

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des
Sciences de la Nature et de la vie
Département : Sciences de la Matière
Réf:.....

جامعة محمد خيضر - بسكرة
كلية العلوم الدقيقة
وعلوم الطبيعة والحياة
قسم : علوم المادة
المرجع :.....

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

Doctorat en sciences en : Physique

Option : Sciences des Matériaux

THEME

***Etude des propriétés spectroscopiques et
structurales des ions terres rares dans les verres
à base d'oxydes lourds***

Présentée par : Abdelhakim BEDRA

Soutenue publiquement le : .11/09/2023

Devant le jury composé de :

Moumni Mostepha.	Professeur Université Hadj lakhdar Batna	Président
Soltani Mohamed Toufik	Professeur Université Mohamed Khider Biskra	Rapporteur
Boudine Boubekour	Professeur Université de Mentouri Constantine	Examineur
Baazouzi Mourad	MCA Université Mohamed Khider Biskra	Examineur
Tioua Belkhir	MCA Université Hama Lakhdar d'El Oued	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé et m'a donné la force pour achever cette thèse après un long et dur travail. Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels de l'Université de Biskra.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Mohamed Toufik Soltani qui m'a proposé ce sujet de thèse et a dirigé ce travail, et pour ses corrections.

Je suis vivement reconnaissante à Moumni Mostepha, Professeur à Université Hadj lakhdar Batna, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Boudine Boubekour, Professeur à l'Université de Mentouri Constantine. Baazouzi Mourad, MCA à l'Université de Mohamed Khider Biskra et Tioua Belkhir, MCA à l'Université de Hama Lakhdar d'El Oued., pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger cette thèse.

Enfin, merci à tous ceux qui ont rendu possible ce travail, et même s'ils ne se retrouvent pas dans cette petite liste, ils sont dans mes pensées.

Dédicace

*Je dédie cette thèse à mes très chers parents et
particulièrement à ma mère et ma femme qui m'ont
soutenu durant mes études et qui m'ont donné la
force et le courage de les accomplir. À mes fils,
mes frères, sœur, ainsi qu'à tous mes amis, et
surtout mes collègues, les professeurs de l'école*

Loucif Massacud.

Table des Matières

Introduction générale	1
Références.....	5

Chapitre I : Généralités sur les verres

I.Introduction	6
II. L'évolution du verre à travers l'histoire.....	7
III. Le concept de solide amorphe.....	8
III.1. Les différents états de la matière.....	8
III.2. Définition du verre.....	9
III.3. La transition vitreuse.....	10
III.4. Fabrication des verres.....	12
IV.Différentes familles des verres.....	12
IV.1 Verre naturel.....	12
IV.2Verre artificiel.....	13
IV.2.1 Verres d'halogénures.....	13
IV.2.2 Verres métalliques.....	13
IV.2.3 Verres de chalcogénures.....	14
IV.2.4 Verres d'oxydes.....	14
IV.2.4.1 Verre de silice	15
IV.2.4.2 Verre borates.....	15
V.IV.2.4.3 Verres de sodocalssique.....	16
IV.2.4.4 Verres de germanium.....	16
IV.2.4.5 Verre de phosphate.....	17
V. Verre d'oxydes lourds.....	17
V.1 Théories structurales des verres d'oxydes.....	17

V.1.1 Critère de GOLDSMITH	17
V.1.2 Règles de Zachariasen.....	18
V.1.3 Classements principales de Zachariasen.....	19
V.2. Les verres d'antimoine comme matrice hôte.....	20
V.2.1 Structure l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3	21
V.2.2 L'oxyde de Bismuth Bi_2O_3	22
V.2.3 Le trioxyde de Tungstène WO_3	24
V.2.4 L'oxyde de lithium Li_2O	26
VI. Application du verre pour l'amplification optique.....	27
VI.1 Historique.....	27
VI.2. Principe de l'amplificateur optique à fibre.....	27
VI.3 Amplificateur optique à fibre.....	28
VI.4 Bruit dans les amplificateurs à fibre dopée	29
VI.5 Amplificateur à fibre dopée à l'erbium.....	30
VI.6 Amplificateurs à effet Raman.....	31
VII. spectroscopiques des ions terres rares.....	31
VII.1. Configuration électronique.....	32
VII.2. L'ion Erbium (Er^3).....	33
VII.3. Transitions optiques entre niveaux des terres rares.....	34
VII.3.1 Transitions radiatives.....	35
VII.3.2 Mécanismes de désexcitation non radiative.....	36
VII.3.2.1 Relaxation multiphonon.....	36
VII.3.2.2 Transfert d'énergie.....	36
VII.4. La théorie de Judd-Ofelt.....	37
VII.4.1 Les forces d'oscillateurs dipolaires électriques expérimentales (DE).....	38
VII.4.2 Transitions dipolaires magnétiques(DM).....	39
VII.4.3 Qualité de l'ajustement.....	40
VII.4.4 Probabilité d'émission radiative.....	40
VII.4.5 Durée de vie radiative.....	40
VII.4.6 Rapport de branchement.....	41
VII.4.7 Rendement quantique.....	41
VII.5. Section efficace d'émission.....	41
VII.5.1 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg.....	42
VII.5.2 Méthode de réciprocité Mc-Cumber	42
Bibliographie du chapitre.I.....	43

Chapitre II : Synthèse et techniques expérimentaux

I. Introduction.....	47
II. Étude expérimentale.....	47
II. 1 Synthèse des verres.....	48
II. 1.1 Produits de départ commerciaux.....	48
II. 1.2 Choix du creuset.....	48
II. 1.3 Protocole de fabrication des verres.....	49
II.1.3.1 Calcul des masses	50
II.1.3.2 La fusion de verre.....	51
II.1.3.3 Recuit du verre.....	51
II.1.3.4 Polissage de verre.....	52
II. 2. Techniques de caractérisation.....	53
II.2.1 Techniques de caractérisation thermique.....	54
II.2.1.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	54
II.2.1.2 Principe expérimental de mesure de Tg, Tx, Tp, Tf.....	55
II.2.2. Techniques de caractérisation structurale.....	56
II.2.2.1 Diffraction aux rayons X (DRX).....	57
II.2.2.2. Spectroscopie infrarouge.....	58
II.2.3. Techniques de caractérisation optique.....	59
II.2.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	59
II.2.3.2 Mesures de photoluminescence et de déclin de fluorescence.....	60
II.2.4. Paramètres physiques.....	62
II.2.4.1 Masse volumique.....	62
II.2.4.2 Volume molaire.....	63
II.2.4.3. concentration en ions dopants.....	63
II.2.5 Modules Elastiques.....	63
II.2.5.1 Définition.....	63
II.2.5.2 Calcul des modules élastiques.....	64
II.2.5.3 Principe expérimental.....	64
<i>Bibliographie du chapitre II</i>	67

Chapitre III : Propriétés physique et optique des verres

I. Introduction	68
II. Préparation des échantillons	69
III. Propriétés des verres	70
III.1 Propriétés Mécaniques	70
III.1.1 Masse volumique	70
III.1.2 Modules élastiques.....	72
III.2 Propriétés thermiques.....	75
III.3 Propriétés structurales	77
III.3.1 Diffraction des rayons X	77
III.3.2 Spectroscopie infrarouge	79
III.3.3 Spectroscopie infrarouge de transmission.....	84
III.4. Propriétés optiques.....	87
III.4.1 Introduction.....	87
III.4.2 Spectroscopie UV-Visible d'absorption.....	88
III.4.3 Détermination du gap optique.....	89
III.4.4 Détermination de l'indice de réfraction.....	94
IV. Conclusion.....	95
Bibliographie du chapitre III.....	96

Chapitre IV : Etude spectroscopique de l'ion Er^{3+} dans les verres $SWL(x)Bi Er_{0.25}$

1. Introduction.....	98
II. Propriétés spectroscopies des verres $SWL(x)Bi Er_{0.25}$	99
II.1 Spectroscopie d'absorption.....	100
II.2 Analyse de Judd-Ofelt.....	102
II.2.1 Détermination des paramètres Judd-Ofelt.....	104
II.2.2 Calcul des paramètres de Judd-Ofelt.....	106
• transition de la bande 1.5 μm	112
• transition de la bande 976 nm.....	113

• Le facteur de qualité spectroscopique χ	114
II.2.3 Calcul des paramètres radiatifs.....	115
• La section d'efficace d'émission intégrée (Σ).....	118
III .Conclusion.....	119
Bibliographie du chapitre IV.....	120

Chapitre V : Etude de la luminescence des verres SWL (x) Bi Er0.25

I.Introduction.....	123
II. Photoluminescence (PL) émission spectra.....	124
III. La théorie de réciprocité Mc-Cumber.....	130
IV. Le coefficient de gain optique $G(\lambda)$	131
V. Déclin de fluorescence.....	132
VI. L'émission dans le visible : le processus 'd'Up Conversion.....	135
VII.Conclusion.....	136
Bibliographie du chapitre V.....	137
Conclusion générale.....	140

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le verre se caractérise par sa transparence, sa polyvalence, sa capacité à façonner selon les besoins et son effet étonnant et excitant qui a attiré l'attention depuis l'Antiquité, ce qui en a fait un matériau de prédilection pour la décoration et la fabrication d'articles ménagers, car il est principalement utilisé dans la construction et la fabrication de lentilles optiques et de lampes.

Les besoins humains des matériaux verriers et leurs innombrables applications ont poussé les chercheurs à intensifier la recherche afin de développer ses utilisations dans tous les domaines scientifiques. En effet, le progrès technique et scientifique de notre époque a considérablement élargi son champ d'application dans les secteurs des technologies de pointe, notamment dans la transmission d'informations par le biais des communications, la fabrication d'écrans intelligents et l'enrichissement des usages médicaux. [1-2].

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses), comme Sb_2O_3 , TeO_2 , Bi_2O_3 ,...etc ; ont des propriétés distinctives qui améliorent la technologie de communication optique. De nombreux solides sont utilisés comme hôtes pour les lasers et l'amplification optique. Et des recherches scientifiques récentes ont prouvé que les verres dopés aux ions de terres rares sont de bons réseaux hôtes, parmi ces verres, on trouve des verres à 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 les tendeurs de fibre en raison de sa capacité à transmettre dans une large gamme de longueurs d'onde (0,3-6 μm). Ces verres ont un indice de réfraction élevé ($n > 2,0$), Il a de fortes propriétés mécaniques et les propriétés chimiques sont meilleures que celles du verre fluorescent [3]. Il a également une densité élevée, des propriétés thermiques favorables et une faible perte de phonons [4,5]. Cependant, ces verres ont une durabilité chimique relativement faible qui limite leurs applications pratiques mais elle peut être améliorée par l'ajout de différents oxydes métalliques tels que TiO_2 , Bi_2O_3 etc., car ces oxydes forment des liaisons réticulées relativement stables [6]. Il a été rapporté que Bi_2O_3 occupe à la fois des positions de formation de réseau et de modification de réseau dans les verres d'oxyde et, par conséquent, les verres contenant du Bi_2O_3 sont de bons candidats pour des applications pratiques en raison de sa résistance

mécanique élevée, sa stabilité thermique, sa durabilité chimique et sa facilité de fabrication [7].

Les verres contenant du WO_3 à des concentrations suffisamment élevées (>10 mol.%) réduisent l'énergie maximale des phonons dans le réseau de phosphate en formant des amas de WO_6 , ce qui conduit à des effets intéressants tels que l'absorption optique non linéaire et l'amélioration des propriétés luminescentes des ions RE [8]. Le comportement spectroscopique des ions trivalents RE est principalement associé à de 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 [9]. De plus, l'incorporation de Li_2O , en tant que modificateur de réseau, peut être facilement fabriqué sans défauts visibles, il est stable et très résistant à l'humidité, améliore les propriétés mécaniques et renforce les liaisons chimiques [10-11].

Les terres rares sont utilisées comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle sont introduites. Les verres dopés terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication comme les lasers et les amplificateurs optiques. L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur des différents paramètres (probabilité de transition, durée de vie, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont importants dans la réalisation de ces composants actifs [12].

Les ions de terres rares (TR^{3+}) tels que Er^{3+} ont suscité un grand intérêt en tant que centres de luminescence dans le verre. Actuellement, l'erbium fait l'objet d'une attention particulière en raison de sa gamme d'émission à $1,53 \mu\text{m}$, ce qui met en évidence un très haut rendement pour les applications de transmission optique de données. [13-14].

Ces travaux concernent principalement les verres d'oxydes, matériaux de choix pour les utilisations aux longueurs d'onde télécom ($1,53 \mu\text{m}$). Cependant, on peut voir que ces verres ont certaines limites : ils sont caractérisés par des énergies de phonons élevées et sont absorbés dans l'infrarouge moyen et lointain. Dans le domaine de l'amplification optique, basée sur la photoluminescence d'ions de terres rares, les verres des oxydes sont utilisés comme matrices hôtes. Il en résulte également que l'énergie élevée des phonons affaiblit l'efficacité de la photoluminescence. Des recherches scientifiques récentes ont montré que les verres basés sur l'ajout de Bi_2O_3 présentent un spectre d'émission sensiblement similaire ou plus large que le verre au tellure [15,16]. En raison des caractéristiques de transparence infrarouge, de faibles pertes intrinsèques et de faibles énergies de phonons, les verres

d'antimonite améliorés au Bismuth sont des matériaux très prometteurs. Il a également montré que les fibres dopées à l'erbium à base de Bi_2O_3 , présentent une performance très efficace de la technologie WDM.

Actuellement, la théorie de Judd-Ofelt (J-O) [17] s'est avérée être un outil efficace et largement utilisé pour analyser les spectres optiques des ions RE dans à différents endroits. Avec l'application de l'analyse de Judd-Ofelt, la structure du verre est liée aux propriétés spectrales et aux paramètres de Judd-Ofelt qui à leur tour révèlent de nombreuses informations sur la structure du verre étudiée ainsi que les caractéristiques de l'amplificateur optique.

Dans ce contexte, le présent travail est une contribution pour le développement et caractérisation des verres à base d'antimoine contenant de l'oxyde Bismuth (Bi_2O_3) dopés par des ions de terres rares (Er^{3+}), pour les applications lasers et amplificateurs optiques. Il est très utile pour des applications industrielles, scientifiques, médicales et militaires. Dans cette section, nous proposons un résumé des cinq chapitres qui composent cette thèse :

Le premier chapitre est consacré aux concepts généraux du verre et donne un aperçu de ces matériaux, de leurs propriétés, structures, classifications et utilisations dans les technologies de communication modernes afin d'acquérir une bonne compréhension du travail présenté.

Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales de synthèse, de caractérisation et de propriétés nécessaires à l'étude, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour déterminer les différentes propriétés (thermiques, mécaniques, et optique). Nous discutons également brièvement la théorie de Judd-Ofelt (J-O) utilisé afin de montrer les valeurs qui reflètent les informations nécessaires sur le composé étudié.

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

Dans le quatrième chapitre nous procéderons à l'étude des propriétés physiques et spectroscopiques de l'ion Er^{3+} dans la matrice $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-10\text{Li}_2\text{O}_3-(x)\text{Bi}_2\text{O}_3-0.25\text{Er}_2\text{O}_3$; (SWLi (x)Bi Er0.25). Le pourcentage de Bismuth est modifié à chaque fois afin de trouver la quantité appropriée pour obtenir la meilleure amélioration des propriétés physiques et optiques, notamment indice de réfraction, absorption UV-Vis, spectres d'émission dans l'infrarouge (au à $1.5 \mu\text{m}$), les durées de vie mesurée, les rendements quantiques. Avec les résultats de l'analyse menée par la théorie de Judd-Ofelt des verres

précédents dopés avec Er^{3+} , une étude détaillée est réalisée pour calculer les différents paramètres des propriétés radiométriques tels que, les probabilités d'émission spontanées (A_{rad}), les valeurs de la section efficace intégrée (Σ) et les taux de branchement (β).

Dans le cinquième et dernier chapitre; une étude détaillée de photoluminescence a été réalisée sur plusieurs coupelles afin de déterminer les paramètres de base : section efficace d'émission selon théorie de McMurber, section d'émission stimulée (σ_{emis}), efficacité quantique de largeur maximale à mi-hauteur (*FWHM*) et gain optique. Cette 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, La thèse est clôturée par une conclusion générale qui soulignera tous les résultats les plus marquants de ce travail.

Bibliographie de l'introduction générale

- [1] I. Gutzow, J. Schmelzer. The vitreous state, Springer, 1995.
- [2] P.H. Gaskell, Structure, glass formation and properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 192 (1995) 9-22.
- [3] A. E. Ersundu, M. Çelikbilek, M. Baazouzi, M. T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, Journal of Alloys and Compounds 615 (2014) 712-718.
- [4] M. Çelikbilek Ersundu, A. E. Ersundu, M. T. Soltani, M. Baazouzi, Ceram. Int. 43 (2017) 491-497.
- [5] P. Petkova, P. Vasilev, M. Mustafa, I. Parushev, M. T. Soltani, Spectrochim. Acta A 152 (2016) 475-479.
- [6] K.V. Krishnaiah, E. Soares de Lima Filho, Y. Ledemi, G. Nemova, Y. Messaddeq, R. Kashyap, Sci. Rep. 6 (2016) 21905
- [7] L. Baia, R. Stefan, J. Popp, S. Simon, W. Kiefer, J. Non-Cryst. Solids 324 (2003) 109-117
- [8] M. Reza Dousti, G. Y. Poirier, Optical Materials 45 (2015) 185-190.
- [9] S. Rada, R. Chelcea, M. Rada, A. Bot, N. Aldea, V. Rednic, E. Culea, Electrochimica Acta 109 (2013) 82-88.
- [10] 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.
- [11] B. Bhatia¹, V. parihar¹, S. Singh, A. S. Verma, American Journal of Condensed Matter Physics 3 (2013) 80-88.
- [12] H. Majda, Thèse de doctorat, Université Biskra, 2013.
- [13] V. Nazabal, S. Todoroki, S. Inoue, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, T. Cadinal, J. Non-Cryst. Solids 326 (2003) 359-363.
- [14] A. Miguel, R. Morea, M.A. Arriandiaga, M. Hernandez, F.J. Ferrer, C. Domingo, J.M. Fernandez-Navarro, J. Gonzalo, J. Fernandez, R. Balda, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 3959–3968.
- [15] H. Hayashi, N. Sugimoto, S. Tanabe, J. Optical Fiber Technology 12 (2006) 282-287.
- [16] S. Ohara, N. Sugimoto, K. Ochiai, H. Hayashi, Y. Fukasawa, T. Hirose, T. Nagashima, M.Reyes, J. Optical Fiber Technology 10, (2004), 283-295.
- [17] G. S. Ofelt, The Journal of Chemical Physics, 37 (1962) 511-520.

CHAPITRE I

Généralités sur les verres

1. Introduction

Bien que le verre soit connu depuis des millénaires, il a suscité un grand intérêt dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle. Le verre est un matériau recyclable qui a peu d'impact sur l'environnement, et les matières premières entrant dans sa composition sont abondantes, ce qui lui a ouvert de nombreux domaines d'utilisation[1]. En raison de sa résistance mécanique, de sa stabilité chimique et de ses diverses propriétés, il est évolutif et amélioré. Sa transparence, limitée à la lumière visible, s'étend également à l'ultraviolet et à l'infrarouge. En plus de nombreuses autres propriétés telles que la conductivité ionique, des luminescences. Ces caractéristiques en ont fait un matériau de choix pour de nombreuses applications récentes telles que les télécommunications optiques par fibres, et les lasers.

Nous nous intéressons aux verres synthétiques de composition à base d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et renforcés d'oxyde de Bismuth (Bi_2O_3), émergent comme une famille majeure des verres d'oxyde de métal lourd (HMOG). L'énergie des phonons des verres Sb_2O_3 proches de 600 cm^{-1} 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 [2,3].

A travers ce chapitre, nous présentons un aperçu de monographie des verres dont les éléments les plus importants sont la classification des verres, l'efficacité quantique des matériaux, les transitions optiques entre niveaux de terres rares, et leur spectroscopie. Pour l'étude spectroscopique des ions Er^{3+} incorporés dans nos matrices, nous présentons également la théorie de Judd-Ofelt.

II. L'évolution du verre à travers l'histoire

À l'époque préhistorique, les humains utilisaient le verre extrait de la lave .Il a été poli au besoin pour former des outils nécessaires dans la vie pratique tels que des couteaux, des haches et des flèches. Au cours du troisième millénaire Jusqu'au XII^e siècle avant J.-C., la production est restée limitée à ces deux régions. La Syrie a suivi et est devenue un centre majeur dès le IX^e siècle avant J. L'Empire romain était célèbre pour sa décoration et le développement des couleurs. L'industrie de la bijouterie et de la perle n'est apparue qu'à partir du III^e siècle av. Comme les plus anciennes pièces de verre datées produites par l'homme ont été découvertes en Egypte en 3000 av. A cette époque, ce n'était pas un matériau transparent, mais un verre opaque, dont la plupart étaient verts et bleus. Vers 1500 avant J.-C., les fours ont atteint des températures élevées, ce qui a donné un verre transparent utilisé notamment pour divers bijoux.

L'histoire de l'invention de la technologie du soufflage du verre remonte au premier siècle avant Jésus-Christ, par les Phéniciens. Depuis le XV^e siècle, la verrerie de Venise domine le marché grâce au verre cristallo. Il a fallu apprendre empiriquement à traiter les sables moins purs que l'on pouvait trouver localement, en les améliorant en augmentant les matériaux pour les composés les moins purs. Au 13^eème siècle, les verriers vénitiens de l'île de Murano ont proposé un verre plus transparent, plus résistant et plus brillant comme le verre dépoli. Le savoir-faire vénitien est répandu dans toute l'Europe. Ensuite, le verre "à la vénitienne" est créé. À la fin du 15^eème siècle, la région de Bohême en Allemagne fabriqua un nouveau verre plus épais et plus dur que le verre vénitien léger appelé cristal de Bohême. Au 17^eème siècle, en Angleterre, les verriers n'utilisaient plus le bois mais le charbon pour chauffer leurs fourneaux, ce qui améliorait la grande pureté et l'éclat sans précédent qu'est le cristal[4].

Au 17^eème et 18^eème siècle, la France a produit de très beaux objets utilitaires en verre, comme la verrerie. Et déjà au 17^eème siècle, les Allemands ont développé des verres à la chaux de potasse et de citron plus fines et plus durables. Les coupes en cristal, avec l'intention d'imiter l'éclat des cristaux, et contenant un pourcentage élevé de plomb, ont été inventées en Angleterre en 1676. Ce n'est qu'en 1781 que cette méthode a été redécouverte en France à la Cristallerie de Saint-Louis. Après cela, la révolution industrielle s'est étendue à l'industrie du verre et a développé des méthodes de laminage et de fusion en continu [5].

III. Le concept de solide amorphe

III.1. Les différents états de la matière

Dans la nature, la matière se trouve sous trois formes : gaz, liquide ou solide (voir la figure I.1) Il y a deux classes principales des solides, cristallin et amorphe. Ce qui les distingue les uns des autres est l'arrangement de leurs motifs constitutifs : ordonnée ou désordonnée, c'est-à-dire cristalline ou amorphe. Un solide cristallin est caractérisé par un réseau d'atomes qui répètent régulièrement le même schéma en coordination et en translation, c'est-à-dire respectivement sur de courtes et longues distances (figure I. 2-a). En revanche, le solide amorphe ne montre aucune périodicité sur de grandes distances tout en maintenant l'ordre sur de courtes distances (figure I. 2-b). La principale caractéristique structurelle du réseau de verre est l'absence d'ordre sur de longues distances. Bien que le verre ne soit pas cristallisé, il ne peut pas être distingué des autres matériaux amorphes. Les solides amorphes peuvent être divisés en deux grandes familles : les solides amorphes et les verres. Il est donc important d'établir la différence entre ces deux familles, pourtant très proches l'une de l'autre. Il est à noter que la distinction entre ces deux familles de solides amorphes reste encore aujourd'hui très sensible.

