}$ ,  $\tau_{\text{radmod}}$ ) les rapports de branchement ( $\beta$ ,  $\beta_{\text{mod}}$ ) et les sections efficace intégrée ( $\Sigma$ ,  $\Sigma_{\text{mod}}$ ).

Les verres SL1W1Prx, SN1WxPr0.25 et SN2W2Pr0.5Ybx présentait neuf bandes d'émission à 527 nm ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 542 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 599 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), 611 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ), 645 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ), 685 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ), 709 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 731 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) et 810 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) avec une pompe à  $\lambda_{\text{exc}} = 485$  nm. En outre, le pompage à 449 nm a révélé une émission à 448 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ). Dans le domaine du proche infrarouge, trois autres bandes à 0.976  $\mu\text{m}$  ( $\text{Pr}^{3+} : ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ), 1.058  $\mu\text{m}$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) et 1.49  $\mu\text{m}$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ ) ont été révélées pour une excitation à  $\lambda_{\text{exc}} = 485$  nm. La bande d'émission à 1.49  $\mu\text{m}$  présente une large section transversale d'émission stimulée ( $\sigma_{\text{semod}} = 1.40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) pour verre SN2W2Pr0.5Yb1 couvrant une région de 1.35-1.65  $\mu\text{m}$  (bandes E à U) avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 163 nm, suggérant l'application potentielle de ces verres comme des lasers accordables et des supports à gain optique pour l'amplification du signal à large bande dans des fenêtres de télécommunication optiques à faible perte dans la région NIR.

Le verre SL1W1Pr0.25 présente des valeurs les plus élevées pour  $A_{\text{rad}}$  (2514.4, 16704 et  $32553 \text{ s}^{-1}$ ) et  $\sigma_{\text{se}}$  (0.74, 4.53 et  $16.96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) correspondant aux transitions  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ,  $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$  et  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$  respectivement, donnant les émissions de 599 nm (orange intense), 427 nm (vert) et 645 nm (rouge). La durée de vie ( $\tau_{\text{exp}}$ ) et l'efficacité quantique ( $\eta$ ) du niveau  $^1D_2$  sont respectivement de 103.92  $\mu\text{s}$  et 92.72% d'émission orange à la transition  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  par le processus down-conversion.

Ces résultats démontrent que les verres étudiés dopés au  $\text{Pr}^{3+}$  sont un bon candidat prometteur dans le développement d'une source de lumière orange, qui contient des applications potentielles attrayantes dans le laser et l'illumination.

L'étude de la luminescence dans le proche infrarouge des verres SL1W1Prx sous excitation à 485 nm, montre l'émission à large bande dans la région 1300-1700 nm correspondant à la transition à  $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ , qui couvre l'ensemble O, E, S, C, l et la bande U qui est très importante pour les fibres optiques. Notant que la bande de luminescence la plus forte se trouve à la fenêtre E-S-C pour des verres SL1W1Prx.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Pr}^{3+}$  et causé principalement par l'extinction de luminescence pour les concentrations excessive du dopant.

Le rendement quantique du niveau  $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$  s'est avéré aussi élevé que 84.62% et la section d'émission stimulée ( $\sigma_{\text{semod}} = 1.226 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) favorisant ainsi l'amplification aux bandes de télécommunications à 1.499  $\mu\text{m}$ .

La mesure de chromaticité CIE à partir des spectres d'émission du verre SL1W1Pr0.25 est parfaitement adaptée à la lecture de dispositifs luminescents orange rougeâtre visibles sous l'excitation à 485 nm et dans la région lumière blanche sous excitation de 445 nm comparable aux verres SL1W1Pr0.25 et SL1W1Pr1. De la même manière nous avons l'étude a été faite pour les verres (90-x)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -10 $\text{Na}_2\text{O}$ -x $\text{WO}_3$  dopés 0.25 $\text{PrF}_3$  (SN1WxPr0.25) et (60-x)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -20 $\text{Na}_2\text{O}$ -20 $\text{WO}_3$  codopée 0.5 $\text{Pr}^{3+}/\text{xYb}^{3+}$  (SN2W2Pr0.5Ybx). L'originalité et l'évaluation de tous nos résultats ont été estimer par comparaison avec d'autres matrices hôtes les plus récentes cités dans la littérature.

Ces résultats indiquent que ces verres dopé  $\text{Pr}^{3+}$  présentent d'excellentes propriétés physiques peuvent être des matériaux prometteurs pour les amplificateurs optiques à large bande et des lasers accordables.

### Travail future :

- Amélioration des moyens de synthèse des verres pour l'élimination des groupements hydroxyls, les impuretés Si-O causée par les creuset de silice qui ce sont avérés parmi les causes principales de la diminution de la performances de ces verres.
  - Etaler l'étude de la luminescence pour une riche variation des dopants  $\text{Pr}^{3+}$  ou le couple  $\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  pour situer l'effet de quenching de la concentration.
- Enfin essayer le fibrage de ces verres pour une application réelle de l'amplification optique.