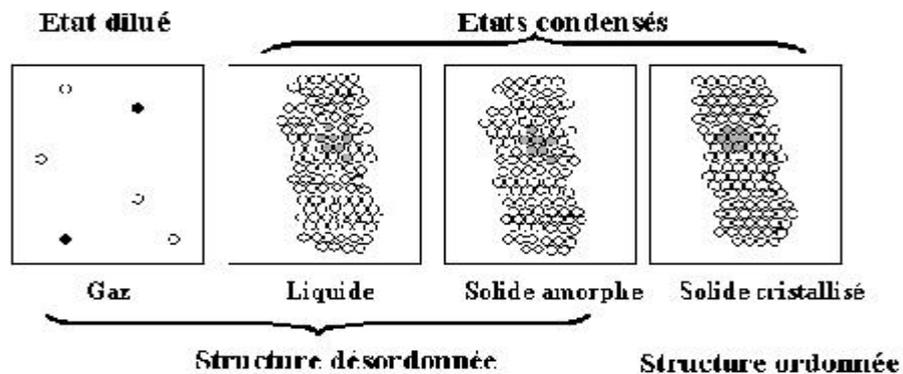


Figure I.1 : Les différents états de la matière

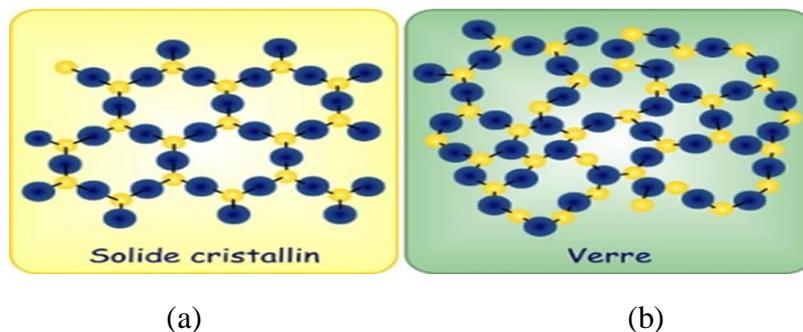


Figure I.2 : Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux

III.2 Définition du verre

Il existe de nombreuses définitions du verre, la plus précise du côté scientifique est : « une substance solide qui ne s'applique pas sur de longues distances ». L'agencement ne couvre pas plus de deux à trois fois les dimensions de l'entité vitreuse primaire. Cette définition a été confirmée expérimentalement par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique à transmission (MET), mais elle revêt un aspect aléatoire car elle dépend de la taille du motif sous-jacent [06]. D'un point de vue structural, les verres est un solide amorphe, on peut remarquer l'absence de raies discrètes de diffraction sur le spectre du verre (en fait les larges bosses visibles sont créées par des distributions de raies liées au désordre dans le solide). Cette dernière situation est évidemment très différente de celle rencontrée dans un solide périodique comme $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ dont le spectre de diffraction est particulièrement fourni en raies discrètes et fines (voir la figure I.3).

Il a également été défini sur la base du concept de réseau de verre comme suit : « Le verre est un groupe de tétraèdres qui partagent des sommets communs et manquent d'arrangement sur une longue distance. » Elle s'applique à certains oxydes [07]. La définition la plus courante est celle avancée par Jerzy Zarzycki en 1982 [08]: « le verre est un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse », et l'état physique correspondant est appelé l'état vitreux. Cette définition n'impose aucune restriction quant à la manière dont le matériau vitreux peut être obtenu

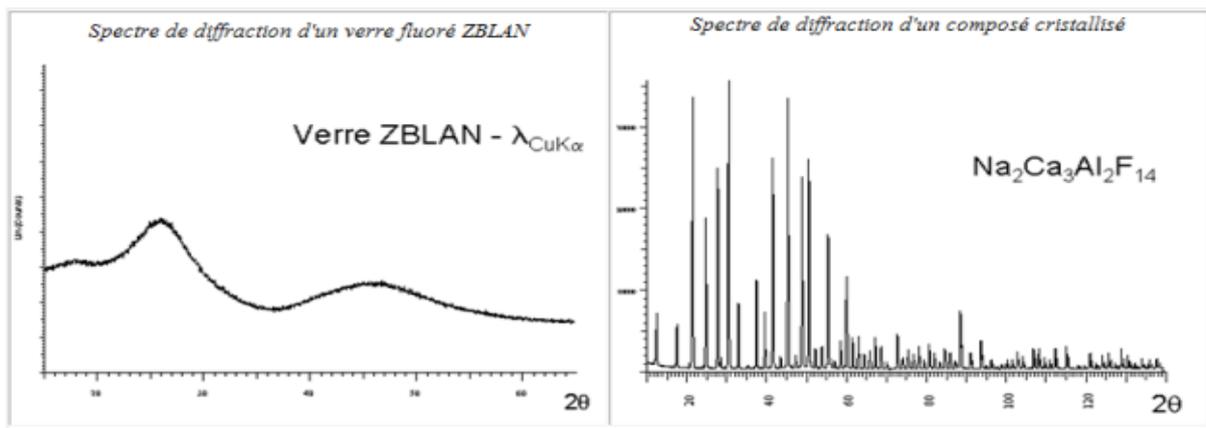


Figure I.3 : Spectre d'absorption par diffraction des rayons X du verre et d'un composé cristallisé.

III.3 La transition vitreuse

Selon P.W Anderson (Prix Nobel en 1977), la nature de la transition vitreuse est « le problème le plus fondamental et le plus intéressant de la physique des états condensés ». La transition vitreuse a également été décrite par Richet et Bottinga (1983). D'un point de vue scientifique, il n'est pas facile de déterminer la nature d'un verre. Comme il n'y a pas de distinction entre le verre et les matériaux amorphes. De plus, le verre est un solide non cristallin qui présente le phénomène de transition vitreuse. Plusieurs études ont été menées pour expliquer l'éligibilité à la formation du vitré. Ils peuvent être classés en deux catégories : certains sont basés sur des concepts structuraux, qui font appel à la distribution spatiale des atomes en plus de leur force de liaison et que nous aborderons plus loin à travers les théories structurales des oxydes de verre, d'autres critères basés sur des considérations cinétiques peuvent être dérivés de l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température [09]. Il est obtenu par congélation d'un liquide qui n'a pas cristallisé, et le terme verre est limité aux produits obtenus par une diminution rapide de la température du liquide (trempe d'un liquide). En fait, il existe plusieurs façons de produire du verre, mais la plus courante est le refroidissement rapide du liquide afin que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Une augmentation continue de la viscosité avec une température décroissante conduit à une congélation progressive du liquide jusqu'à sa solidification finale [10].

Le comportement thermique du verre peut être décrit par l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température (figure. I.4). En abaissant la température du liquide jusqu'à son point de fusion T_f , certaines grandeurs thermodynamiques comme l'enthalpie H diminue, volume V régulièrement (figure. I.4). Si la viscosité est trop élevée ou le refroidissement est trop rapide lorsqu'un liquide est refroidi en dessous de sa température de fusion, alors il n'y a pas de temps pour cristalliser et un liquide surfondu est obtenu. Alors aucune discontinuité d'enthalpie H n'est observée et sa pente à T_f reste inchangée. Il semble alors possible, si l'on suit la pente de la courbe (figure. I.4), d'obtenir un composé ayant une entropie plus faible que le composé cristallin correspondant ; Cette observation caractéristique de la formation du verre est appelée le paradoxe de Kausmann [11]. Au fur et à mesure que le refroidissement se poursuit, la viscosité du liquide augmente de façon exponentielle et le liquide surfondu devient presque solide, lorsqu'elle atteint 10^{13} poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et un changement de la pente d'enthalpie est observé et il devient

presque le même que l'inclinaison du composé cristallisé. La température à laquelle ce changement se produit est appelée température de transition vitreuse T_g , est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Pour une température inférieure à T_g , le matériau est un solide avec un désordre structural proche de celui d'un liquide : c'est du verre. La turbulence, et donc l'entropie, est plus élevée dans le verre que dans le cristal, et thermodynamiquement elle est l'état du verre est instable et l'état d'énergie minimale est l'état amorphe.

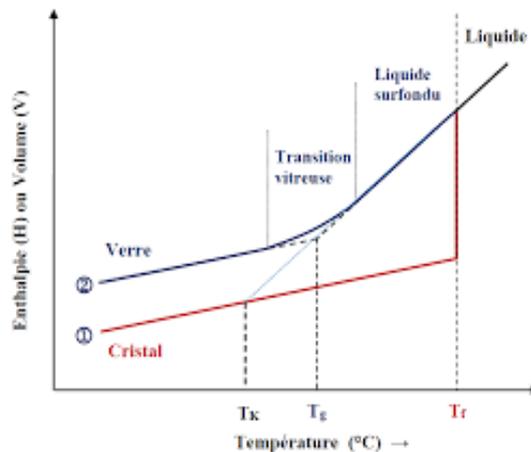
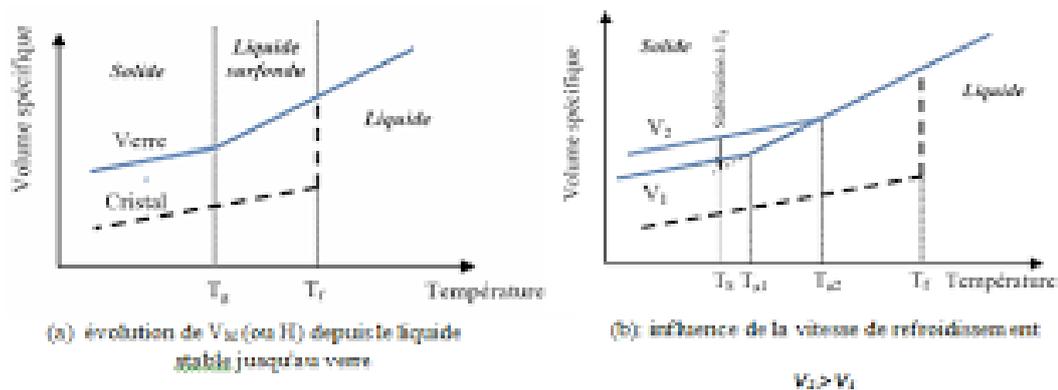


Figure I.4 Représentation schématique de l'évolution du volume spécifique avec la température pour un matériau cristallin (en rouge) et pour un verre (en noir) [8].

La température de transition vitreuse, T_g , est une propriété intrinsèque du verre, elle dépend d'une part de la nature du matériau et d'autre part des conditions de température et de pression. En particulier elle dépend de la vitesse de refroidissement utilisée lors de la trempe : plus le liquide est refroidi rapidement, plus la température T_g est élevée (figure I.4-b) . Il faut donc remplacer la grandeur T_g par la notion d'intervalle de transition vitreuse. Donc T_g n'est pas une caractéristique thermodynamique car elle varie en fonction de la cinétique de

solidification [12]. En pratique courante, la température de transition vitreuse T_g est déterminée par mesure de dilatation, analyse thermique (DSC ou ATD), ou mesure de conductivité. Comme pour notre étude, nous utilisons la méthode de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

III.4 Fabrication des verres

La fabrication du verre est un procédé très ancien, l'histoire de son utilisation remontant à après 2500 av. J.-C. [1]. Dans le passé, le savoir-faire de la fabrication du verre était rare et ne se développait pas, mais aujourd'hui, c'est devenu une industrie comme toute autre industrie développée. Les produits en verre sont des produits commerciaux qui sont utilisés à la maison comme contenants, isolants et fibres de renforcement, ainsi que pour les lentilles et les communications optiques. Bien que les matières premières utilisées puissent varier, le processus général de fabrication du verre reste le même.

Comme nous collectons des matières premières constituées de nature (sable et calcaire) et de produits chimiques industriels propres selon la qualité du verre à obtenir, en tenant compte de proportions prédéterminées pour obtenir la formation souhaitée. Ce mélange séché et hétérogène est amené, puis placé dans des fours dont la température est très élevée et étanche selon le point de fusion des matériaux utilisés, au travers desquels ces matériaux sont fusionnés et fondus. Hormis les corps volatils qui s'échappent lors de ce processus, tous les composants du mélange initial (y compris les impuretés indésirables) se dissolvent et forment un liquide homogène appelé verre fondu ou fonte qui a la propriété d'une transition vitreuse.

Il existe plusieurs types de produits manufacturés dont les plus connus sont : le verre plat tel que (verre à neige, verre à vitre), le verre creux (bouteilles, gobelets, ampoules, etc.), et la fibre de verre. On peut ajouter une autre catégorie qui regroupe des verres pour différentes applications (verres, tubes, tiges, billes...) car les principales manières de les former diffèrent selon le type de produit.

IV. Différentes familles des verres

IV. 1 Verre naturel

La présence du matériau à l'état vitreux est rare dans la nature, ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification se produit lorsque la lave en fusion atteint la surface de la terre et subit un refroidissement soudain au contact de l'air froid. Parmi les plus importants de ces verres on peut citer par exemple l'obsidienne et le Pechstein [13]. Le deuxième type est le verre industriel, qui est appliqué dans de nombreux domaines dont les

plus importants sont la médecine, la microchirurgie, les communications (fibres optiques), les applications des problèmes de défense, l'imagerie infrarouge, la thermométrie, etc. Cependant, elle est déficiente en matériaux porteurs, et l'optique IR connaît actuellement un développement important. Le verre industriel peut être divisé dans les catégories suivantes, selon les caractéristiques :

IV.2 Verre artificiel

IV.2.1 Verres d'halogénures

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que (fluorures, chlorures, bromures, iodures). Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [14]. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le chlore, le fluor, l'iode ou le bore. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes.

IV.2.2 Verres métalliques

Les premiers alliages métalliques amorphes ont été obtenus en couches minces, soit par condensation de vapeur, soit par électrodéposition, soit par dépôt chimique. Le premier verre métallique obtenu par refroidissement liquide en 1960 était un alliage d'or et de silicium[15]. Les premiers verres métalliques de forte épaisseur ont été synthétisés en 1990 à base de La-Mg-Zr [16]. Au cours de l'année 1995 il apparaît la première composition vitreuse basé sur le fer : Fe-Al-Ga-P-C-B [17]. Le verre minéral peut également être classé en deux types principaux :

Le premier type est Alliage métal-métalloïde : L'amorphisation de ce type d'alliage est d'autant plus facile que la composition de l'alliage est proche de l'eutectique (Par exemple : Fe₈₀B₂₀...). ($M_1M_2\dots$) 80 ($m_1 m_2\dots$) 20 Ou M_i est un métal de transition comme : Pt, Ni, Cr, Au, Pd, Mn, Fe et m_i est un métalloïde : P, C, B, Si, Ge.

Le deuxième type est un alliage métallique : nous avons Mg₆₅Cu₃₅, Au₅₅Cu₄₅, Sn₉₀Cu₁₀, Zr₇₂Co₂₈, Zr₅₀Cu₅₀, Ni₆₀Nb₄₀. Actuellement, on commence à fabriquer industriellement les verres métalliques, mais ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans. Cette dernière forme s'obtient en projetant un jet d'alliage fondu, et pour produire des volumes plus massifs, on envisage la possibilité de compactage de poudre par effet d'onde de choc. Nous avons également les verres métalliques Pd₄₀Cu₃₀Ni₃₀P₂₀ qui a été l'un des sujets de recherche

les plus importants en raison de ses bonnes propriétés mécaniques et parmi les caractéristiques les plus intéressantes est sa haute résistance à la corrosion par vitrification superficielle par laser, qui à son tour est utilisée comme revêtement les objets métalliques soumis à la corrosion externe due à l'absence des dislocations ou des joints des grains [18]. Ils sont également utilisés pour leurs propriétés magnétiques, puisqu'ils ont peu de pertes par hystérésis et une grande perméabilité, on peut trouver un exemple de ce type de verre métallique à base de fer dans les composants des transformateurs électriques et les systèmes de blindage.

IV.2.3 Verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont constitués par l'association des éléments du groupe VI (S, Se, Te) avec un ou plusieurs éléments des groupes IV (Ge, Si) ou V(Sb, As) ou avec des halogènes, sa découverte remonte au début des années 1950 [19]. Un grand nombre de systèmes vitreux à base d'éléments chalcogènes sont connus aujourd'hui, parmi lesquels nous pouvons citer : As-S, Ge-S, As-Se, Ge-Se, Ge-As-Se, Ge-PS, La-Ga-Ge-Se, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te, As-Ge-Se-Te, As-Se-Te. Ces matériaux se caractérisent par des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes [20]. Le domaine de vitrification des éléments chalcogènes est très étendu. Les verres chalcogénures sont pour la plus part opaques dans le domaine visible, et transparent dans l'infrarouge. Par excitation électronique la coupure se fait vers les longueurs d'onde inférieures, tandis que vers les longueurs d'onde supérieures elle se fait par vibrations atomiques. La coupure IR est supérieure à 10 μm . Au fur et à mesure que la masse atomique des éléments verriers augmente, elle est repoussée vers les grandes longueurs d'onde (12 μm pour les verres à base de soufre, 15 μm , pour ceux à base de sélénium, 20 μm ou plus pour certains verres tellures).

Ces matériaux semi-conducteurs ont des valeurs de réfraction élevées et de faibles énergies de phonons et leurs valeurs de gap électrique et optique se situent dans le domaine 1-3 eV et diminuent dans l'ordre S, Se, Te. Cela les qualifie de matériaux de choix pour l'optique associée à la fenêtre spectrale de l'atmosphère (8 - 12 μm) et pour le laser CO₂ dont la longueur d'onde d'émission est située à 10,6 μm . Les verres chalcogénures présentent des propriétés non linéaires très intéressantes et sont également sensibles à la lumière ce qui en fait un matériau privilégié pour les applications optiques. De plus, ils sont faciles à utiliser sous forme de couches minces, si bien qu'ils constituent des matériaux extrêmement attractifs pour la réalisation de microcomposants optiques travaillant dans l'infrarouge. La principale

motivation pour travailler avec des verres de chalcogénures est en lien avec leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge (IR) [21, 22].

IV.2.4 Verres d'oxydes

Le verre à oxyde est historiquement le plus ancien et le plus exploité industriellement. La plupart des verres sont constitués d'oxydes ou de mélanges d'oxydes tels que : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et As_2O_3 . Ils sont communément appelés verres conventionnels. Ces verres constituent la plus grande famille de verres industriels. Ils ont d'excellentes propriétés thermomécaniques et optiques et une bonne durabilité chimique.

IV.2.4.1 Verre de silice

Le verre de silice (SiO_2) qui est aussi appelé "quartz fondu" est un matériau transparent constitué de sable de silice (SiO_2) qui fond à très haute température (1750-2000°C), la silice occupe une place de choix parmi les fabricants de mono-composant, et représente au plus 9,5 % du tonnage de verre industriel. Il est constitué d'une structure à base de tétraèdre SiO_4 formant un réseau irrégulier ; Il a des propriétés exceptionnelles, en plus de l'effet thermique, une excellente résistance aux agents chimiques (à l'exception de l'acide fluorhydrique et des alcalis)[23]. Ce matériau a une excellente transparence dans la gamme ultraviolette. Par conséquent, il est largement utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. Par contre, dans l'infrarouge, il absorbe quelques bandes puis devient complètement opaque à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ m. Le verre de silice a également une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de 10^{-7} (K^{-1}) ce qui lui confère une très bonne résistance aux chocs thermiques. Grâce aux qualités optiques exceptionnelles de la silice, elle est capable de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'ondes ou de composants de base de fibres optiques pour les communications et est également utilisée dans de nombreuses installations chimiques : coupelles, tubes et creusets, etc.

IV.2.4.2 Verre de borate

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique B_2O_3 qu'il est passé systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. Sa structure est à base d'unités triangulaires BO_3 . Mais à cause de sa mauvaise tenue à l'eau, il entre dans des compositions vitreuses avec d'autres éléments. C'est le cas également de l'anhydride phosphorique P_2O_5 qui de par son caractère hautement hygroscopique, est souvent associé à d'autres oxydes pour

former un verre stable chimiquement. Sa structure vitreuse est à base de tétraèdres distordus PO_4 dont l'une des quatre liaisons est double ($\text{P}=\text{O}$). Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreux verres industriels. Les boro-aluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ appelés verres « Cabal » sans ions alcalins, ils possèdent une résistivité élevée et trouvent une application en électrotechnique. Possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique et sont rendus moins sensibles à la corrosion. La famille de borosilicate du système $80\text{SiO}_2\text{-15B}_2\text{O}_3\text{-5Na}_2\text{O}$ est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur bonne résistance chimique et leur faible coefficient de dilatation thermique.

IV.2.4.3 Verre de sodocalcique

Verre sodocalcique c'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70% mol de SiO_2 , 20% mol de Na_2O et de 10 (% mol) de CaO par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux). Ces oxydes améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. C'est le cas du verre commercial silico-sodo- calcique ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O CaO}$) qui constitue le verre à vitre. Na_2O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. L'oxyde de calcium CaO améliore la résistance chimique des verres ce qui lui confère une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé.

IV.2.4.4 Verre de germanium

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre structurel isomorphe. La structure vitreuse se fige en donnant une structure qui ressemble beaucoup à celle du verre de silice, qui est à base de tétraèdre (GeO_4) et chaque tétraèdre est relié à quatre autres tétraèdres. La distance interatomique Ge-O est de 0,174 nm et l'angle GeO-Ge moyen est de 133° [24]. Ce verre solide a une structure beaucoup plus solide que celle du verre B_2O_3 , mais moins solide que celle du verre de silice, car la liaison Ge-O est plus faible. Cependant, il est rarement utilisé dans les formulations de verre en raison de son prix extrêmement élevé, de son faible indice de réfraction et de sa faible résistance aux agents corrosifs. Cependant son importance est

surtout d'ordre fondamental lorsqu'on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optiques pour la télécommunication à longue distance [25].

IV.2.4.5 Verre de phosphate

Les verres phosphatés se distinguent des silicates par leur bas point de fusion, leur haute transparence aux UV, leur faible transparence aux infrarouges et les inconvénients d'une faible résistance chimique. Les coupelles en phosphate sont très efficaces surtout lorsqu'elles sont dopées avec des ions de terres rares tels que Er^{3+} . Grâce à leurs résultats de laboratoire, ils prouvent qu'ils sont d'excellents candidats pour les applications d'amplificateurs compacts [26]. Une série de verres phosphatés tels que le verre au phosphate de bore trouvé dans les principales applications (étanchéité, revêtement) ainsi que le verre phospho-silico développé pour la technologie photoconductrice a été développé.

V. Verre d'oxydes lourds

Verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Metal Oxide Glasses) sont attractifs de par leurs propriétés optiques spécifiques [27]. Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes : PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 , TeO_3 . Ils ont été étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires, leur transmission en infrarouge et leur large bande d'amplification optique. Les verres antimoniates [28] et bismuthates [29], les vanado-tungstates [30]. Les verres de tellure sont le fruit de l'association du TeO_2 avec des oxydes alcalins, alcalino-terreux ou l'oxyde de plomb [31].

V.1. Théories structurales des verres d'oxydes

En raison de la grande variété des matériaux qui composent le verre, et afin de connaître sa composition, plusieurs approches expérimentales ont été proposées qui s'appuient sur une approche structurale sur des considérations cristallographiques ou sur la nature des liaisons.

V.1.1 Critère de GOLDSMITH

A partir de ses études sur les cristaux, Goldschmidt a tenté en 1926 [33] de prévoir l'existence aux oxydes simples de formule générale $A_m\text{O}_n$ et stipule que le rapport du rayon cationique sur le rayon anionique doit être compris entre 0,2 et 0,4 [31]. Cette condition est satisfaite pour les oxydes SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 et GeO_2 ; et par suite pour BeF_2 . Nous avons présenté dans ce tableau (I.1). La valeur de ce rapport pour quelques oxydes. Pour les valeurs

Rg inférieures 0.30, on obtient facilement des verres. BeO, difficile, est cependant une exception. On voit donc que ce critère est insuffisant.

Tableau I.1 : Critère de Goldschmidt [32].

Oxyde	r_c/r_a	Vitrification
MgO	0.53	difficile
TiO ₂	0.45	difficile
Al ₂ O ₃	0.39	difficile
GeO ₂	0.30	aisée
SiO ₂	0.19	aisée
P ₂ O ₅	0.13	aisée
BeO	0.12	difficile
B ₂ O ₃	0.09	aisée

V.1.2 Règles de Zachariasen

A travers des travaux et des expérimentations pour différents cas je me rends compte que le critère de Goldschmidt est insuffisant : comme, l'oxyde BeO[34], qui satisfait à la norme, est impossible à vitrifier. Six ans plus tard, en 1932, Zachariasen [35] développent la théorie de Goldschmidt qui propose de son côté de nouvelles règles basées sur l'observation des oxydes cristallins conduisant à des verres. La raison de leurs propriétés mécaniques voisines, postule que la structure du verre est proche de l'entraîneur d'un cristal d'oxyde. En précisant que le matériau oxygène trouvé par l'oxygène présent dans les cristaux d'oxyde serait également présent dans les verres, Zachariasen a formé le concept d'une structure aléatoire en réseau continu du verre, l'ordre de la structure périodique étant empêché par des orientations aléatoires comme montré dans la figure. (1.5).

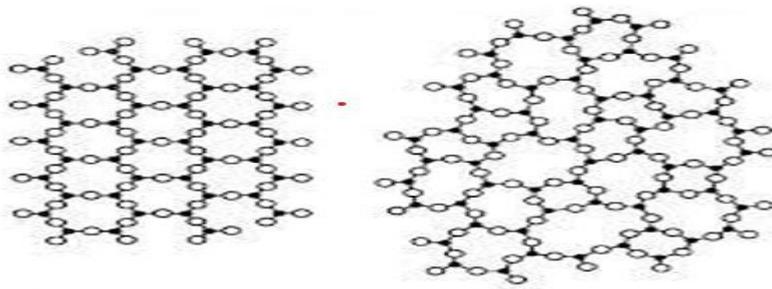


Figure I.5 : Représentation bidimensionnelle (a) la structure d'un composé hypothétique cristallin A₂O₃ et (b) de la forme vitreuse de ce composé selon Zachariasen. (1932) [13].

Pour le verre d'oxyde M_xO_y , il est formé en respectant les quatre règles de vitrage suivantes proposées par Zachariasen :

1. Le nombre d'atomes d'oxygène entourant le cation (A) doit être aussi petit que (3 ou 4), formant un polyèdre.
2. L'atome d'oxygène doit échanger au maximum deux liaisons avec le cation (A).
3. Un polyèdre peut avoir des sommets communs 'mais il ne peut pas partager d'arêtes ou de faces.
4. Un réseau tridimensionnel doit être formé pour qu'au moins trois sommets polyédriques soient connectés aux groupes polyédriques du voisinage le plus proche.

V.1.3 Classements principales de Zachariasen

En 1978, Cooper [36] a montré qu'avec ces bases, les oxydes de la forme AO et A_2O ne peuvent pas former de verre. Elle est valable pour les oxydes de A_2O_3 ce qui montre que l'oxygène forme un triangle autour de l'atome A en plus des oxydes de forme AO_2 et A_2O_5 si l'oxygène forme un tétraèdre. Ainsi, il semble à Cooper que seules les deux premières règles (la règle 1 et 2 de Zachariasen) sont nécessaires, car par exemple, si un polyèdre est un tétraèdre, il peut partager deux sommets opposés et une arête avec ses voisins. Zachariasen a proposé de classer les oxydes en trois classes principales :

- Les formateurs de réseau:

Ce sont des composés à caractère covalent en général, eux seuls donnent facilement du verre. Tels que les oxydes ou sulfures de silicium, de bore, de phosphore ou de germanium (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , V_2O_5).

- . Les modificateurs de réseau:

Sont des composés qui ont un caractère ionique particulier, et peuvent désigner notamment des métaux alcalins, alcalino-terreux, ou des oxydes ou sulfures de métaux de transition. Ils se caractérisent par leur incapacité à former une grille vitreuse par eux-mêmes mais par leur interaction avec les formateurs et s'intégrant dans leur grille en la modifiant de façon caractéristique.

- Les oxydes intermédiaires:

Les plus populaires sont : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , ZnO , MoO_3 , WO_3 . En formant le verre, ils agissent soit comme modulateurs de réseau en présence de compensateurs de charge, soit comme modificateurs en l'absence de compensateurs de charge, rompant les liaisons de pontage pour former leurs propres polyèdres.

Plusieurs critères ont également été proposés ; Ainsi de Smical qui liait toute la vitrification à la présence de liaisons mixtes entre le cation et l'oxygène [37] (ions covalents). Pour Stanworth, il a été suggéré que la vitrification est liée à son numéro de coordination [38] et, finalement, à Sun, elle était liée à la force de liaison [39].

V.2. Les verres d'antimoine comme matrice hôte

En 1932 Zachariassen s'est intéressé à l'examen des propriétés de coordination du cation Sb^{3+} dans l'oxyde cristallin, que Sb_2O_3 est susceptible d'être un composant majeur de la forme vitreuse. De nombreux chercheurs ont supervisé plusieurs procédés de formation de verre mono-composant à partir de Sb_2O_3 [40, 41]. Cependant, ces efforts récents n'ont tous pas permis d'apporter la preuve de ce type de verre, et d'autre part, plusieurs méthodes sont venues préparer le verre en présence de contaminants lors de la fusion comme identifié par plusieurs auteurs [42, 43] mais d'autres ont fourni une petite quantité de B_2O_3 [44] pour stabiliser le matériau. En 1939, Kordes [45] a pu obtenir des fragments de verre de Sb_2O_3 en utilisant une trempe excessive dans un bain rapidement incorporé. Les systèmes Sb_2O_3 - Cs_2O et Sb_2O_3 - Tl_2O_3 sont un verre d'intérêt important dans le domaine infrarouge [46]. Les rapports du verre d'oxyde d'antimoine halogéné ont été découverts par Dubois [43] en 1984. Par ses propriétés physiques supérieures, le verre Sb_2O_3 - PbCl_2 représente cette famille de verre d'oxyde d'antimoine halogéné. Ahmed et Holland ont développé le verre Sb_2O_3 - PbCl_2 - ZnCl_2 [47]. M. Glémot [48] présente les verres Sb_2O_3 - PbCl_2 - NaCl_2 et Sb_2O_3 - PbCl_2 - MCl_2 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}, \text{BiO}$) et M. Legouera [49] présente les verres Sb_2O_3 - ZnBr_2 , Sb_2O_3 - ZnBr_2 - MoO_3 et Sb_2O_3 - ZnBr_2 - WO_3 . Le verre Sb_2O_3 - ZnCl_2 oxygéné-chloré a été fabriqué par F. Rahal. Récemment, le chercheur M.T Soltani a présenté un nouveau verre à base d'oxyde d'antimoine avec l'ajout d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux tels que (ZnO , CdO , WO_3 , PbO , MoO_3). D'autres systèmes alcalins tels que Sb_2O_3 - V_2O_5 - K_2O ont également été explorés pour l'optique infrarouge et présentent une bonne stabilité thermique. En raison de sa bonne homogénéité avec les terres rares, des recherches ont été menées sur le dopage des verres d'antimoine pour

leur potentiel d'utilisation exceptionnelle des verres d'antimoine dans les loupes optiques [30,31].

V.2.1 Structure d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3

Les verres d'oxyde d'antimoine ont une faible énergie de phonon d'environ 600 cm^{-1} en raison des faibles vibrations d'étirement de la bande Sb-O-Sb et des indices de réfraction élevés [52], et ils ont également une large transmission infrarouge. Ils ont des applications potentielles dans les dispositifs optiques non linéaires tels que les limiteurs de puissance et les amplificateurs optiques à large bande [53].

Dans la nature, il existe de nombreuses formes d'oxyde d'antimoine, dont les plus importantes sont : le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 , le tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4 et le pentoxyde Sb_2O_5 . Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 se présente sous la forme d'une poudre blanche inodore. Il existe également sous deux états cristallins : la forme cubique arquée ou rhombique, connue respectivement sous le nom de cinarmontite (figure I.6-a) et de valentinite (figure I.6-b). L'oxyde d'antimoine a été prédit comme un verre antérieur selon Zakariassen [54]. Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), un composant important du groupe V-VI, a été largement utilisé comme retardateurs de flamme, catalyseurs et récupérateurs de charges fonctionnelles [55], avec des propriétés uniques pour l'optique et l'optoélectronique, de bonnes propriétés et capacités magnétiques. Il améliore la dissolution des oxydes de terres rares dans le verre, et l'importance de (Sb_2O_3) est due à sa bande passante interdite et à son écart indirect par exemple = 3,3 eV.

Un autre avantage est surtout qu'il permet de dissoudre les oxydes de terres rares dans le verre [56, 57, 58]. De plus, le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 est en fait un oxyde très stable, insoluble dans l'eau, dans les acides nitrique et sulfurique [59]. Tandis que Sb_2O_4 peut être mono (inflammation clinique) ou moins spécifique (cervicite). Le tétroxyde d'antimoine est un mélange de composés stœchiométriques contenant les ions : Sb^{3+} et Sb^{5+} dans leur réseau cristallin (figure I.6-a) [58]. La variété cubique cristallise sous la forme octaédrique comme dans le cas de l'arsenic, et le réseau est similaire à celui du diamant où les groupes Sb_4O_6 occupent les positions habituelles des atomes de carbone [60]. La variété rhombique a une structure en chaîne constituée alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine. Ces deux structures sont fournies dans la figure (I.6) : [61]. La température de

transition solide et solide de la forme cubique (la sénarmontite est la forme la plus stable à basse température) a fait l'objet de plusieurs auteurs. Jones et al [62].

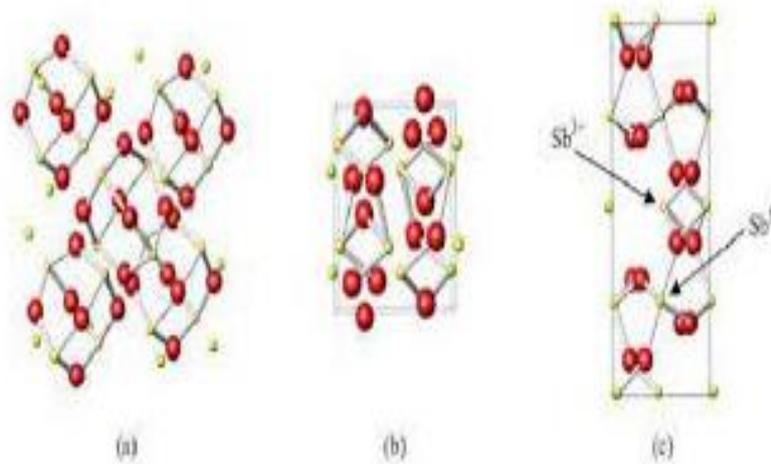


Figure I.6 : Schématisation des structures :(a) Sb_2O_3 sénarmontite (b) Sb_2O_3 valentinite et (c) α Sb_2O_4 cervantite[61].

Le tableau I.2 : quelques propriétés structurales des variétés d'oxyde d'antimoine. [63].

Type d'oxyde	Groupe spatial	Masse molaire	densité (g/cm ³)	T _f (°C)	T _e (°C)	Propriétés de la forme cristalline et index de réfraction
α - Sb_2O_4 Cervantite	Pna2	307.5	6.64	-	-	Poudre blanche, $n_\alpha=2,00$ $n_\gamma=2,1$
α - Sb_2O_3 Sénarmontite	Fd3m	291.5	5.58	656	1550	Poudre blanche, $n=2,087$
β - Sb_2O_3 Valentinite	Pccn	291.5	5.7	656	1550	Coloré ; $n_\alpha=2,18$, $n_\beta=2,35$, $n_\gamma=2,35$.

V.2.2 L'oxyde de Bismuth Bi_2O_3

L'oxyde de Bismuth (III) est un composé inorganique constitué de Bismuth et d'oxygène de formule Bi_2O_3 . Il est également considéré comme l'un des complexes industriels les plus importants. On le trouve naturellement sous forme de minerai de Bismuth, mais il est généralement obtenu comme sous-produit de la fonte du cuivre et du minerai de plomb. L'oxyde de Bismuth (III) est utilisé pour produire des feux d'artifice et dans de nombreuses industries technologiques importantes. Les structures prises par l'oxyde de Bismuth (III) sont très différentes de celles de l'oxyde d'arsenic (III) As_2O_3 et de l'oxyde d'antimoine (III) Sb_2O_3 . Les diagrammes de rayons X obtenus pour les poudres Bi_2O_3 montrent des raies très fines

indiquant une bonne cristallinité. L'analyse par diffraction des rayons X, montre l'existence d'une phase unique : α - Bi_2O_3 (JCPDS 00-027-0053). C'est la phase la plus stable de l'oxyde de Bismuth à température ambiante. Elle cristallise dans le groupe d'espace P_{21}/c du réseau monoclinique avec les paramètres de maille : $a=5,849\text{\AA}$, $b=8,169\text{\AA}$, $c=7,512\text{\AA}$ et $\beta=112,98^\circ$ [64]. Les spectres infrarouges représentés sur la figure 2 pour deux échantillons montrent l'existence de 5 bandes qui caractérisent la phase monoclinique de l'oxyde de Bismuth. La région $420\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux modes de vibration d'élongation de la liaison Bi-O [65] et une autre bande autour de 543 cm^{-1} due au mode de vibration de déformation angulaire du groupe O-Bi-O.

L'oxyde de Bismuth(III) a plusieurs formes cristallines. À température ambiante, sa phase α - Bi_2O_3 a une structure cristalline monoclinique qui contient trois phases à haute température, une phase tétragonale et une phase cubique. La phase à température ambiante α - Bi_2O_3 a une structure complexe avec des couches d'atomes d'oxygène et des couches d'atomes de Bismuth intercalées entre elles. Par conséquent, les atomes de Bismuth existent dans deux environnements différents qui peuvent être décrits dans le format 5 ou 6 [66] β - Bi_2O_3 a la même structure que la fluorite 2. γ - Bi_2O_3 a la même structure que $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, car il occupe une partie des atomes de Bismuth à l'emplacement des atomes de Si, et il peut être écrit comme $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{0,8}\text{O}_{19,2}$ [4]. δ - Bi_2O_3 a une structure du même type que la fluorite, où deux des huit sites occupés par l'oxygène sont vacants ici [67] ε -BiO a une structure similaire à celle des phases α et α , mais parce que la structure est complète commandé, c'est un isolant ionique. Il peut être préparé par hydrothermie et converti en phase alpha à $400\text{ }^\circ\text{C}$ [68]. La phase α monoclinique passe à la phase cubique lorsqu'elle est chauffée à $729\text{ }^\circ\text{C}$ et reste ensuite sous cette forme jusqu'à ce qu'elle atteigne le point de fusion à $834\text{ }^\circ\text{C}$. Le comportement lors du refroidissement en phase δ est plus complexe, avec la formation de deux phases intermédiaires instables : la phase quaternaire ou la phase cubique centrale comme le montre la figure (I.7). La phase peut exister à température ambiante, mais si on continue à refroidir Trop lent pour la scène. La phase α se forme toujours lorsque la phase est refroidie. Bien qu'il soit formé par chauffage, il revient à la phase α lorsque la température descend en dessous de $727\text{ }^\circ\text{C}$. Le δ - Bi_2O_3 peut se former directement par électrodéposition et reste stable à température ambiante.

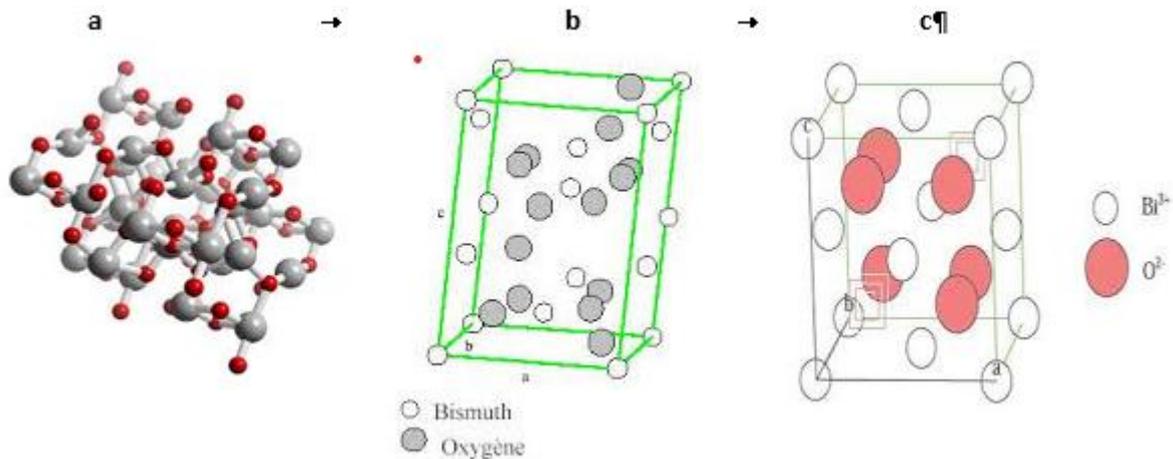


Figure I.7 : Schématisation des structures : (a) la phase tétragonale β - Bi_2O_3 (b) phase monoclinique α - Bi_2O_3 et (c) phase cubique γ - Bi_2O_3 .

Les étapes d'évolution de la structure du Bismuth en fonction de la température sont représentées sur la figure. (I.8).

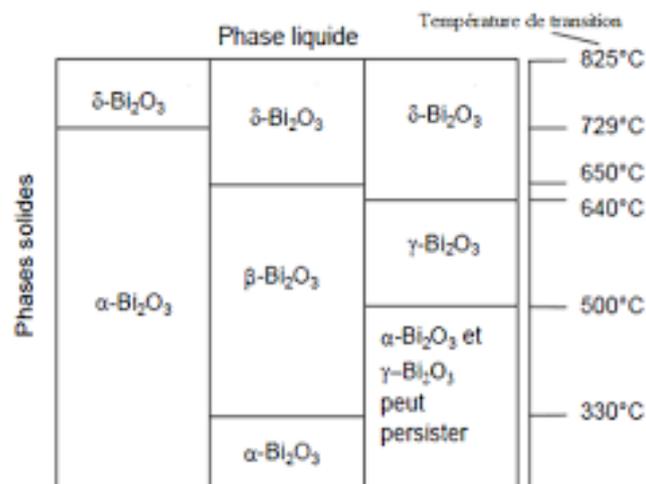


Figure I.8 : Différentes phases de Bi_2O_3 en termes de changement de température

V.2.3 Le trioxyde de tungstène WO_3

Le trioxyde de tungstène, ou oxyde de tungstène(VI), est un composé chimique de formule WO_3 . Il s'agit d'un solide cristallisé présentant une intense coloration jaune-vert à température ambiante, virant à l'orange par chauffage. Il est insoluble dans l'eau et les acides, mais peut réagir avec l'eau pour former de l'acide tungstique H_2WO_4 , qui est en réalité son monohydrate $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. C'est d'ailleurs sous forme d'hydrates qu'on le rencontre dans la nature, à travers des minéraux rares tels que la tungstite (en) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monohydrate) et la meymacite $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrate). Avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, il forme des sels appelés tungstates. L'oxyde de tungstène (WO_3) est caractérisé par une structure

cristalline de type cubique légèrement déformée ReO_3 [69-70]. Les cations W^{6+} sont présents dans l'environnement octaédrique WO_6 [152]. Il existe également plusieurs types de trioxyde de tungstène cristallin WO_3 . Dans tous les cas, la structure est constituée d'un assemblage tridimensionnel d'octaèdres WO_6 reliés entre eux par des sommets [71]. Par conséquent, chaque atome d'oxygène appartient à deux des octaèdres de formule suivante WO_6 et représentés sur la figure (I.9).

WO_3 est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite de 2,7 eV [72] a pris de l'importance dans le secteur industriel, est actuellement utilisé comme matériau de base pour les capteurs chimiques. Parmi les photo-catalyseurs déclarés sensibles à la lumière visible, figure sa résistance à la corrosion [73, 74]. En effet, le trioxyde de tungstène WO_3 , isolé à température ambiante, peut présenter un écart par rapport à la composition chimique normale [75]. C'est un phénomène très intéressant pour l'étude électrique [76].

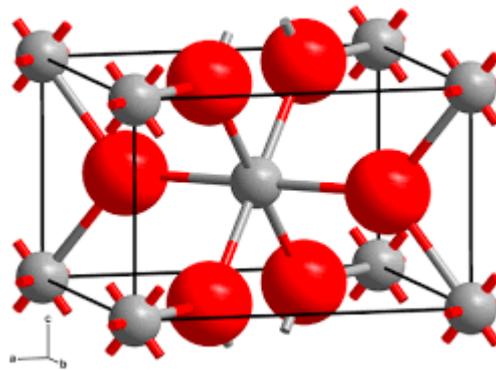


Figure I.9 : Structure cristalline de l'oxyde de tungstène WO_3

Le trioxyde de tungstène est un intermédiaire dans la production de tungstène à partir de ses minerais après traitement par des bases et avant d'être réduit en tungstène métallique par le carbone ou l'hydrogène [77] :

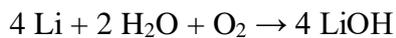
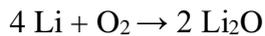


Le trioxyde de tungstène est couramment utilisé pour produire du tungstène pour les revêtements lumineux des écrans à rayons X et pour protéger les textiles et les détecteurs de gaz [78]. Il est également utilisé comme pigment dans les céramiques et les peintures en

raison de sa forte couleur jaune. Le trioxyde de tungstène WO_3 se caractérise par une distorsion plus ou moins importante que l'octaèdre WO_6 et donc par une symétrie assez élevée. Cette symétrie dépend principalement de la température. En fait, WO_3 subit de nombreux changements de phase en fonction de la température. Will a signalé pour la première fois dans la littérature en 1944 [79] la possibilité d'obtenir du verre stable contenant de l'oxyde de tungstène. En outre, les composés à base de tungstène dopés ou renforcés avec d'autres oxydes métalliques, tels que SiO_2 , Sb_2O_3 , ZnO , CeO_2 , CuO , TiO_2 , se sont avérés avoir d'excellentes propriétés [80].