---

## Résumé :

---

L'objectif de ce travail est de préparer et étudier caractériser des nouvelles compositions de verre à base d'antimoine dopés et codopés par des ions de terres rares dont les systèmes:  $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3-x\text{PrF}_3$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1 \text{ mol.}\%$ ),  $(89.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3-0.25\text{PrF}_3$  ( $x = 10, 20, 30 \text{ mol.}\%$ ) et  $(59.5-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3-0.5\text{PrF}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.5, 1 \text{ mol.}\%$ ) permettant d'avoir des bonnes performances pour l'amplification optique. Ces systèmes présentent de bonnes propriétés physiques et un indice de réfraction ( $n > 2$ ). Les investigations structurales sont effectuées par les deux techniques spectroscopiques vibrationnelles, FTIR et Raman. On a accompli l'analyse spectroscopique basée sur la théorie de Judd-Ofelt. Les spectres d'absorption visible et proche infrarouge ont été mesurés les paramètres de Judd-Ofelt ( $J-O$ ) ( $\Omega_2, \Omega_4$  et  $\Omega_6$ ) (standard et modifiée) ont été déterminés pour les ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  à l'aide des bandes d'absorption et le calcul des forces d'oscillateur et les paramètres ( $J-O$ ) permettent de calculer diverses propriétés radiatives telles que les probabilités de transition radiative, rapports de branchement, durée de vie radiative, sections efficaces intégrées et section d'émission stimulée de différentes transitions  $\text{Pr}^{3+}$ . Les mesures de luminescence ont montrés que ces verres peuvent être utilisés comme des matériaux lasers, matériaux prometteurs pour les amplifications optiques à large bande NIR et offrent des perspectives pour les applications photoniques.

**Mots clés:** verres d'oxydes d'antimoine,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , amplification, théorie de Judd-Ofelt, photoluminescence, bande large.

---

## Abstract

---

The object of this thesis is to prepare and to study characterize new series of rare earth doped and codoped antimony-based glasses with systems:  $(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3-x\text{PrF}_3$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1 \text{ mol.}\%$ ),  $(89.75-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Na}_2\text{O}-x\text{WO}_3-0.25\text{PrF}_3$  ( $x = 10, 20, 30 \text{ mol.}\%$ ) and  $(59.5-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3-0.5\text{PrF}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.5, 1 \text{ mol.}\%$ ) exhibit a good performance for optical amplification. These glasses exhibit a good physical properties and have a refractive index ( $n > 2$ ). The structural investigations are carried out by the two vibrational spectroscopic techniques, FTIR and Raman. We performed spectroscopic analyses based on the Judd-Ofelt theory. Visible and near-infrared absorption spectra were measured the Judd-Ofelt ( $J-O$ ) parameters  $\Omega_2, \Omega_4$  and  $\Omega_6$  (standard, modified), were determined for  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  ions using the absorption bands and calculate the oscillator strengths, these parameters ( $J-O$ ) are used to calculate various radiative properties like radiative transition probabilities, branching ratios, radiative lifetimes, integrated cross sections and stimulated emission cross-section of different  $\text{Pr}^{3+}$  transitions. The luminescence study has confirmed that these glasses could be used as lasing materials, can be promising materials for broadband NIR optical amplifications and offer prospects for photonics applications.

**Keywords:** antimony oxide glasses,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , Judd-Ofelt theory, amplification, photoluminescence, broadband.

---

## ملخص:

---

الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير ودراسة خصائص تركيبات مختلفة من زجاج أكسيد الأنتيمون المطعم والمزدوج التطعيم بأيونات الأرضية النادرة وفق الأنظمة التالية:  $(x-89.75) \text{Sb}_2\text{O}_3$ ،  $(x=0.25, 0.5, 0.75, 1 \text{ مول.}\%)$ ،  $(x-80) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{WO}_3-x\text{PrF}_3$  و  $(x-59.5) \text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3-0.5\text{PrF}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0.5, 1 \text{ مول.}\%$ )، و  $(x-59.5) \text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-20\text{WO}_3-0.5\text{PrF}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x=0.5, 1 \text{ مول.}\%$ ). هذه الأنظمة لها خواص فيزيائية جيدة ومعامل انكسار أكبر من 2 ( $n > 2$ ). يتم تنفيذ التحقيقات الهيكلية من قبل اثنين من تقنيات الطيف الاهتزازية FTIR، ورامان. أجرينا الدراسة الطيفية استنادا على نظرية جود-أوفلت ( $J-O$ ). من خلال طيف الامتصاص المرئي والقريب من الأشعة تحت الحمراء لأيونات  $\text{Pr}^{3+}$  و  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  قمنا بتحديد نطاقات الامتصاص لحساب قوى الاهتزاز ومعاملات جود-أوفلت ( $J-O$ ) ( $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$ ) والمعدلة المستخدمة في حساب مختلف الخصائص الإشعاعية مثل احتماليات الانتقالات الضوئية ونسب التفرع، وفترات الحياة الإشعاعية والمقاطع الفعالة التكاملية ومقاطع الإرسال المحفز في الانتقالات المختلفة في  $\text{Pr}^{3+}$  و  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . وقد أظهرت قياسات المعان أن هذه النظارات يمكن أن تستخدم كمواد ليزرية، ومواد واعدة للتضخم البصري للنطاق العريض (NIR) وكما يمكن أن تكون مرشحة للتطبيقات الضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** زجاج أكسيد الأنتيمون، البراسيديوم، البراسيديوم/الايتربيوم، نظرية جود-أوفلت، التضخم، اشعاع ضوئي، النطاق العريض.

---