V .2.4 L'oxyde de lithium Li_2O

L'oxyde de lithium est un composé chimique de formule Li_2O . Alors que les verres conductrices lithium-ion sont les plus étudiées à ce jour. Il se forme en petites quantités d'hydroxyde de lithium $LiOH$ lorsque le lithium métal brûle dans l'air et se combine avec l'oxygène et l'eau dans l'atmosphère :



A l'état solide, l'oxyde de lithium a une structure cristalline de type anti-fluor, c'est-à-dire une structure similaire à celle du fluorure de calcium CaF_2 mais où les cations et les anions jouent le rôle opposé. A l'état gazeux de la Terre, la molécule Li_2O est linéaire, contrairement aux résultats prédits par la théorie VSEPR (selon laquelle la molécule Li_2O devrait avoir la même forme que la molécule H_2O), ce qui correspond à la géométrie régie par les liaisons ioniques comme indiqué sur la figure (I.10).

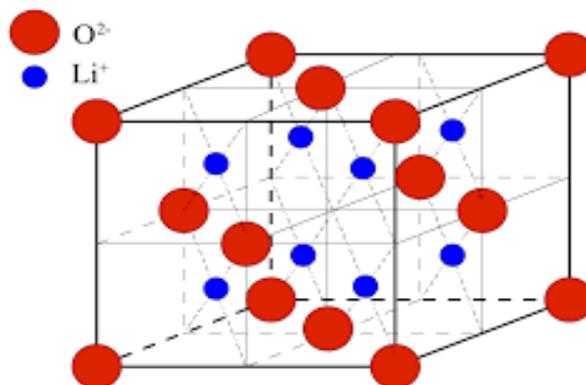


Figure I.10 : Structure cristalline de l'oxyde de lithium Li_2O

Li_2O résulte de la décomposition thermique du peroxyde de lithium Li_2O et attaque la silice à haute température. Le nombre de morceaux de réseau augmente avec la teneur en Na_2O , et une diminution de la viscosité se produit pour une température donnée, tandis que l'introduction d'oxydes alcalins entraîne une augmentation de la dilatation thermique due à une augmentation de l'asymétrie des vibrations tétraédriques. Comme le coefficient de dilatation augmente avec l'augmentation de la teneur alcaline, et pour la teneur alcaline fixe, il augmente dans le sens Li-Na-K. Quant à la densité du verre de silicate alcalin est supérieure à celle du verre de silice pure. En fait, le verre de silice pur a beaucoup d'espaces vides. Ceux-ci sont partiellement remplis de cations alcalins dans un verre de silicate alcalin. Le réseau de silice subit soit une contraction (Li), soit une expansion (Na et surtout K). Pour des teneurs alcalines inférieures, la densité augmente dans la direction de Li-Na-K. Lorsque la teneur en oxyde alcalin augmente, l'indice de réfraction augmente, ce qui fait partie des propriétés importantes des amplificateurs optiques.

VI. Application du verre pour l'amplification optique

VI.1 Historique

L'amplification étant une fonction essentielle de la transmission, elle a conduit les chercheurs à consacrer d'importants efforts de recherche au développement d'amplificateurs optiques et à l'élargissement de leur utilisation. L'amplificateur à semi-conducteur, qui a fait l'objet de nombreux travaux depuis le début des années 1970, n'a pas connu beaucoup d'évolution en tant qu'amplificateur introduit dans le système de transmission, à l'exception de quelques améliorations dans la fenêtre de $1,3 \mu\text{m}$, où il n'y a pas de fibres dopées. Amplificateurs disponibles dans l'industrie. D'autre part, ses propriétés offrent un large champ d'utilisation pour tout ce qui concerne le traitement du signal optique de multiplexage, démultiplexage, régénération, conversion de longueur d'onde, etc., et la réalisation de ces fonctions par modulation de gain croisé, modulation de phase croisée. L'amplificateur à fibre, découvert à la fin des années 1980, a contribué à l'innovation industrielle et est aujourd'hui un élément clé de tous les futurs réseaux de communication optique. Outre sa fiabilité, ses qualités dépendent de deux propriétés principales : d'une part, sa linéarité, et d'autre part, son faible bruit. La bande passante élevée des amplificateurs à fibre, estimée à plus de 30 nm, permet de visualiser l'amplification simultanée de plusieurs longueurs d'onde côte à côte dans le spectre, pour réaliser un multiplexage. Ainsi est né le concept de multiplexage par répartition en longueur d'onde (W.D.M.), qui a été développé plus tard. Ensuite, lorsqu'il est

utilisé devant le récepteur, l'amplificateur à fibre améliore considérablement la sensibilité du récepteur, en contournant la limite imposée par le bruit thermique. C'est cette caractéristique qui a suscité beaucoup d'intérêt pour les recherches sur la réception cohérente.

VI.2 Principe de l'amplificateur optique à fibre

Les amplificateurs à fibre disponibles dans le commerce fonctionnent dans la fenêtre de transmission à une longueur d'onde de 1550 nm. Il se compose principalement d'une fibre de quelques mètres de longueur, dopée avec des ions appropriés et reliée aux fibres de ligne, d'une pompe le plus souvent avec un laser à semi-conducteur et d'un dispositif de couplage de la lumière de la pompe aux fibres dopées. Il est d'usage d'ajouter deux diélectriques - un à l'entrée et un à la sortie - qui ne laissent passer la lumière que dans un seul sens, afin d'éviter toutes les réflexions qui peuvent créer un vide et faire se transformer l'appareil en laser, comme le montre figure (I.11).

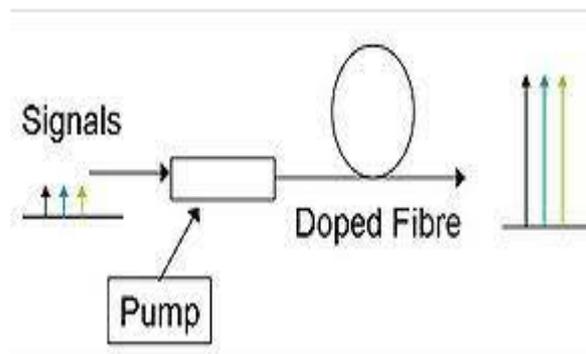


Figure I.11 : Schéma de principe de l'amplificateur optique.

VI.3 Amplificateur optique à fibre

L'amplificateur à fibre optique amplifie la lumière par un mécanisme d'émission stimulée lié aux éléments dopants de la fibre, le dispositif utilisé est représenté sur la figure (I.12), dont les plus importants et les plus utilisés dans la technologie moderne sont les ions erbium. Ce mécanisme d'émission stimulée peut être décrit comme suit : Si un photon incident interagit avec un ion, l'effet de résonance se traduit par la descente de l'ion à son état fondamental avec l'émission d'un photon identique à l'état précédent, qui s'ajoute à celui de l'état précédent ; photon signal et ainsi l'amplifier. Le spectre de gain dépend fortement de la conception de l'amplificateur, c'est-à-dire de la longueur de la fibre dopée et du point de fonctionnement de la pompe et de l'intensité du signal. Ainsi, pour une utilisation dans un

système de multiplexage en longueur d'onde, l'amplificateur a un point de fonctionnement idéal : celui dont le gain est une constante en fonction de la longueur d'onde.

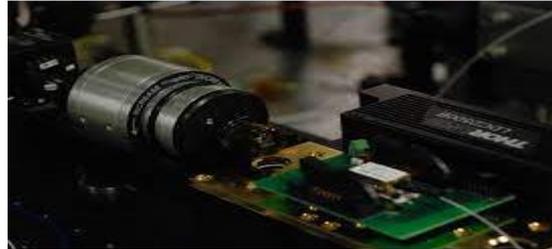


Figure I.12 : Schéma l'amplificateur à fibre optique.

VI.4 Bruit dans les amplificateurs à fibre dopée

Les amplificateurs à fibre dopée sont soumis au bruit de la décomposition spontanée des ions. Cette excitation produit des photons dans des directions aléatoires, mais seule la direction directe est impliquée dans le bruit final observé en sortie de fibre comme le montre Figure (I. 13). Une désexcitation dans d'autres directions, notamment dans le sens opposé à la propagation normale du signal, est également indésirable, car elle nuit au rendement de l'amplificateur par des ions non excités qui ne peuvent plus participer à l'amplification du signal. Afin d'éviter un bruit d'amplification excessif, nous travaillons avec un gain modéré.

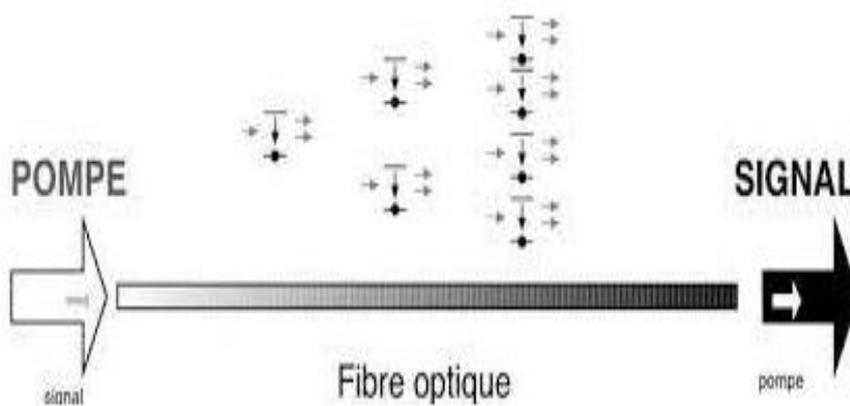


Figure I. 13 : Illustration des Bruit dans les amplificateurs à fibre dopée

VI.5 Amplificateur à fibre dopée à l'erbium

Les amplificateurs à fibre imprégnée d'erbium (EDFA) sont les plus couramment utilisés. Où les longueurs d'onde de travail sont divisées en deux fenêtres. La bande conventionnelle (d'où la bande C) est comprise entre 1525 nm et 1565 nm et la bande longue (dite bande L) est comprise entre 1570 nm et 1610 nm. Ces deux bandes peuvent être amplifiées aléatoirement par ce type d'amplificateur, mais des amplificateurs optimisés sont souvent préférés pour chaque application. Figure (I. 14) montre les niveaux d'énergie selon les amplificateurs à fibre imprégnée d'erbium. La principale différence entre les amplificateurs en bande C et en bande L est que pour la bande L, la longueur des fibres dopées est nettement plus longue, nécessitant un pompage optique moins puissant. Ce type d'amplificateur a deux longueurs d'onde pour le pompage optique, à 800 nm ($^4I_{9/2}$), 980 nm ($^4I_{11/2}$) ou 1480 nm ($^4I_{13/2}$) dans la silice, et préférentiellement à 1480 nm dans les verres fluorés.

D'autre part, la fenêtre d'absorption étant relativement étroite, des sources laser stables doivent être utilisées. La fenêtre d'absorption de longueur d'onde de 1480 nm est plus large et est généralement utilisée pour une amplification d'énergie plus élevée. Des diodes lasers sont disponibles à chacune de ces longueurs d'onde.

Le physicien David Payne de l'Université de Southampton et le chercheur français Emmanuel Desève ont contribué à l'invention de l'amplificateur à fibre dopée à l'erbium. EDFA1 est un amplificateur à fibre optique dopé aux ions erbium composé d'une petite longueur de fibre dopée aux ions Er^{3+} . Le signal optique à amplifier ainsi que le laser de pompe sont couplés dans la fibre dopée et émis dans la même direction.

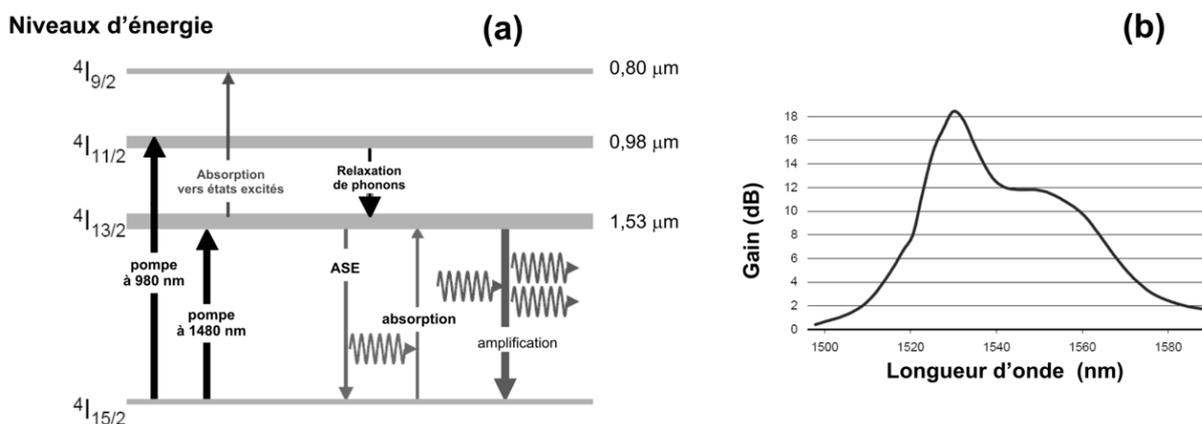


Figure I.14 : Illustration des amplificateurs à fibre dopée à l'erbium (EDFA).

VI.6 Amplificateurs à effet Raman

Les amplificateurs Raman n'utilisent pas les transformations atomiques des ions terres rares dopés dans les fibres mais reposent sur l'échange d'énergie par diffusion Raman comme le montre figure (I. 16). Tous les matériaux ont des propriétés du spectre Raman. Un faisceau laser pompé est injecté dans la fibre dans le sens de propagation du signal ou de préférence dans le sens opposé pour amplifier la lumière dirigée vers les basses fréquences d'environ 13,2 THz, qui est la valeur caractéristique du décalage Raman dans la silice. Il faut utiliser un laser pompant autour de 1450 nm, pour des contacts optiques typiques à 1550 nm. L'amplification Raman présente plusieurs avantages. Il ne nécessite pas de fibres spécifiques, c'est pourquoi il est utilisé directement dans les fibres de communication et est réparti sur la longueur des fibres. C'est ce qu'on appelle l'amplification Raman distribuée. L'amplification distribuée dégrade le rapport signal sur bruit inférieur à l'amplification locale. L'amplification Raman présente également des caractéristiques importantes dans les communications multiplexées par répartition en longueur d'onde car la bande passante de gain est plus grande que celle offerte par d'autres techniques d'amplification. De plus, il nécessite une puissance de pompage optique élevée.

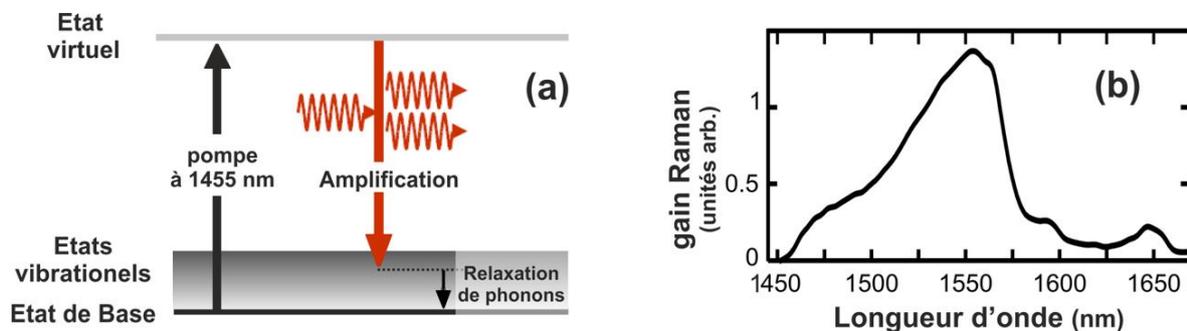


Figure I.1 6 : Schéma de principe des amplificateurs Raman.

VII. spectroscopiques des ions terres rares

L'étude et l'utilisation des terres rares sont devenues d'une grande importance dans l'électronique moderne et la technologie des fibres optiques, car elles présentent les caractéristiques d'un éclairage efficace. En effet, l'excitation de ces atomes par eux amène des sources spécifiques à émettre de la lumière à des longueurs d'ondes spécifiques caractéristiques de l'élément. Déjà, l'étude des propriétés luminescentes des terres rares introduites dans les matériaux vitreux est devenue essentielle car la matrice hôte peut alors transmettre le signal optique fourni par les terres rares.

VII.1. Configuration électronique

Les propriétés originales des terres rares confèrent à ces éléments de nombreuses applications en catalyse, métallurgie, magnétisme et optique. Le lanthane et les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de "terres rares" (parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux peu courants).

Dans la classification périodique des éléments, les atomes dont le numéro atomique est compris entre $Z = 58$ et $Z = 71$: Cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium (voir la figure I.17), occupent la même case que le lanthane ($Z = 57$), et on les appelle les lanthanides. La configuration électronique des éléments terres rares (TR) (lanthanides) est caractérisée par $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, où n varie de 1 à 14. Toutes les TR ont la même enveloppe externe de configuration $5s^2 5p^66s^2$, la couche 4f est protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, en manifestant l'effet d'écran exercé par ces dernières. Ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleïev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on procède d'un atome au suivant par charge Z croissante. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions.

Ces atomes de TR possédant tous les mêmes électrons de valence, leurs propriétés chimiques sont très semblables. Les ions de TR se trouvent très souvent sous forme trivalente, par exemple, l'ion Er^{3+} trivalent perdant par rapport à l'atome neutre deux électrons 6s et un électron 4f, a une configuration $4f^{11}$. Les électrons de la couche $4f^n$ sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides. Comme les électrons de cette couche sont écrantés de l'environnement par les couches externes $5s^2$ et $5p^6$, les spectres optiques des ions trivalents sont peu variés d'une matrice à une autre [81].

Les électrons de la couche 4f, appelés électrons optiques, sont responsables de l'absorption ou de l'émission de lumière lors du passage de l'ion d'un état initial ψ_i à un état final ψ_j pour lequel $|E_i - E_j| = h\nu$. Dans la série des lanthanides, l'erbium de numéro atomique $Z=68$, se situe en douzième position (Figure I.17). L'ion erbium trivalent, dans sa configuration fondamentale, possède 11 électrons, optiquement actifs dans la sous couche électronique 4f. Les transitions des électrons dans cette sous couche donnent lieu à des émissions dans le visible et le proche infrarouge.

1 H				
3 Li	4 Be			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Figure I.17 : position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique.

VII.2. L'ion Erbium (Er³⁺)

Notre choix s'est porté sur l'ion Er³⁺ qui a une configuration électronique 4f¹¹ avec un état fondamental ⁴I_{15/2}. Il donne lieu à un grand nombre de transitions d'absorption et d'émission dans un large domaine de l'ultraviolet jusqu'à proche infrarouge (Figure I. 18).

Récemment, une grande attention a été accordée au développement d'amplificateurs optiques de 1,55 μm pour les systèmes de communication à longue portée et dans le domaine de l'électronique intelligente [82,83]. Les amplificateurs à fibre à faible concentration en ions Er³⁺ (amplificateur à fibre dopée à l'erbium : EDFA) ont fait l'objet de cette demande [84]. Les EDFA représentent une étape majeure dans le développement des communications optiques, et bien sûr dans l'explosion du trafic Internet. L'émission laser à 1,55 μm est obtenue à partir d'une configuration à trois niveaux [85]. Cette émission correspond au passage de l'état stationnaire ⁴I_{13/2} à l'état fondamental ⁴I_{15/2}. Pour obtenir cette émission, on peut soit exciter le rayonnement directement à 1,48 μm (transition ⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2}) ou à 980 nm (transition ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2}). Le premier type d'excitation présente un défaut proche de la longueur d'onde d'émission et peut conduire à des phénomènes de réabsorption. Il est donc préférable d'utiliser une excitation à 980 nm afin de pouvoir séparer l'émission de l'excitation.

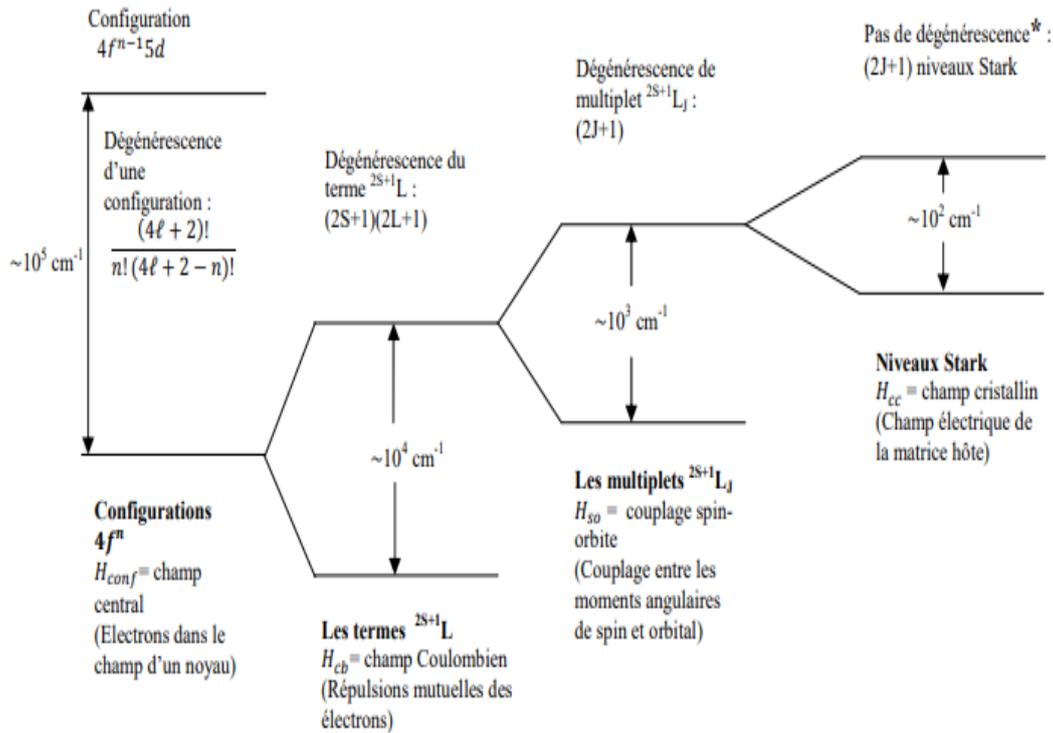


Figure I.1 8 : Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie des ions terres rares sous l'effet des différentes interactions.

VII.3. Transitions optiques entre niveaux des terres rares

Les échanges d'énergie entre les ions terres rares et les rayonnements électromagnétiques jouent un rôle fondamental dans tous les processus qui ont lieu dans les matériaux. L'interaction des ions terre rare avec un rayonnement électromagnétique, à l'origine du phénomène d'amplification optique, génère deux types de transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares : les transitions radiatives et non radiatives. Ceci peut être illustré dans un schéma illustratif de figure (I.19).

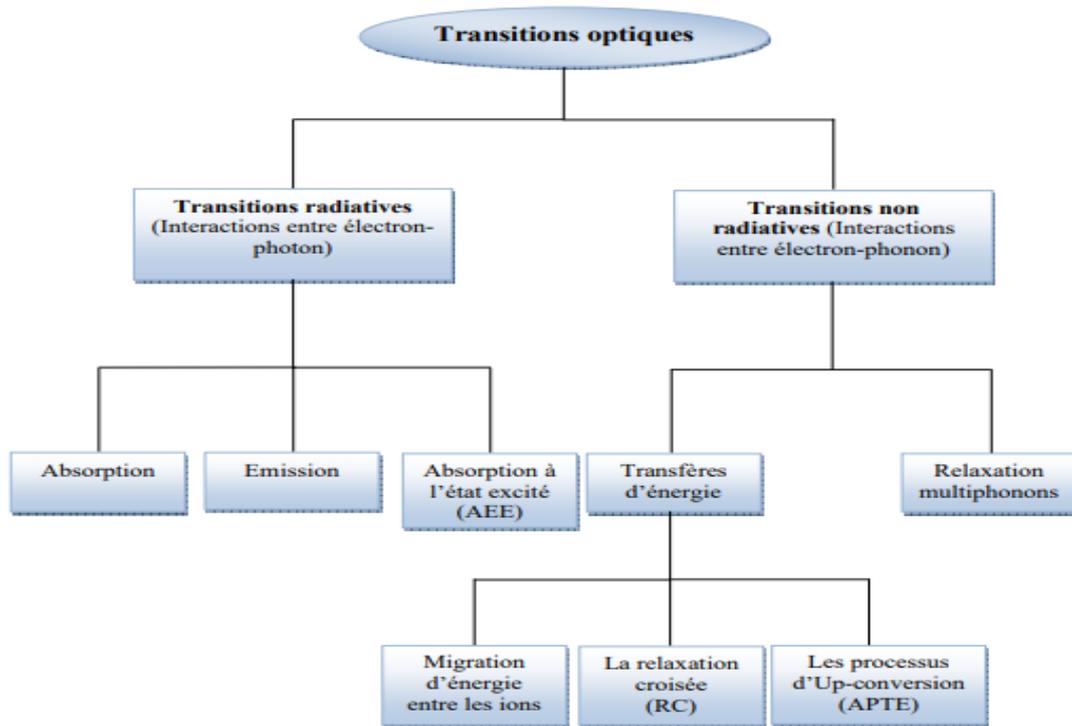


Figure I.19. Classification de transitions optiques entre les niveaux des terres rares [81].

VII.3.1 Transitions radiatives

Deux de ces processus sont induits par un photon incident d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ (absorption et émission stimulées) tandis que le troisième se produit indépendamment de l'événement de flux lumineux (émission spontanée). L'émission spontanée conduit à l'apparition d'un photon dont la direction de propagation, la phase et la polarisation sont aléatoires, alors que dans le cas de l'émission, on peut illustrer ces trois types de transitions sur la figure (I.20).

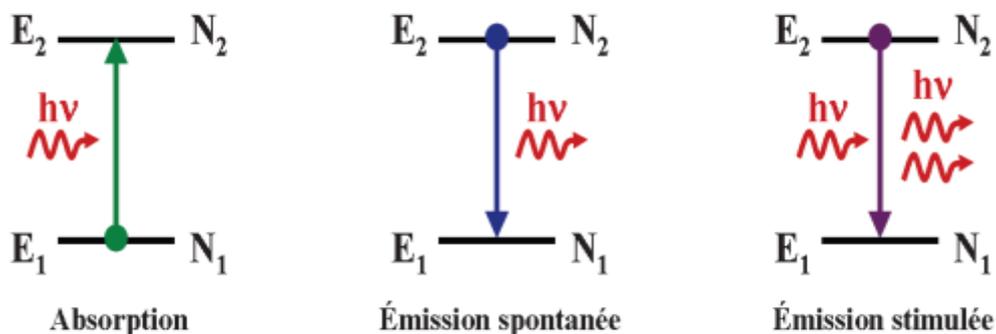


Figure I.20 : Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie (N_1 et N_2 représentent les populations respectives des niveaux d'énergie E_1 et E_2).

VII.3.2 Mécanismes de désexcitation non radiative

VII. 3.2.1 Relaxation multiphonon

À faible taux de dopage aux terres rares, les transferts d'énergie entre ions voisins sont faibles, la probabilité de désexcitation non radiative W_{NR} se limite donc à la probabilité de relaxation multiphonon W_{MP} . Dans ce cas-là, la durée de vie τ_{mes} du niveau émetteur sont définies par la relation suivante : $\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{MP} = W_{tot}$

Avec W_R = La probabilité d'émission radiative, W_{MP} = la probabilité d'émission multiphonon (non radiative).

Dans le cas où les ions de terres rares se trouvent dans des niveaux excités, ils recherchent la relaxation à des niveaux d'énergie inférieurs en transférant leur énergie excédentaire directement au réseau hôte par la création simultanée de plusieurs phonons. La probabilité d'une relaxation polyphonique entre deux niveaux d'énergie est une loi exponentielle qui dépend du nombre de phonons nécessaires pour passer l'énergie de l'écart et est donnée par la relation [86, 87]. De manière générale, pour éviter l'extinction de la fluorescence des transitions couvrant le moyen infrarouge ($\Delta E < 2500 \text{ cm}^{-1}$), il est impératif d'utiliser des matrices hôtes ayant des énergies de phonons faibles (inférieures à 400 cm^{-1}). Ainsi, le processus de relaxation multiphonon ne rentrera plus en compétition avec les processus radiatifs.

VII.3.2.2 Transfert d'énergie

Pour des concentrations élevées en ions de terres rares (généralement supérieures à 10 000 ppm), les mécanismes de transfert d'énergie entre ions ne sont plus négligés et interviennent dans la mesure de la chute de fluorescence. La durée de vie d'un certain niveau peut alors être élaborée en fonction de cette probabilité de transfert (W_{TE}) selon l'expression :

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = W_R + W_{MP} = W_{TE} \quad (1)$$

Les mécanismes d'interaction entre ions voisins sont fonction de la distance ionique qui diminue avec l'augmentation de la concentration. Au cours du processus de transfert d'énergie, l'ion donneur cède son énergie à l'atome accepteur sans émettre de radioactivité. Il existe différents types d'interactions entre les ions qui conduisent à la migration d'un niveau excité de la population. Ces interactions se répartissent en trois types comme suit [88] :

- **La migration d'énergie entre les ions terres rares (TR).**
- **La relaxation croisée (auto-extinction par concentration).**
- **Les processus d'Upconversion.**

VII.4. La théorie de Judd-Ofelt

Le formalisme de Judd-Ofelt mis au point par Judd et Ofelt [89] en 1962 et détaillé dans les travaux de Henderson [90] et Le Boulanger, permet d'évaluer les trois « paramètres de Judd-Ofelt » (Ω_t , $t = 2, 4, 6$) à partir des spectres d'absorption normalisés en sections efficaces. Ce modèle a été développé pour calculer les probabilités de transition radiative entre les niveaux d'énergie 4f des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau [91]. Pour un ion donné dans une matrice donnée, les trois paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , caractérisant un couple matrice – ion dopant, sont calculés à partir du spectre d'absorption. Ces paramètres traduisent l'interaction de l'ion terre rare avec le champ des ligands. Ils sont relatifs à la structure locale autour de la terre rare et/ou à la covalence de la liaison terre rare-ligand. La terre rare est donc utilisée comme sonde locale.

L'objectif est donc de calculer la probabilité d'émission dipolaire électrique radiative A_{JJ} entre deux états $|J\rangle$ et $|J'\rangle$ de la configuration 4fn, mais aussi la durée de vie radiative d'un état trad de l'état $|J\rangle$ et d'en déduire la probabilité qu'un électron se désexcite 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 β_{JJ} . Le mode opératoire de l'analyse Judd-Ofelt est représenté dans la figure (I.21).

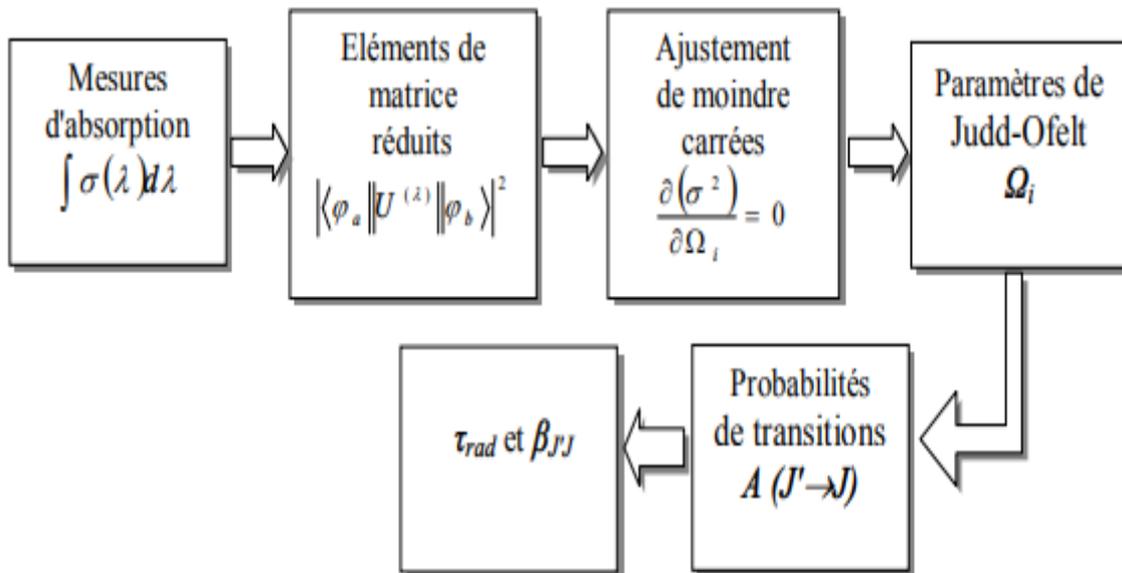


Figure I.21 : Procédure de l'analyse Judd-Ofelt [92].

VII.4.1 Les forces d'oscillateurs dipolaires électriques expérimentales (DE)

La théorie Judd-Ofelt [93] décrit les intensités des transitions des lanthanides dans les matrices hôtes. L'utilité de la théorie Judd-Ofelt est qu'elle fournit une expression théorique pour les forces d'oscillateurs [92] :

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

Où Ω_t sont des paramètres d'intensité Judd-Ofelt qui sont généralement considérés comme des grandeurs apparentes, et le terme $\| U^{(t)} \|$, sont les éléments matriciels de l'opérateur tenseur de l'ordre de t ($t = 2, 4, 6$) dans l'appariement médian. Ces éléments sont considéré comme des constantes indépendantes de la matrice hôte et ont été développés par Karnal [94].

Ainsi, le théorème de Judd-Ofelt permet de calculer des probabilités de transition entre les multiplets, dont on peut également déterminer les durées de vie radiatives et les rapports de branchement d'émission. Les forces des oscillateurs S_{meas} expérimentaux sont déterminées à l'aide du spectre d'absorption à température ambiante de toutes les transitions provenant du plan fondamental. A partir de l'intégrale de la section efficace de l'absorbeur, les forces expérimentales de l'oscillateur s'écrivent [81] :

$$S_{\text{meas}}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\bar{\lambda}e^2} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \int \sigma(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

. Où :

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

h : Constante de Planck (6.62×10^{-27} erg s)

c : Vitesse de la lumière dans le vide (3×10^{10} cm/s)

e : Charge de l'électron (4.8032×10^{-10} c. g. s)

n : Indice de réfraction de la matrice.

$\sigma(\lambda)$: Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde

$\int \sigma(\lambda) d\lambda$: La surface intégrée de la raie considérée (cm^2)

$\bar{\lambda}$: Longueur d'onde moyenne, calculée à partir de la loi des barycentres à l'aide de l'équation suivante : $\bar{\lambda} = \frac{\sum \lambda \sigma(\lambda) d\lambda}{\sum \sigma(\lambda) d\lambda}$

L'analyse Judd-Ofelt minimise le carré de la différence entre S_{meas} et S_{DE} , avec les paramètres Ω_i comme des paramètres ajustables. En pratique, les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 , et Ω_6 (sont déterminées par une procédure d'ajustement par la méthode des moindres carrés minimisant l'écart entre les forces d'oscillateurs expérimentales et calculées équations (S_{DE} et S_{meas}).

Les valeurs des paramètres Judd-Ofelt accordables qui sont la différence au carré entre les valeurs minimales mesurées et calculées de l'oscillateur, sous forme de matrice. En raison du grand nombre de calculs à effectuer, les matrices sont utilisées dans les calculs informatiques utilisant la programmation MATLAB. La première étape consiste à déterminer les paramètres d'intensité Ω_i , et ils peuvent être utilisés ultérieurement pour le calcul des paramètres radiatifs.

VII.4.2 Transitions dipolaires magnétiques(DM)

La force de la transition dipolaire magnétique d'une transition électronique d'un état initial $(S, L) J$ vers le $(S', L') J'$ est défini comme :

$$S_{md} = \left(\frac{h}{4\pi mc}\right)^2 (|\langle [S, L]J || L + 2S || [S', L']J' \rangle|^2) \quad (4)$$

Avec $|\langle [S, L]J || L + 2S || [S', L']J' \rangle|^2$ éléments de matrice réduits de l'opérateur de l'élément $L + 2S$ en couplage intermédiaire. La procédure de calcul de ces différents éléments est détaillée dans référence [95].

En rappelant que la conversion en couplage intermédiaire doit être utilisée [96,97]. En conséquence, certaines transitions dipolaires magnétiques apportent des contributions importantes aux intensités observées. Les plus fortes transitions DM seront généralement dans l'infrarouge, mais des exceptions peuvent être attendues. La seule transition dipolaire magnétique pour Er^{3+} est la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle.

La seule transition dipolaire magnétique pour Er^{3+} est la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Toutes les autres transitions d'absorption ont une contribution dipolaire magnétique nulle. La relation qui permet de calculer S_{DM}^{calc} est [98] : $S_{DM}^{calc} = 4547,68 * \lambda \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$

VII.4.3 Qualité de l'ajustement

La qualité de l'ajustement, caractérisée par la valeur de RMS (Root-Mean-Square), entre les valeurs expérimentales et théoriques des intensités de transition dipolaire électrique

$$\text{est déterminée par l'équation suivante : } RMS = \sqrt{\frac{1}{q-p} \sum_{i=1}^q (S_i^{exp} - S_i^{calc})^2} \quad (5)$$

Avec :

q : nombre de transitions considérées expérimentalement soit q = 7

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

VII.4.4. Probabilité d'émission radiative

L'obtention des paramètres de Judd ofelt Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 permet de calculer la probabilité d'émission radiative $A_{rad}(J, J')$ et représenté comme moi.

- La probabilité d'émission radiative dipolaire électrique A_{ED} est définie par :

$$A_{ED}(J, J') = \frac{64 \pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] S_{ED} \quad (6)$$

- La probabilité d'émission radiative dipolaire magnétique A_{DM} est définie par :

$$A_{DM}(J, J') = \frac{64 \pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} [n^3 S_{DM}] \quad (7)$$

En combinant les deux équations (1) et (2), la probabilité totale $A_{rad}(J, J')$ pour chaque état excité, est donnée par l'équation suivante :

$$A_{rad}(J, J') = \frac{64 \pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (8)$$

VII.4.5 Durée de vie radiative

Dans la plupart des cas, un état excité peut se désexciter à plusieurs états finaux d'énergie inférieure, et le taux de décroissance radiative totale de cet état est simplement la somme des taux de désexcitation. La durée de vie radiative résultante de l'état excité est donnée par :

$$\tau_{rad}(J, J') = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (9)$$

Il est important de noter ici que l'équation (4) n'a fait intervenir que la désexcitation radiative entre les niveaux. Or la désexcitation peut se faire par d'autres mécanismes nonradiatifs, tels que la relaxation multiphonon, et les processus de transfert d'énergie comme la relaxation croisée, l'up-conversion, et la migration d'énergie.

VII.4.6 Rapport de branchement

Un autre paramètre radiatif important caractérise l'état excité est le rapport de branchement β , se détermine de la manière suivante :
$$\beta_{(JJ')} = \frac{A_{rad}(J,J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J,J')} \quad (10)$$

Le rapport de branchement est directement accessible par l'expérience, à partir d'un spectre de photoluminescence. La transition avec $\beta_{(JJ')} > 0.5$ est un candidat potentiel pour l'effet laser [99-101].

VI.4.7 Rendement quantique

Le rendement quantique de luminescence, noté η est égal au rapport entre la durée de vie mesurée τ_{mes} à partir du déclin de la luminescence et la durée de vie radiative déterminée à l'aide du modèle de Judd-Ofelt.

$$\eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_r} \quad (11)$$

τ_{mes} : La durée de vie totale d'un niveau se désexcitant par des processus radiatifs et non radiatifs, on la détermine expérimentalement en étudiant le déclin de luminescence à partir de ce niveau en fonction de temps.

τ_r : La durée de vie radiative fournie par le modèle de Judd-Ofelt.

VII.5. Section efficace d'émission

La méthode de Judd-Ofelt ne donne pas accès aux sections efficaces d'émission stimulée nécessaires pour toute modélisation de système laser. On distingue deux méthodes pour calculer la section efficace d'émission stimulée. La méthode de McCumber et la méthode est de Fuchtbauer-Ladenburg.

VII.5.1 Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg

La section efficace d'émission stimulée σ_{em} (F-L) peut être obtenue à partir d'un spectre de PL en utilisant la formule de Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) [104].

$$\sigma_{em}(F-L) = \frac{\lambda_{max}^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A_{rad}(J, J') \quad (12).$$

Où,

$\Delta\lambda_{eff}$ est la largeur effective de la bande d'émission évaluée en utilisant l'équation

$$\Delta\lambda_{eff} = \int I(\lambda) d\lambda / I_{max} \quad (I_{max} \text{ est l'amplitude de la section efficace d'émission à } \lambda_{max}).$$

VII.5.2. Méthode de réciprocité Mc-Cumber

La théorie de réciprocité Mc-Cumber [103] entre la section efficace d'émission $\sigma_{emis}(\lambda)$ et celle d'absorption $\sigma_{abs}(\lambda)$ donnée par l'équation suivante [104] :

$$\sigma_{emis}^{M-C} = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_I}{Z_U} \exp\left[\frac{(E_{ZL} - hc/\lambda)}{K_B T}\right] \quad (13)$$

Dans laquelle Z_I et Z_U sont des fonctions de partition des niveaux inférieur et supérieur, respectivement. E_{ZL} représente la différence d'énergie effective entre les sous-niveaux Stark les plus bas, entre deux multiplets impliqués dans la transition. Les constantes utilisées ici sont : $hc = 1 \times 10^7 \text{ nm cm}^{-1}$, et $kT = 208 \text{ cm}^{-1}$ à la température ambiante. Cette méthode de réciprocité est souvent utilisée pour comparer les sections efficaces d'émission et d'absorption, ou bien déduire l'une de l'autre. À partir de cette relation, le spectre de section efficace d'émission stimulée $\sigma_{emis}(\lambda)$ peut être aisément construit à partir du spectre de section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(\lambda)$, en tout cas quand ce dernier n'est pas trop bruité.

Bibliographie du chapitre I

- [1] B. Califano. Thèse (L.P.C.M.L.), Université Lyon 1, 2004.
- [2] L. Olivier, Thèse doctorat, Université Sherbrooke, 2014.
- [3] G. Boulon, Les lasers et leurs applications scientifiques et medicates.
- [4] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Verre>
- [5] J.-C. Lehmann, Bulletin de la S.F.P. (150) (2005).
- [6] A. BEDRA, Mémoire magistère, Université Constantine, 2012.
- [7] C. Barry Carter, M. Grant Norton. Ceramic Materials Science and Engineering; Springer New York, (2007).
- [8] J. Zarzycki. Les Verres et l'Etat Vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [09] Z. P. Lu, Y. Liu, C. T. Liu, Chapter 4, Springer US, (2008).
- [10] Emeline Baudet, Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2015
- [11] W. Kauzmann. Chem. Rev, 43(2)(1948) 219–256.
- [12] N. P. Bansal, R. H. Doremus, Academic Press, Orlando, (1986).
- [13] R. Makhloufi, Thèse doctorat, Université Biskra, 2018.
- [14] L. C. Khodja, Mémoire de magister, université Biskra, 2010.
- [15] W. Klement, R. H. Willems, P. Duwez, Nature 187 (1960) 869.
- [16] A. Peker, W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. 63 (17)(1993)2342-2344.
- [17] A. Inoue, T. Y. Shinohara and J. S. Gook, Mater. Trans. JIM 36 (12) (1995) 1427-1433.
- [18] A. Inoue, Trans. Tech. Publications Ltd, (1998).
- [19] A. R. Hilton, J. Applied Optics 5 (12) (1966) 1877-1882.
- [20] M. T. Soltani, Thèse doctorat, université Biskra, 2005.
- [21] R. K. Watts, M. de Wit, W. C. Holton, Applied Optics 13 (1974) 2329-2932.
- [22] J. Zarzycki, Materials Science and Technology 9 (1991).
- [23] I. Tovenà, Thèse doctorat, Université Montpellier II, 1995.
- [24] A. J. Leadbetter, A. C. Wright, A. J. Apling (1988) 423-441.
- [25] A. D. Stoita, Thèse doctorat, Université Lyon1, 2006.
- [26] L. Petit, Thèse doctorat, Université Bordeaux, 2002.
- [27] W. H. Dumbaugh, J. C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc. 75 (9) (1992) 2315-2326.
- [28] K. Ouannes, Thèse doctorat, Université Biskra, 2015
- [29] W. H. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses. 19 (6) (1978) 121- 125.
- [30] B. G. Aitken, M. J. Dejneka, PCT Int. Appl. (2001) 18.
- [31] J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer, Optical. Mater. 3 (3) (1994) 187-203.
- [32] V. M. Goldschmidt, naturwiss. KI. N° 8, 7(1926)156.

- [33] V. M. Goldschmidt, I. Matemat. Naturv .klass, N° 8, 7 (1927) 7-156.
- [34] J. Elston, H. Friby, C. Labbé, J. Nuclear Materials, 14 (1964) 111-124
- [35] W. H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc, 54 (1932) 3841-3851.
- [36] A. R. Cooper, W. H. Zachariasen, J. Non-Cryst. Solids, 49 (1982) 1-17.
- [37] S. Jellab, Thèse doctorat, Université Annaba, 2014.
- [38] J. E. Stanworth, properties of glass, Clarendon Press Oxford, 1950.
- [39] K. H. Sun, J. Am. Cer. Soc, 30 (1947), 277- 281.
- [40] H. Masuda, Y. Ohta, K. Morinaga, J. Japan Inst. Metals 59(1) (1995) 31-36.
- [41] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S-H. Kim and T. Yoko, J. Ceram. Soc.Japan 104(11) (1996) 1008-1014.
- [42] J. F. Bednarik, J. A. Neely, Glastechn. Ber. 55 (1982) 126-129.
- [43] B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, J. Non- Cryst. Solids 88 (1986) 355-365.
- [44] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses 19(2) (1978) 28-33.
- [45] E. Kordes, Z. Phys. Chem., B 43 (1939) 173-190.
- [46] A. Winter, Verres Refract., 36 (1982) 353.
- [47] M. M. Ahmed, D. Polland, Glass Techn, 28 (1987) 141.
- [48] M. P. Glémot. Thèse doctorat, l'université Rennes, 2004.
- [49] M. Legouera, Thèse doctorat, université Annaba, 2004.
- [50] F. Rahal, Mémoire magistère, université de Biskra, 2006.
- [51] J. b.Eberhart, Méthodes physiques, éd. Doin Éditeurs, 1976.
- [52] P. J. Miller, C. A. Cody, J. Spectrochimica Acta, 38A (1982) 555.
- [53] P. Petkova, K. Boubaker, P. Vasilev, M. Mustafa, A. Yumak, H. Touihri,, M. T. Soltani, AIP Conference Proceedings (2016)1727- 020017.
- [54] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Pillonnet, K. Lebbou, J. Jallcom. 603 (2014) 132–135.
- [55] G. Fan, Z. Huang, C. Chai, D. Liao, Materials Letters 65 (2011) 1141-1144.
- [56] L. Bouhdjer, Thèse doctorat, Université Constantine 1, 2013.
- [57] H. W. Kim ,H. S. Kim, H. G. Na, J. C. Yang, M. A.Kebede, C. Lee, Ceramics International 37 (2011) 593-598.
- [58] R. E. Youngman, S. Sen, L. K. Cornelius, A. I. G. Ellison, Phys. Chem. Glasses 44.
- [59] M. Mansoura, Thèse doctorat, université Biskra, 2021.
- [60] S. E. Golunski, D. Jackson, Appl. Catal. 48 (1989) 123-135.
- [61] M. P. Glémot, Thèse doctorat, université Rennes, 1999.
- [62] P. A. Cox, Oxford University Press, (1987)185.

- [63] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, John Wiley Sons, 1999.
- [64] L. Sillen, A. Kemi, *Mineralogi och Geologi*, 12A (1937) 1
- [65] F. Xiao, J. W. Mao, D. Cao, X. Shen, F-Z. Ren, *Minerals Engineering* 35 (2012) 9
- [66] G. Malmros, L. Fernholt, C. J. Ballhausen, U. Ragnarsson, S. E. Rasmussen, E.Sunde , N. A. Sørensen, *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24(1970) 384–96 .
- [67] S. F. Radaev, V. I. Simonov, Y. F. Kargin, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 48, no 5(1992) 604-9.
- [68] H. A. Harwig, *Zeitschrift für anorganische; allgemeine Chemie*, vol.444 (1978)151-66.
- [69] P. M. Woodward, Thèse doctorat, Université Oregon, 1996.
- [70] H.Belatel, Thèse doctorat, Université Strasbourg, 2005.
- [71] R. G. Gossink, J. M. Stevels, *Journal of non-crystalline solids* 5 (1971) 217-236.
- [72] S. Ferrer , G. S. Somorjai, *J. Appl. Phys.*, vol. 52 n° 7 (1981) 4792-4.
- [73] N. Bondarenko, O. Eriksson, N. V. Skorodumova, *Physical review B* 92.16(2015)165119.
- [74] M.R. Waller, T. K. Townsend, J. Zhao, E. M. Sabio, R. L. Chamousis, N. D. Browning, et F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* 24 (2012) 698-704.
- [75] V.Y. Simachev, S. S. Novoselov, V. A. Svetlichnyj, A. F. Gavrilov, M. V. Gorokhov, V. I. Semenov, V. A Ryzhikov, V.V. Demchuk, *Thermal-Engineering*, vol.35, n°.3 (1988)171-5.
- [76] E. Cazzanelli, G. Mariotto, C. Vinegoni, A. Kuzmin , J. Purans, *Ionics* 5 (1999)335-344.
- [77] P.Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemical Compounds*, McGraw-Hill, 2003.
- [78] D. E. Williams, S. R. Aliwell, K. F. E. Pratt, D. J. Caruana, R. L. Jones, R. A. Cox, G. M. Hansford , J. Halsall, *Measurement Science and Technology*, vol. 13, n° 6(2002) 923-931.
- [79] W. A. Weyl, *J. Soc. Glass. Tech.*, 28(1944)158-266.
- [80] S. Wang, Y. Huang, *Chemical Engineering Science* 152 (2016)436-442.
- [81] K. Ouannes, Thèse doctorat, l'université Biskra, 2015.
- [82] W. J. Miniscalco, *J. Lightwave Technol*, 9 (1991) 234-250.
- [83] Y. Yan, A J Faber, H. de Waal, *J. Non-Cryst. Solids*, 181 (1995) 283-290.
- [84] N. Kagi, A. Oyobe, K. Nakamura, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 2 (1990) 559-561.
- [85] A Polman. *J. Appl. Phys*, 82(1) (1997) 1–39.
- [86] L. A. Riseberg, H. W. Moos, *Physical Review*, 174 (2) (1968) 429-438.
- [87] M. J. Weber, *Physical Review B*, 8 (1) (1973) 54.
- [88] B. Henderson, G. F. Imbush, *Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, 1989.
- [89] B. R. Judd, *Physical Review*, 127 (3) (1962) 750.

- [90] P. Le Boulanger, Thèse doctorat, Université Caen, 1998.
- [91] G.S Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511-520.
- [92] A. Hideur, Thèse doctorat, Université Rouen, 2001.
- [93] B. R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750-761.
- [94] W. Carnall, H. Crosswhite, H. M Crosswhite, Argonne (1977).
- [95] A. Lira C, I. Camarillo, E. Camarillo, F. Ramos, M. Flores, U. Caldiño, J. Phys. Condens. Matter 16 (2004) 5925–5936.
- [96] B. M. Walsh, N. P. Barnes, and B. Di Bartolo, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2772-2787.
- [97] B. M. Walsh, B. Di Bartolo, O. Forte, Springer Netherlands (2006) 403.
- [98] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, the Journal of Chemical Physics, 42 (11), (1965) 3797.
- [99] J. L. Adam, W. A. Sibley, J. Non-Cryst. Solids, 76, (1985), 267-279.
- [100] V. R. Kumar, N. Veeraiah, B.A. Rao, S. Buddhudu, J. Mater. Sci. 33 (1998) 2659-2662.
- [101] M. P. Hehlen, M. G. Brik, K. W. Kramer, Journal of Luminescence, 136 (2013) 221-239.
- [102] B.F. Aull, H. P. Jenssen, IEEE J. Quantum Electron QE-18 (1982) 925-930.
- [103] D. E. McCumber, Phys. Rev. 136 (1964) 954-957.
- [104] S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke, IEEE J. Quant. Elec. 28 (1992) 2619-2629.

CHAPITRE II

Synthèse et techniques expérimentales de caractérisation

I. Introduction

Le verre Sb_2O_3 existe depuis plusieurs décennies. Il s'est également avéré que l'obtention de ce verre pur est très difficile, voire impossible, de plus, la composition du verre pur a fait l'objet de controverses encore aujourd'hui. Les verres à base de Sb_2O_3 ont fait l'objet de diverses études dans la technologie moderne. Ils offrent des similitudes frappantes avec les coupes en tellure les plus largement étudiées. Ces deux types de verres forment une très grande sous-famille de verres à oxydes lourds que l'on appelle souvent l'abréviation anglaise HMOG (heavy metal oxide glass). On a donc choisi de lier des oxydes modifiés comme l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) ou l'oxyde de lithium (Li_2O) et des oxydes intermédiaires comme l'oxyde de tungstène WO_3 ou leur modification au verre. Au cours de ce chapitre, nous abordons les mécanismes de fabrication du verre d'antimoine (80-X) Sb_2O_3 -10 WO_3 -10 Li_2O -(x) Bi_2O_3 dopé à 0,25 % mol Er^{3+} ; (SWL(x)BiEr0.25).

Les techniques utilisées pour étudier les propriétés thermiques, structurales et spectroscopiques de ces matériaux telles que la calorimétrie différentielle (DSC), la densitométrie, l'indice de réfraction, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie d'absorption UV, la photofluorescence (PL) et la fluorométrie de décroissance seront également présentés.

II. Étude expérimentale

II. 1. Synthèse des verres

Le verre est préparé à partir d'un mélange selon la taille de l'échantillon à préparer (3 ou 5 g). L'oxyde d'antimoine et les autres oxydes sont pesés selon leurs proportions stœchiométriques à l'aide d'une balance automatique de type KERN PLS360-3, avec une précision de 10^{-3} g. Le mélange est ensuite placé dans un creuset sodocalcique puis la fabrication du verre se poursuit.

Il existe plusieurs façons de fabriquer du verre. La méthode utilisée dans notre étude est la technique traditionnelle de refroidissement par bain liquide. Cette technique nécessite de suivre avec précision un certain nombre de mécanismes qui seront déterminants pour la qualité du produit recherché. En effet, la méthode de composition physique et chimique homogène du verre obtenu doit assurer. Des paramètres importants doivent être pris en compte avant de passer à l'étape verrière : le type de verre que l'on souhaite obtenir, le choix des matières premières et leur pureté, le creuset adapté à ce verre. Prise en compte des conditions appropriées pour la fabrication sur mesure.

II. 1. 1 Produits de départ commerciaux

Les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux en poudre, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 est de type sénarmontite. Les composants utilisés, sont livrés sous forme de poudre cristallisée anhydre et ils proviennent de diverses origines. Les produits les plus hygroscopiques ont été séchés avant leur emploi. Le tableau 1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que la pureté de produits de base.

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

Produit de	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Pureté %	Fournisseur
Sb_2O_3	291.5g/mol	5,2(sénarmontite)	656	>99%	Acros
Li_2O	73.88g/mol	13.3g/l	720	99,9	ALFA AESAR
WO_3	231.85	7.2	1473	>99%	ACROS ORGANICS
Bi_2O_3	465,959		817 °C	99,9	Aldrich

II. 1. 2 Choix du creuset

Le choix du creuset approprié est dû à plusieurs facteurs, dont le plus important est la température de fusion du mélange (composés de verre). Dans notre cas, toutes les matières premières utilisées étaient constituées d'oxydes, et l'absence de composés fluorés a rendu possible l'utilisation de creusets en verre sodocalcique. Mais pour les autres formulations utilisées dans la production de verre d'oxyde d'antimoine pour les caractéristiques optiques, cela dépend de la nature des composés utilisés et de leur point de fusion, on utilise donc les creusets suivants :

-Creuset pseudocalcique: Ce type de creuset est utilisé pour des taux d'oxydes alcalins inférieurs à 40 % (mol) dans la composition vitreuse. Il est déformé lors de la synthèse du verre. La température de ramollissement de ce creuset est proche de 800°C.

-Creuset en silice: pouvant supporter des températures de fusion supérieures à 1200°C.

- Creuset verre carbone: Ce type de creuset est utilisé pour les mesures optiques.

Le creuset doit avoir une bonne résistance chimique et une grande résistance à la chaleur. Dans notre cas, puisque les matières premières utilisées sont des oxydes (antimoine et

tungstène). Dans tous les cas, le creuset en silice ne présente aucune dégradation chimique. Ce dernier est réutilisé après nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique. Les tubes sodocalciques sont déformés lors de l'installation du verre et sont jetés après utilisation.

II. 1. 3 Protocole de fabrication des verres

La fabrication des échantillons de verre pour l'étude nécessite plusieurs procédures et étapes qui permettront éventuellement d'obtenir les échantillons nécessaires comme le montre la figure (II.1)[1]. Les étapes successives pour obtenir du verre à base de Sb_2O_3 . Qui sont expliqués à travers les rubriques suivantes :

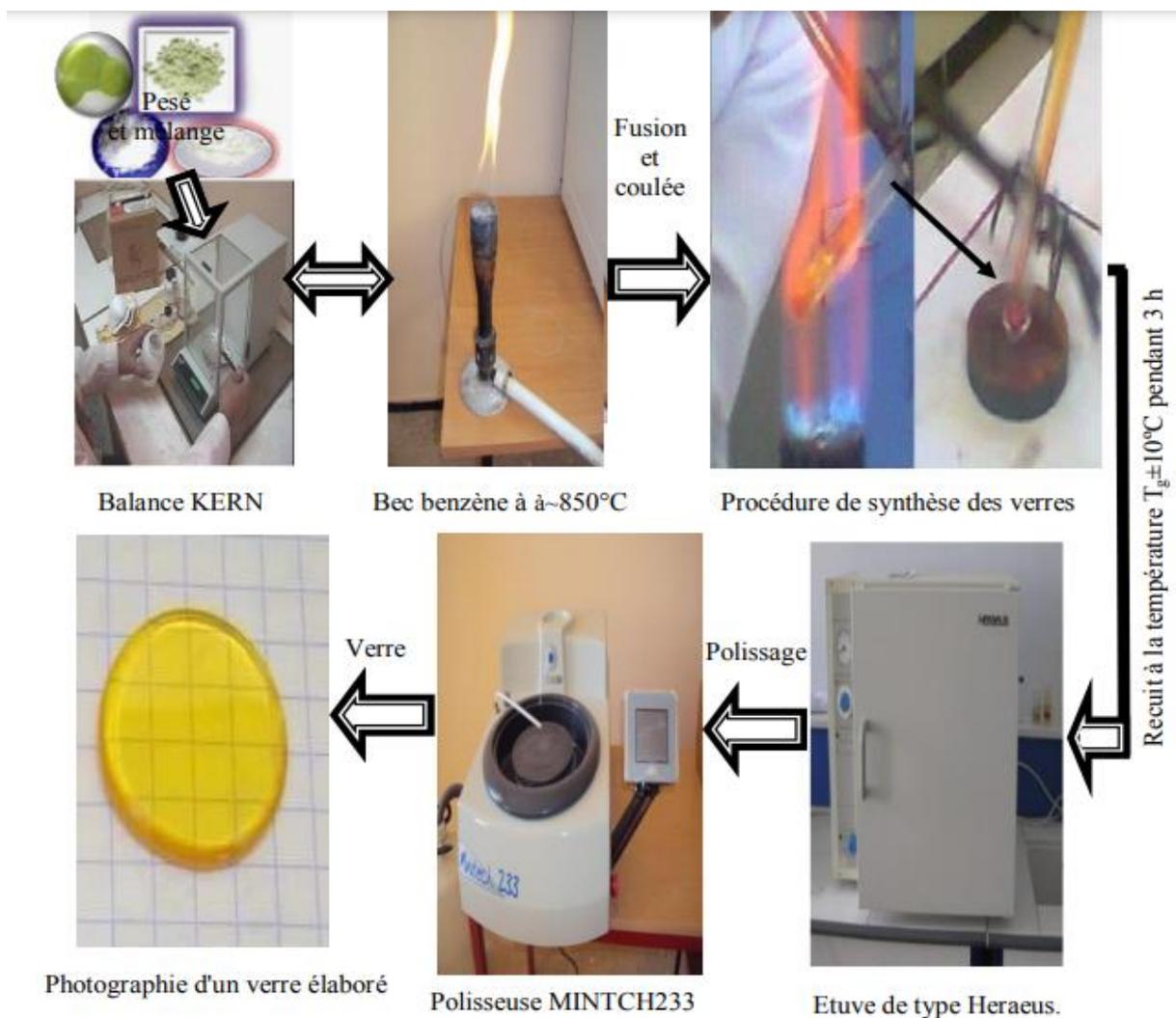


Figure II.1 : Équipements et étapes utilisés pour d'élaboration des verres de Sb_2O_3 [1].

II. 1. 3. 1 Calcul des masses

Calcul des masses des matières premières : Après avoir choisi la composition, la masse de chaque oxyde est calculée en grammes en prélevant de 3 à 5 g du mélange à l'aide de l'appareil. Balance KERN représenté sur la figure(II.2). J'ai aussi déterminé le pourcentage massique des oxydes complexes à l'aide d'Excel qui tient compte de la formule chimique et de la masse atomique de chaque élément chimique d'un composé.



Figure II.2 : Balance KERN PLS360-3

II. 1. 3. 2 La fusion de verre

Le creuset est chauffé à une température proche d'un maximum de 1000°C selon l'altitude à laquelle se trouve le creuset par rapport à la flamme d'un brûleur à essence illustré sur la figure (II.3) . L'oxyde de lithium qui est ajouté sous forme de carbonate donne naissance à des composés d'oxyde en libérant du dioxyde de carbone, qui apparaît sous forme de fumée après des bulles dans le bassin en fusion. Le temps de chauffage est estimé à environ 5-10 minutes, en raison du bon type de creuset et de l'intensité de l'efficacité du brûleur. Il nécessite également une agitation mécanique qui permet à la fonte de s'homogénéiser, la disparition des bulles d'air visibles et la dissolution de toute poudre en suspension sur les bords du creuset. Le fondu est ensuite versé sur une plaque de laiton. L'obtention du matériau vitreux dépend de la vitesse de refroidissement du bain fondu, et pour cela, deux modes de refroidissement sont utilisés où le liquide fondu est versé sur une plaque de laiton puis rapidement enroulé par une autre plaque. Le verre obtenu se présentera sous la forme d'une plaque d'une épaisseur de 0,5 mm, en deuxième position le liquide fondu est coulé sur une plaque de cuivre préalablement portée à une température proche de la

température de transition vitreuse (T_g), suivi immédiatement d'un recuit au four; Le temps de chauffage est d'environ quatre heures à une température égale à $T_g-10^\circ\text{C}$.



Figure II.3 :Bec du gaz à $\sim 850^\circ\text{C}$

II. 1. 3. 3 Recuit du verre

Les verres obtenus sont recuits à une température proche de la température de transition vitreuse (T_g-10) $^\circ\text{C}$ pendant 3 heures de maintien, suivi d'un refroidissement très lent à température ambiante pendant quelques heures, pour éliminer les contraintes internes d'origine thermique ou mécanique qui surviennent lors du durcissement. Ensuite, il est refroidi à une vitesse suffisamment lente jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante car un four de type Heraeus a été utilisé avec une température maximale de 310°C (voir figure.(II.4)). Par conséquent, cette étape de recuit est un processus très important pour obtenir des échantillons avec une bonne capacité d'étude.



Figure II.4 : Etuve de type Heraeus

II. 1. 3.4 Polissage de verre

Le polissage est un processus nécessaire ; il est représenté par le polissage des échantillons pour qu'ils soient plus transparents, aient des surfaces parallèles et une épaisseur appropriée afin d'obtenir la plus grande précision dans la mesure des différentes propriétés optiques et physiques du verre, et ce processus est effectué dans un dispositif de polissage de type Presi Mecapol P 260 illustré sur la figure(II.5). Le carbure de silicium (SiC-FEPAP Struers) a une granulométrie décroissante numérotée 800 (20-24 μm), 1200 (13-16 μm) et 4000 (taille < 6 μm). Les échantillons des verres obtenus sont jaunes, transparents et sans bulles.



Figure II.5 : Polisseuse de type Presi Mecapol P 260.

Le processus thermique de la fabrication des verres massifs est schématisé selon le profil décrit à la Figure (II.6.).

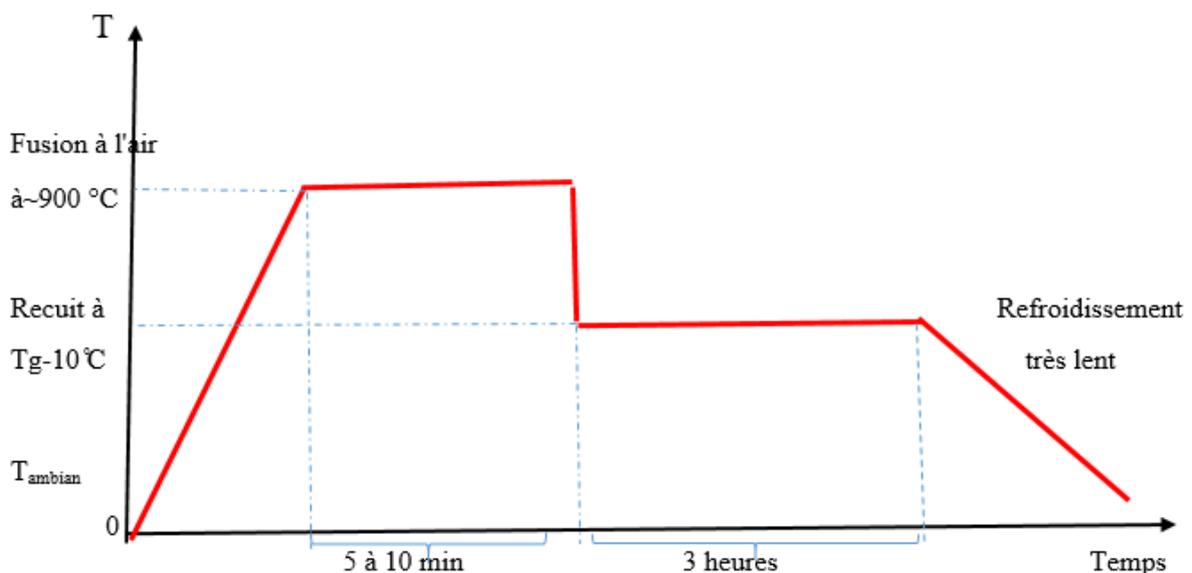


Figure II.6 : Profil thermique adopté pour l'élaboration des verres à base Sb_2O_3 .

II. 2. Techniques de caractérisation

Comme nous le savons, le verre est un matériau qui a plusieurs utilisations dans la vie quotidienne et dans les appareils de toutes sortes, des fenêtres de la maison aux écrans tactiles des téléphones portables. Le fait que l'utilisation généralisée résulte de l'exploitation des innombrables propriétés différentes de ce matériau synthétique, générant des applications en constante évolution.

Les propriétés du verre dépendent de sa composition, et nous pouvons parler des principales propriétés du verre, dont les plus importantes sont : les propriétés structurelles, thermiques et optiques. La figure (II.7) résume également les dispositifs expérimentaux utilisés et les caractéristiques que chaque dispositif peut mesurer, nous en reparlerons en détail dans les paragraphes suivants des rubriques.

 <p>Kit de détermination de la densité (OHAUS).</p>	 <p>Spectromètre Perkin-Elmer Spectrum Two.</p>
masse volumique	Spctre de transmission infrarouge
 <p>Spectromètre Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR.</p>	 <p>Spectrofluoromètre Jobin Yvon Fluorolog-FL3-11 de Horiba Yvon</p>
Spctre d'absorption (UV-Visible-NIR)	Spctre d'émission et durée de vie expérimental

Figure II.7 : Principaux dispositifs expérimentaux utilisés pour caractériser les verres.

II.2.1. Techniques de caractérisation thermique

II.2.1 .1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

L'analyse thermique est un mécanisme qui permet d'identifier le comportement d'une substance particulière en fonction de la température. En effet, lorsqu'une substance subit une transformation physique ou chimique, cette transformation s'accompagne d'une perte ou d'une absorption de chaleur. Nous nous appuyons sur la DSC, qui est un outil utilisé pour déterminer le comportement thermique des matériaux. Cette technique repose sur le principe de mesurer le flux de chaleur afin que la température de l'échantillon augmente de manière régulière. (Taux de chauffe = 10° C/min) ; ce flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre C_p à une température donnée. La figure de l'instrument DSC est constituée de deux éléments chauffants, un pour la nacelle contenant l'échantillon et un pour la nacelle contenant la référence (voir Figure II.8). Le principe expérimental permet une calorimétrie différentielle (DSC) dans laquelle l'échantillon et le corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules scellées identiques, insérées dans la cellule de l'appareil DSC, puis thermorégulées, débit libérant ou absorbé par le échantillon conservé. En effet, l'échantillon est exposé à une différence de température, d'enthalpie, qui laisserait prévoir une modification physique ou chimique (accident thermique). Le flux de chaleur produit successivement par émission ou absorption de chaleur correspond à un phénomène exothermique ou endothermique. Les analyses sont réalisées sous gaz inerte propre (par exemple azote ou argon) pour éviter toute interaction de la substance à étudier avec l'atmosphère du four.

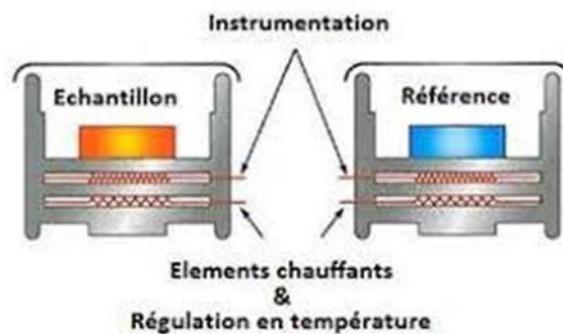


Figure II.8 : Schéma d'une cellule DSC.

II.2..12.Principe expérimental de mesure de Tg, Tx, Tp, Tf

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune conversion et absorbent la chaleur du four de manière continue. Comme il n'y a pas de flux de chaleur, le thermogramme a un plateau appelé la ligne de base. A la température de transition vitreuse Tg, qui est la propriété fondamentale du verre, est l'écart par rapport à la ligne de base qui se situe sur une plage de température. Cet écart, qui traduit un changement de capacité calorifique c'est-à-dire le passage du Cp du solide au Cp du liquide, correspond à la transition vitreuse. L'échantillon de verre au passage de cette température Tg, se comporte comme une substance molle, avant la température de transition vitreuse Tg, et après cela, la viscosité décroît continûment et progressivement avec la température. Lorsque la viscosité devient faible, le mouvement des atomes est tel qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation qui se manifeste en analyse thermique par un pic exothermique. Le cristal a un effet négatif sur la formation de verre solide et la perte des propriétés de transparence optique. Deux températures définissent cette phase, la température de début de cristallisation Tx et la température de cristallisation totale Tp au sommet du pic exothermique. A plus haute température, le cristal fond à son tour et le thermogramme montre alors un pic endothermique car cette fusion nécessite une absorption de chaleur. On observe ensuite la température de fusion Tf au début de ce pic de fusion. Les températures Tg, Tx et Tf sont également déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe comme dans (Figure. II.9). La stabilité du verre peut également être estimée à l'aide de plusieurs expressions mathématiques dont les plus importantes sont :

□ Le facteur de stabilité S donné par Saad et Pauline [2] tient compte de la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc (Tp-Tx) plus grand, plus le verre est stable vis-à-vis du déglacage, est donnée par expression :

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \quad (1)$$

□ Aussi, un critère simplifié est utilisé pour estimer la stabilité du verre : un verre avec un $\Delta T = T_x - T_g$ supérieur à 100 °C est considéré comme stable face à un cristal. A partir de cette valeur, il devient possible d'envisager la formation d'un verre (fibreuse, de moulage).

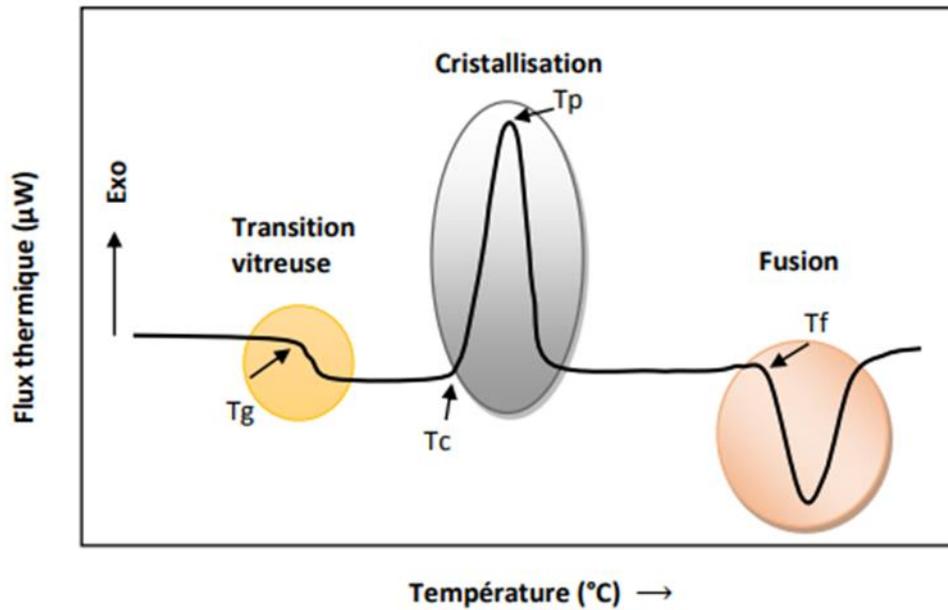


Figure II.9: Courbe DSC (thermogramme) conventionnelle du système Sb_2O_3 .

II.2.2 Techniques de caractérisation structurales

II.2.2.1 Diffraction aux rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à poudre Bruker D8 Advance XRD (Figure. II.10). Les mesures sont effectuées à température moyenne et à une longueur d'onde du cuivre ($\lambda K\alpha = 1,54056$).

L'échantillon se présente sous la forme d'une poudre, ou sous la forme d'un flocon solide plat. Des rayons X sont envoyés à cet échantillon, et le détecteur tourne autour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X en fonction de la direction, de sorte que l'échantillon tourne en même temps, ou peut-être le tube qui produit le X- rayons est tourné [3]. Cette technique est utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Les rayons X de longueur d'onde λ lorsqu'ils frappent un matériau cristallin sont déviés dans la même direction que l'angle d'incidence selon la loi de Bragg définie par :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

Avec :

- d = distance de grille, c'est-à-dire la distance entre deux plans Cristallographie.

- θ = moitié de l'angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n = ordre de réflexion (entier).
- λ = la longueur d'onde des rayons X.



Figure II.10 : Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE,

Grâce à la DRX, nous avons pu vérifier le caractère amorphe des échantillons composites où le verre par opposition au cristal présente une perturbation observable en diffraction des rayons X. En effet, les spectres DRX montrent de grands renflements (halos) résultant de distributions de raies liées au désordre structural, sans raies distinctes caractérisant un matériau cristallin (voir Figure(II11)) [4]. Quant aux matériaux cristallins, leurs niveaux peuvent être déterminés par les indices de Miller $\{hkl\}$, c'est-à-dire que l'on peut indexer leurs pics de diffraction en fonction de ces indices.

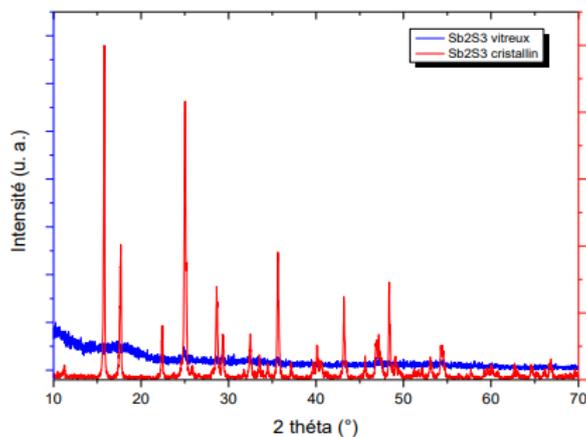


Figure II.11 : Spectre de DRX de poudre de Sb₂S₃ cristallin et vitreux [4].

II.2.2.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption ou la réflexion du rayonnement électromagnétique [5], et la spectroscopie de transmission infrarouge permet d'obtenir des informations sur les fréquences de vibration des liaisons d'un composé particulier. Ces fréquences dépendent de la nature de la liaison et du point de symétrie de la molécule, et donc de l'environnement des atomes impliqués dans cette liaison. L'absorption de la lumière dans les régions visible et ultraviolette du spectre est due à des décalages électroniques, tandis qu'il existe des décalages électroniques à faible énergie dans la région infrarouge du spectre qui sont dus à des transitions vibrationnelles [6]. Les rayons infrarouges sont des ondes électromagnétiques ; qui se produisent entre $0,8 \mu\text{m}$ et 1mm , c'est-à-dire entre le rayonnement visible et le rayonnement micro-onde ; Le rayonnement infrarouge est divisé en infrarouge proche ($0,8 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$), infrarouge moyen ($1,4 \mu\text{m}$ à $3 \mu\text{m}$) et infrarouge lointain ($3 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$). Les spectres de transmission entre 4000 et 400cm^{-1} ($2,5 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$) ont été enregistrés via un spectrophotomètre BRUKER TENSOR 37 (Figure. II.12). Et il est contrôlé par ordinateur avec Winlab UV, avec une précision de 4cm^{-1} . Par conséquent, à partir du spectre de transmission infrarouge, nous pouvons déterminer plusieurs informations sur le matériau étudié, dont les plus importantes sont : la quantité de valeur de teneur en OH dans le verre, les impuretés dans le verre et la limite de transmission infrarouge.

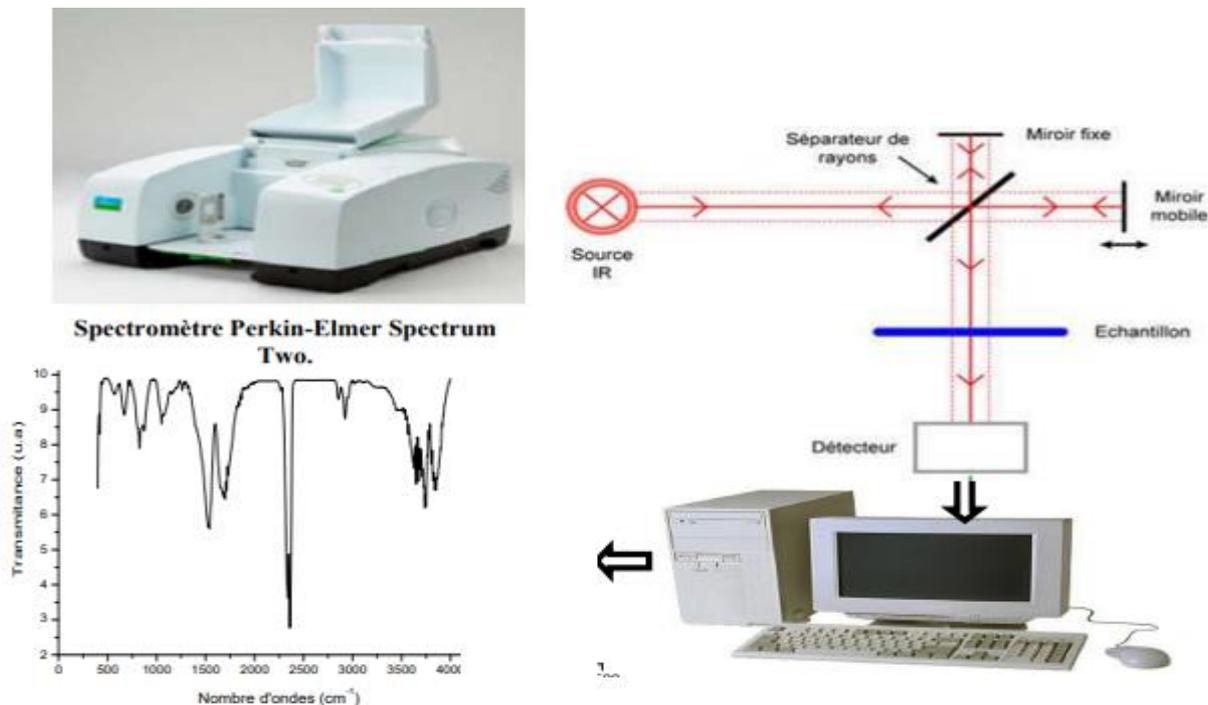


Figure II.12 : Spectromètre FTIR et son principe de fonctionnement

II.2.3. Techniques de caractérisation optique

II.2.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

L'absorption optique dépend de l'interaction du rayonnement lumineux avec la matière dans le domaine spectral visible et proche infrarouge [07]. Pour les verres dopés, l'étude de l'absorption optique met en évidence les transitions électroniques d'absorption dans le domaine de la transparence des matériaux. Cependant, l'absorption de la matière dans l'ultraviolet proche et visible est largement exploitée en analyse quantitative, par l'application de la loi de Beer-Lambert [8, 9]. Les mesures de densité optique des verres ont été faites en les enregistrant avec un spectromètre BRUKER TENSOR 37, représenté sur la figure (II.13) Couvrant le domaine proche et moyen infrarouge fonctionnant entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant le logiciel Winlab UV. L'exploitation de ces courbes permet de déterminer certaines propriétés optiques du verre analysé : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption, largeur de queue de bande de valence, indice de réfraction. La densité optique peut être calculée par l'équation suivante :

$$DO = A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

Où A est l'absorbance ou la densité optique à une longueur d'onde λ . À partir du spectre d'absorption, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption, la bande discrète, l'indice de réfraction, la section efficace d'absorption, etc.

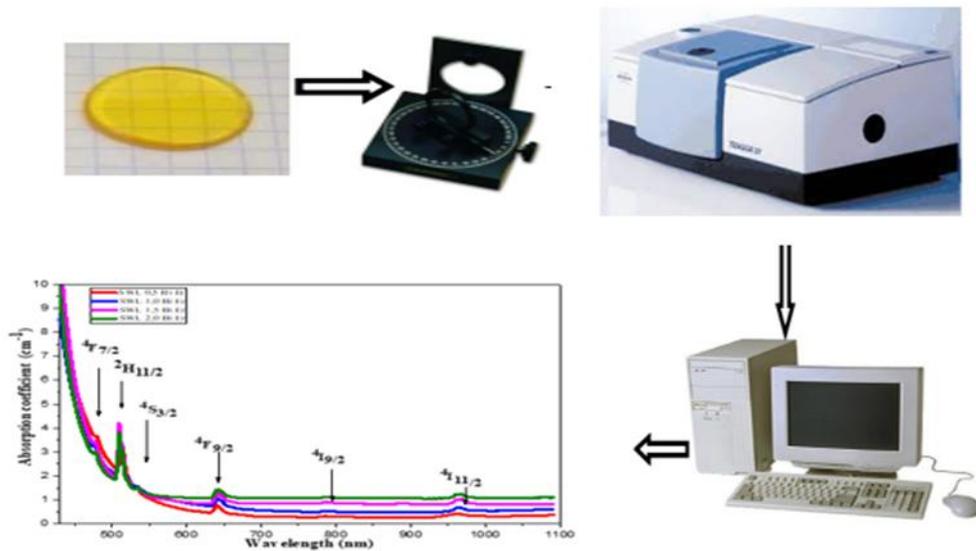


Figure II.13 : Principe de fonctionnement dispositif Spectromètre BRUKER TENSOR 37 UV-Visible.

II.2.3.2 Mesures de photoluminescence et de déclin de fluorescence

Histoire: Le terme luminescence fut inventé par le physicien allemand Eilhard Wiedemann (fils de G.H. Wiedemann) en 1888, à partir du mot latin *lumen*, signifiant lumière. Si le phénomène est connu depuis l'Antiquité et à travers différentes civilisations, il faudra attendre les travaux de John Herschel, Edmond Becquerel et George Gabriel Stokes au milieu du XIX^e siècle pour tenter de répondre sur l'origine du phénomène de manière scientifique. Il faudra ensuite attendre les années 1920-30, pour distinguer de façon concrète la fluorescence de la phosphorescence grâce aux travaux des physiciens Jean et Francis Perrin² et l'introduction du diagramme de Jabłoński par le physicien polonais Alexandre Jabłoński :

Luminescence : Photoluminescence (PL) ou spectroscopie électromagnétique fluorescente ou émission de lumière dite "froide" par opposition à la lueur dite "chaude". La lumière émise par luminescence résulte des interactions entre particules chargées électriquement. Dans les cas les plus courants, ce sont les transitions électroniques qui se produisent dans les atomes, les molécules ou les cristaux qui provoquent l'émission de photons. L'énergie émise sous forme de lumière lors de la transmission peut être fournie initialement sous forme électrique, chimique, mécanique ou lumineuse.

Les spectres d'émission à température tempérée dans les domaines infrarouge et UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-3 FL3-11, comme illustré à la Figure (II.14).

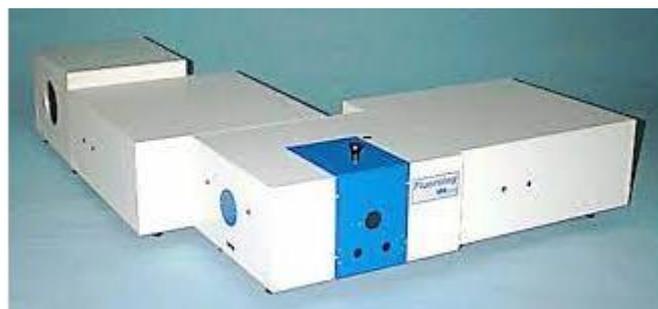


Figure II.14 : spectromètre HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-3 FL3-11

Le principe: Le principe de fonctionnement typique du spectromètre Jobin Yvon Fluorolog-3 FL3-11 est illustré à la figure(II.15). La source est une lampe à hélium-xénon qui fournit un large spectre d'excitation. Un spectromètre d'excitation est placé entre la source et l'échantillon pour déterminer la longueur d'onde d'excitation. Ces matériaux peuvent être solide, liquides ou gazeux. Une fois que le faisceau excitateur interagit avec l'échantillon, l'onde émise peut être traitée par un spectromètre d'émission qui envoie le signal au détecteur photomultiplicateur. L'intensité de la lampe He-Xe variant avec la longueur d'onde, les spectres sont également corrigés en fonction de la longueur d'onde d'excitation choisie [10,11]. La durée de vie des niveaux excités transmis est mesurée en analysant leur fluorescence à l'aide d'un dispositif d'enregistrement de décroissance identique à celui utilisé pour l'enregistrement de fluorescence. Les avantages de l'analyse PL résident dans la simplicité de la mesure optique et la possibilité de rapporter les propriétés optiques du matériau étudié [12].

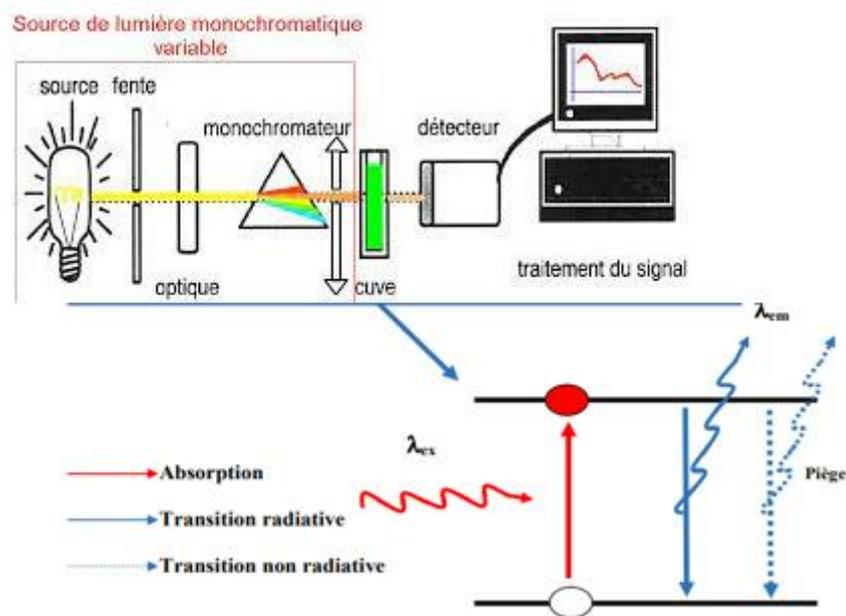


Figure II.15 : Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence et de mesure d'un spectrofluoromètre.

II.2.4. Paramètres physiques

II.2.4.1 Masse volumique

La densité n'est pas une propriété principale, elle est considérée comme la masse de ce verre par unité de volume et cette quantité est exprimée en g/cm^3 . Mais en revanche, il est d'une grande importance pour le calcul d'autres propriétés, notamment le module d'élasticité, la concentration en ions de terres rares dans le verre, etc. car il détermine le rôle que peuvent jouer différents composants dans les réseaux du verre.

La densité des deux verres a été mesurée en utilisant la méthode de poussée d'Archimède dans un solvant, de l'eau distillée. Le principe de mesure est relativement simple car cette méthode consiste à peser l'échantillon dans l'air (m_{air}) puis dans un solvant (m_{eau}) de densité connue (ρ_{eau}) à T. Les verres en vrac utilisées doivent être exemptes de bulles et leur densité doit être déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \rho_{\text{eau}} \quad (4)$$

La balance utilisée pour ces mesures est une Mettler Toledo XS 64, qui permet une mesure de densité avec une précision de $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$. La figure (II.16) illustre la procédure de mesure de la densité.

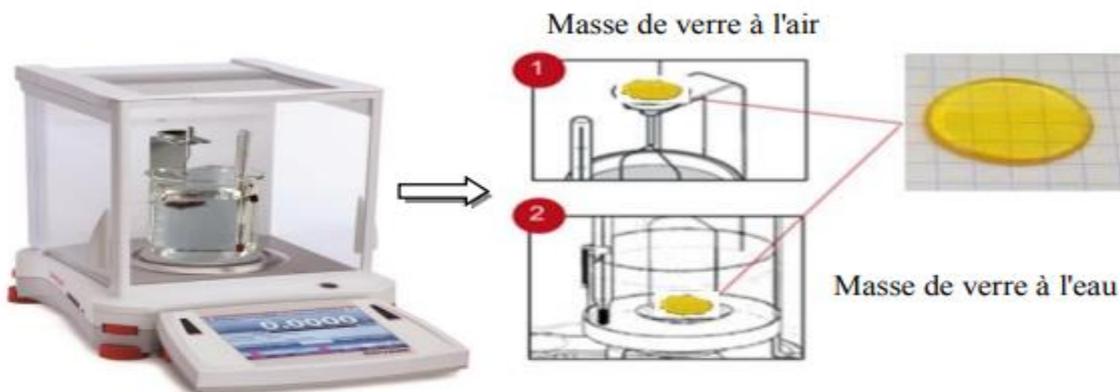


Figure II.16 : Kit de mesure de la densité (de type OHAUS Adventurer AX).

La densité de toute substance est déterminée par sa masse par unité de volume, selon la relation suivante : $\rho = \frac{m}{V}$. (5)

m : la masse exprimée en g

V : le volume exprimé en cm^3

II.2.4.2. Volume molaire

Quant au volume molaire qui ne contient qu'une mole d'ions verre, il a des dimensions volumiques et s'obtient par la relation suivante : $V_M = \frac{\bar{M}}{\rho}$ (6)

ρ : la densité ou masse volumique (g/cm³)

\bar{M} : la masse molaire

II.2.4.3. Concentration en ions dopants

$$N[\text{ions/cm}^3] = (X) \times \frac{N_A M(\text{mol \%}) \rho}{\bar{M}} \quad (7)$$

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

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

N_A : Le nombre d'Avogadro.

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

ρ : La densité du verre

II.2.5 Modules Elastiques

II.2.5.1 Définition

Le verre est considéré comme un matériau solide élastique, c'est-à-dire que lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique à la limite d'élasticité, il est complètement réversible [13]. Aussi, on dit que la déformation est élastique si le corps solide retrouve sa forme d'origine sous l'influence de force [14]. Sinon, c'est une déformation permanente. La déformation est la différence relative de dimension, et elle dépend de la force appliquée par unité de surface : la contrainte. Tant que les déformations sont faibles, elles sont considérées comme proportionnelles aux contraintes. Les coefficients d'élasticité usuels les plus importants sont

généralement ; Le module d'Young (E) vaut [15] : $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ (8)

Si la contrainte sur tous les côtés conduit au compactage, déterminer le module de rigidité K. La contrainte de cisaillement conduit au processus de cisaillement. Le module G correspondant a reçu plusieurs dénominations : module de cisaillement, de glissement et de torsion. Le module longitudinal L exprime l'allongement de l'échantillon sous l'influence de la contrainte longitudinale. Pendant l'étirement, la contraction transversale se produit dans la

direction perpendiculaire de l'allongement. Le rapport entre la contraction tangentielle relative et l'allongement relatif correspond à un facteur appelé coefficient de Poisson ν . Les deux ou deux modules flexibles peuvent être connectés via les relations suivantes [15] :

$$E = 2(1 + \nu) G \quad (9)$$

$$E = 3(1 - 2\nu) K \quad (10)$$

II.2. 5.2 Calcul des modules élastiques

Les modules élastiques E , G , K , ν sont déduits par les vitesses de propagation longitudinales V_L et transversales V_T d'après les expressions suivantes [16] :

$$\text{Module de Young [G Pa]: } E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (11)$$

$$\text{Module de cisellement [G Pa] : } G = \rho V_T^2 \quad (12)$$

$$\text{Module longitudinale [G Pa] : } G = \rho V_T^2 \quad (13)$$

$$\text{Module volumique [G Pa] : } K = \rho(3V_L^2 - 4V_T^2/3) \quad (14)$$

$$\text{Coefficient de Poisson : } \nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (15)$$

- V_L : La vitesse de propagation longitudinale [m/s].
- V_T : La vitesse de propagation transversale [m/s].
- ρ : La masse volumique [g/cm].

II.2.5.3 Principe expérimental

La méthode la plus simple et non destructive est basée sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et des vitesses de propagation transversale d'une onde ultrasonore dans le matériau étudié. Les ondes ultrasonores sont des vibrations mécaniques dont la fréquence est comprise entre 10 kHz et quelques centaines de MHz. Lors de nos mesures, les transducteurs utilisés ont une fréquence de 10 MHz.

Toute substance peut être cartographiée par un réseau de masses élémentaires représentées par des atomes reliés entre eux par des forces ioniques. Si les liaisons sont solides, le mouvement des ondes se déplacera instantanément et tous les atomes se déplaceront en phase. La présence de liaisons élastiques provoque un décalage temporel qui

augmente avec la distance et montre la vitesse de propagation des ondes directement liée à la rigidité des liaisons atomiques [17]. Dans les milieux qui ont une petite longueur d'onde par rapport aux dimensions latérales du milieu, il existe deux types d'ondes qui se propagent à des vitesses différentes : Les ondes de traction et de pression, également appelées ondes longitudinales, correspondent au déplacement des particules parallèlement à la direction de propagation des ondes, comme le montre la figure (II.17-a). Quant au second type, les ondes de cisaillement, ou ondes dites transverses, qui correspondent au déplacement des particules primaires composant le milieu dans une direction perpendiculaire à la propagation de l'onde (figure II.17-b). Les transducteurs piézoélectriques sont représentés par des émetteurs et des récepteurs (figure II.18). La mesure du temps d'aller-retour d'une onde entre deux échos successifs permet de calculer la vitesse de propagation de l'onde à partir de la relation :

$$V = \frac{2e}{\tau} \quad (16)$$

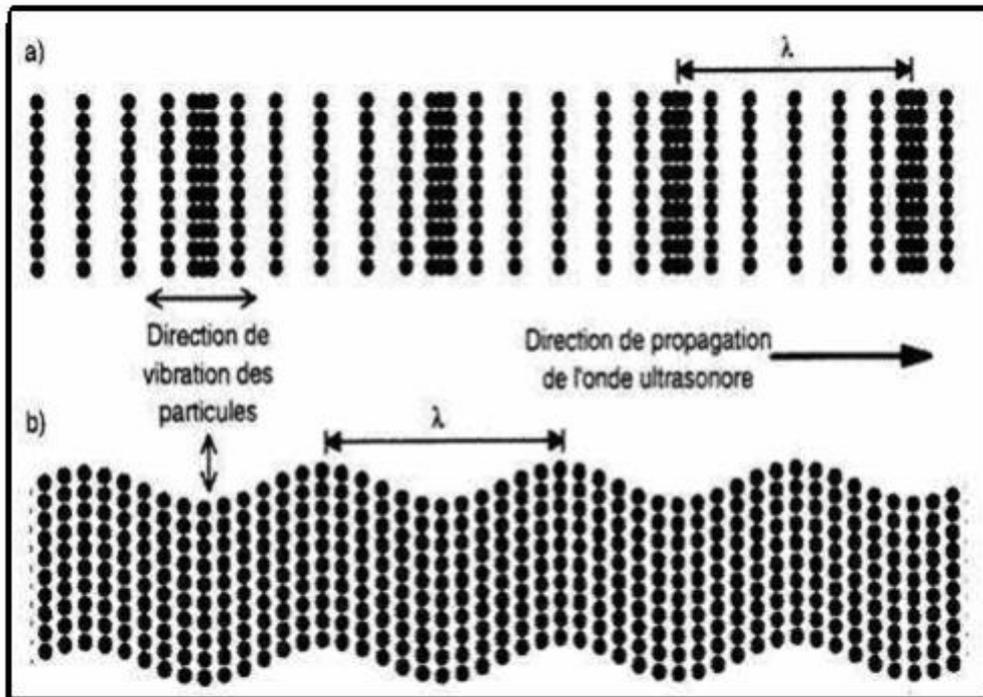


Figure II.17 : Diverses propagations d'ondes dans un milieu homogène et infini.

a- ondes longitudinales et b- ondes transversales

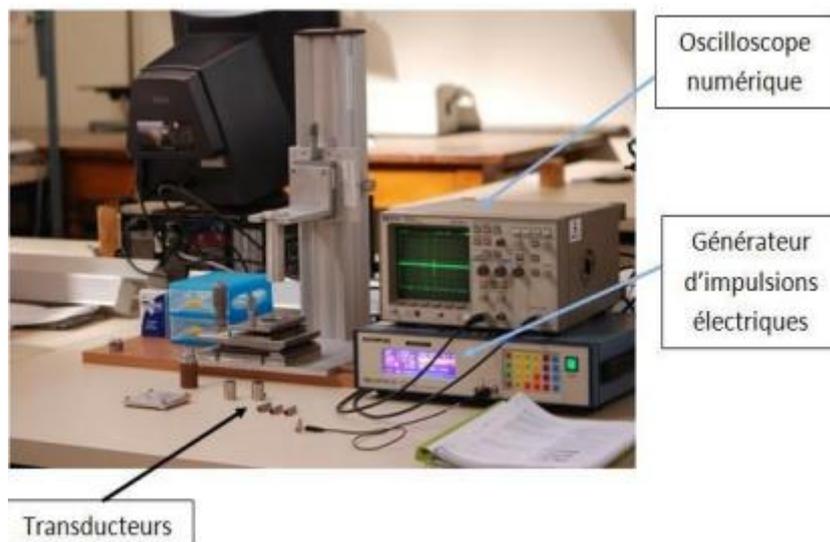


Figure II.18 : Technique ultrasonore par réflexion.

Bibliographie du chapitre II

- [01] S. MIHI, Thèse doctorat, l'université Biskra, 2019.
- [02] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum 11 (1987)19-20.
- [03] A. BEDRA, Mémoire magistère, Université Constantine, 2012.
- [04] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffraction, éd. Wiley Interscience, 1996
- [05] S. Ay. Ossen, Thèse doctorat, Université Toulouse, 2012.
- [06] D. Aboutaleb, Thèse doctorat, Université Boumerdes, 2010.
- [07] A. Taabouche, Thèse doctorat, Université Constantine, 2015.
- [08] J. H. Van Der Maas et Heyden, Second édition, 1972.
- [09] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, De Boeck, 1991.
- [10] F. Hild, Thèse doctorat, Université Lorraine, 2015.
- [11] A. Alessi, M. Salvalaggio, G. Ruzzon. Journal of luminescence 134 (2013) 385-389.
- [12] S.A. Hocine, Thèse doctorat, Université Skikda, 2015.
- [13] H. Guezzoun, Mémoire magister. Université Ouargla, 2012
- [14]N. P. Bansal, R. H. Doremus, Handbook of Glass, AcademicPress, New York, 1986.
- [15]J. Barton, C. Guillemet, EDP sciences, (2005) 44-47.
- [16] A. Bedra, M.T. Soltani, Annales de Chimie-Sciences des Matériaux, 46 (6) (2022) 287-293
- [17] L. Landau, E. Lifchitz, Tome 7, Théorie de l'élasticité, Chap. III, Edition Librairie du globe, 1990.

CHAPITRE III

Propriétés physiques des verres dans le système quaternaire (SWL(x)BiEr0.25).

I.1 Introduction

Les verres d'oxyde de métaux lourds (HMOG) sont considérés comme Sb_2O_3 , TeO_2 , Bi_2O_3 ,...etc. Il est d'une grande importance en raison de sa faible énergie photonique. Ils se sont avérés être de bons candidats, pour des applications optiques, et parmi ces matériaux, le verre d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) avec oxyde de Bismuth a un potentiel intéressant [1, 2].

Nous avons étudié en particulier le système quaternaire (SWL(x)BiEr0.25), la préoccupation portait principalement sur l'effet de la concentration d'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 sur les propriétés physiques et mécaniques des verres d'antimoine

Les échantillons préparés seront soumis à diverses mesures physiques et prendront en compte le véritable potentiel de ces verres dans la technologie des télécommunications. Nous présenterons toutes les données extraites de l'étude thermique, qui peuvent fournir des informations sur la stabilité du verre ainsi que la densité, le coefficient de dilatation et le module d'élasticité. Des mesures de transmission optique ont également été effectuées dans les domaines visible, ultraviolet et infrarouge.

II.2. Préparation des échantillons

Nous avons développé des échantillons de verre dans le système $(80 - X)Sb_2O_3 - 10Li_2O - 10WO_3 - (X) Bi_2O_3 - 0.25 Er_2O_3$ ($x = 0.25$ à 2 (% mol.)), afin de mesurer les propriétés thermiques, physiques, optiques et élastiques.

Les échantillons étaient fabriquées dans des creusets en tubes de verre de borate, c'est-à-dire en verre ordinaire. Ils sont enduits après les détails et donc jetés après chaque utilisation. Comme le système de verre contient du tungstène et de Bismuth, le bain met un temps assez long à fondre ; ce qui affecte les creusets de borate. La figure (III.1), montre quelques échantillons de verre coulé et recuit.

On note également, que tous les échantillons ont une couleur jaunâtre car ils contiennent du WO_3 et Bi_2O_3 . Chaque fois que l'élément Bismuth (Bi_2O_3 .) augmente, ce qui assombrit la couleur..



Figure III.1: Photographie des échantillons de verre dans le système SWLi(x) BiEr0.25

III. Propriétés des verres

En ajoutant du Bismuth aux composés de verre obtenus, nous cherchons à rechercher l'étendue de l'effet du Bismuth sur les propriétés physiques et thermiques, et à trouver le rapport approprié pour améliorer les échantillons à l'étude en fonction des besoins de la technologie moderne. Dans cette section nous allons présenter de manière très générale les principales caractéristiques des verres étudiés, selon l'examen de leurs propriétés mécaniques, thermiques et optiques, telles que décrites dans les rubriques suivantes.

III.1 Propriétés Mécaniques

Les propriétés mécaniques du verre dépendent de l'énergie de cohésion, qui est liée aux forces chimiques de liaison. Afin de vérifier l'effet de la concentration molaire de chaque composant du composé verrier sur le comportement mécanique, nous avons effectué des mesures de densité, de volume, et de module d'Young.

III.1.1 Masse volumique

La masse volumique ρ des verres a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans un solvant, de l'eau distillée. On peut facilement déduire la valeur de volume molaire à partir la masse volumique de verres d'après la formule $V_m = \bar{M} / \rho$,

ρ : la densité ou masse volumique (g/cm^3),

\bar{M} : masse molaire du verre.

Les valeurs obtenues de la densité et du volume molaire est donnée avec une incertitude estimée à $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (III.1). Les variations de la densité et du volume molaire suivant les concentrations en Bi_2O_3 sont reportées sur la figure (III.1).

Tableau III.1 : Densité et volumes molaires en fonction de la composition du verre.

Echantillon	Densité ± 0.01 (g/cm^3)	V_M (cm^3/mol)
SWL 0.25BiEr0.25	5.055	52.440
SWL0.5BiEr0.25	5.061	52.459
SWL1.0BiEr0.25	5.075	52.492
SWL1.5BiEr0.25	5.089	52.524
SWL2.0BiEr0.25	5.102	52.559

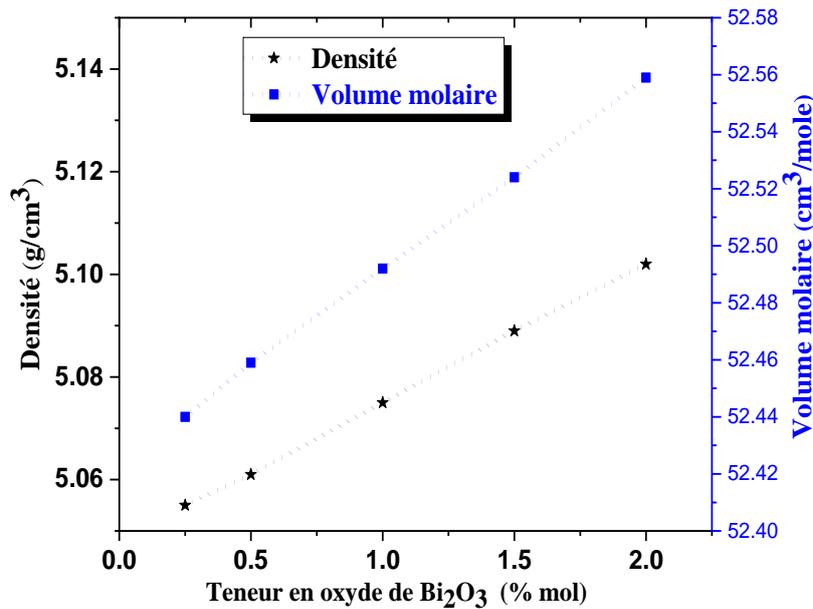


Figure III.2 : Evolution de la densité et volumes molaires en fonction de Bi₂O₃ .

La tendance générale des courbes (figure III.2) est une augmentation linéaire de la densité (5.048 à 5.102 g.cm⁻³) avec l'incorporation d'oxyde de bismuth Bi₂O₃ et la diminution de la concentration en Sb₂O₃, tel que, la densité de Sb₂O₃ vitreux estimée à 5,05 g cm⁻³ [3], mais la densité de Bi₂O₃ : 8.9 g.cm⁻³[4]. Cette tendance résulte principalement de l'incorporation progressive des ions Bi³⁺ plus lourds par rapport aux ions plus légers Sb³⁺. Etant donné que la masse volumique de WO₃ cristallin est de 7.16 g.cm⁻³, la densité de Li₂O : 2.11 g.cm⁻³, on peut là encore dire que le verre acquiert progressivement certaines caractéristiques physiques de Bi₂O₃. D'une autre coté on note l'augmentation de façon monotone du volume molaire (52.421 à 52.559 cm³/mole), avec l'addition de la teneur Bi₂O₃, ce qui indique que la topologie du réseau change de manière significative avec la composition. En revanche, ces tendances s'expliquent assez simplement par le remplacement des ions Sb³⁺ plus légers par des ions Bi³⁺ plus lourds, causée par une croissance de l'espacement interatomique, puisque les atomes de Bi ont des rayon ioniques supérieure à celui d'antimoine dans l'ordre R_{Bi³⁺}(1.20Å) > R_{Sb³⁺}(0.74Å).

III.1.2 Modules élastiques

Les valeurs des vitesses de propagation longitudinale et transversale des ondes sont obtenues, ce qui permet de déterminer le module d'élasticité, puisque si la contrainte est une simple traction uniaxiale, alors la déformation est sous forme d'allongement caractérisé par le module d'élasticité de Young. Les valeurs des vitesses de propagation longitudinale et transversale, du module d'Young E, du module de cisaillement G, du module de contrainte K, du module longitudinal L et du coefficient de Poisson ν pour les verres des systèmes SWLi(x) BiEr0.25, le module d'Young exprime la capacité d'un matériau à se déformer sous l'influence de la pression appliquée. Ceci est d'autant plus élevé que la déformation brutale est minime. De ce fait, la vitesse de propagation des ondes sonores est plus rapide puisque l'espace du matériau est plus compact. La structure en verre résistante et indéformable a un module d'Young élevé. Rappelons que les valeurs des opérandes élastiques sont calculées selon les relations [5] :

$$\text{Module de Young [G Pa]} \quad : E = \rho V_T^2 \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (1)$$

$$\text{Module de cisaillement [G Pa]} : G = \rho V_T^2 \quad (2)$$

$$\text{Module longitudinale [G Pa]} : G = \rho V_T^2 \quad (3)$$

$$\text{Module volumique [G Pa]} \quad : K = \rho(3V_L^2 - 4V_T^2/3) \quad (4)$$

$$\text{Coefficient de Poisson} \quad : \nu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (5)$$

- V_L : La vitesse de propagation longitudinale [m/s].
- V_T : La vitesse de propagation transversale [m/s].
- ρ : La masse volumique [g/cm].

Les valeurs des vitesses de diffusion longitudinale V_l et transversale V_t , du module d'Young E, du module de cisaillement (Coulomb) G, du module volumique K, du module longitudinal L et du coefficient de Poisson ν pour les verres, SWLi (x) BiEr0.25, sont regroupés dans le tableau (III-2).

Tableau III-2 : Modules élastiques des verres du système SWLi (x) BiEr0.25

Composition	ρ (Kg/m ³)	VL (m/s)	VT (m/s)	L (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	ν
SWL0.25BiEr0.25	5055	2738	1625	37.80	32.70	13.32	20.09	0,210
SWL0.50BiEr0.25	5061	2907	1714	42.76	36.68	14,87	22.94	0,233
SWL1.00BiEr0.25	5075	2951	1741	44,20	37,93	15,38	23.69	0,233
SWL1.50BiEr0.25	5089	2988	1747	45.43	38.50	15.53	24.72	0,240
SWL2.00BiEr0.25	5102	2941	1770	44,13	38.87	15,98	22.82	0,216

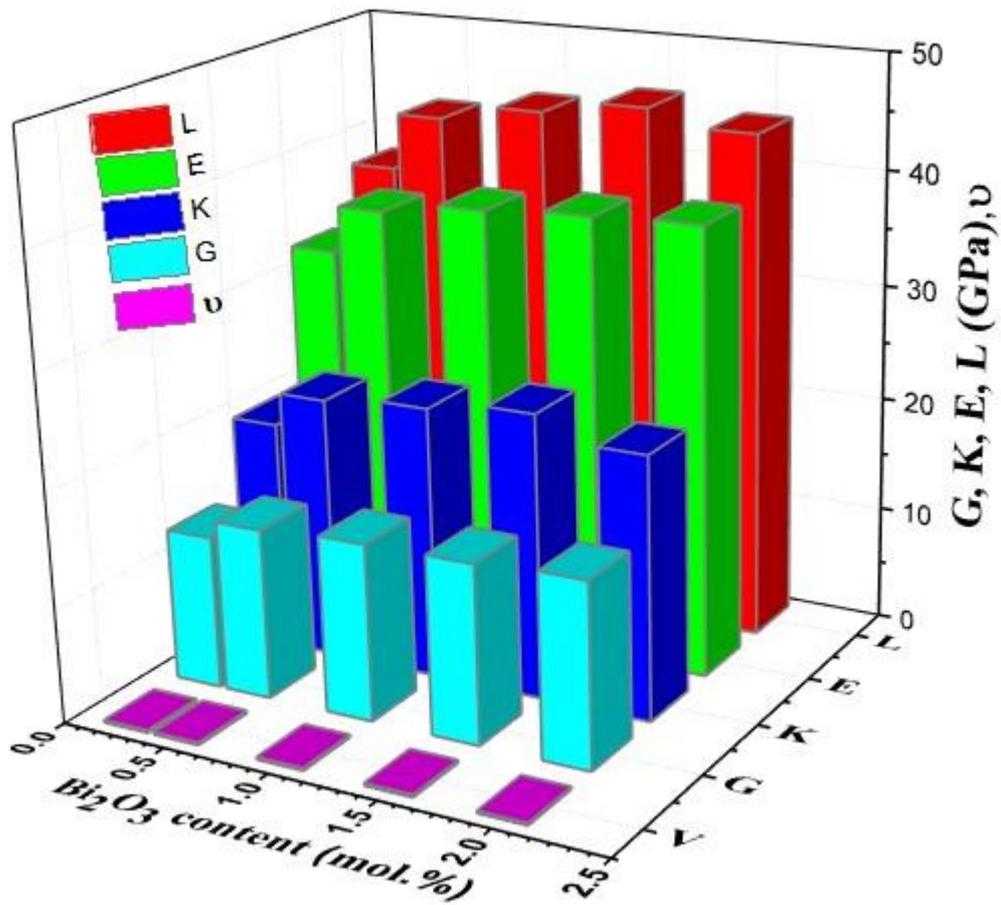


Figure III.3. Variation des modules élastiques des verres SWL(x)Bi Er0.25

D'après les résultats obtenus et enregistrés dans le tableau (III.2) et figure (III.3). On note que les valeurs de module d'Young augmentent avec l'ajout de Bismuth et restent confinées entre 32.70 et 38.87 GPa, donc ces verres ont un coefficient d'Young relativement élevé, ce qui correspond et soutient les résultats de l'étude thermique, qui à la fois, ils confirment que la structure du verre n'est pas sensible à la déformation, et que la rigidité et la cohésion sont augmentent avec l'augmentation du Bismuth.

En contrainte hydrostatique, on utilise le module de compression K ; le coefficient de Poisson représente le rapport entre la contrainte longitudinale et la contrainte transversale et caractérise la contraction d'un matériau perpendiculaire à la direction de la force appliquée, signifiant qu'il existe une relation entre le coefficient de Poisson et la structure du verre [6]. De plus, des articles scientifiques confirment que les oxydes de verre ont un coefficient de Poisson compris entre 0,15 et 0,3 [5]. Le coefficient de Poisson est d'environ 0,25 dans le cas où le verre est déformé par allongement (dilatation) ou compression des unités structurales, mais si une certaine énergie provoque une déformation dans le tétraèdre, le module de Poisson est inférieur à 0,25, et il est supérieur s'il y a une distorsion ionique en plus de la distorsion du réseau [7]. Grâce à notre étude, nous avons constaté que le module de Poisson est confiné entre 0,21 et 0,24. Quant au module de compression K , il prend la plus grande valeur de 24,82 GPa pour l'échantillon SWL1,5BiEr0,25. Déforme et renforce la structure, ce qui contribue à améliorer les propriétés mécaniques.

En augmentant les valeurs de Bismuth du composé et en utilisant des relations, nous avons constaté que l'allongement de l'échantillon sous l'effet de la contrainte appliquée (L linéaire), change avec le changement de la quantité de Bismuth comme suit. 37.80, 42.76, 44.20, 45.43, 44.13, également en ce qui concerne le module de cisaillement (Shear modulus G), exprime la déformation transversale subite par l'application d'une contrainte, sa valeur augmente comme suit 13.32, 14.87, 15.38, 15.53, 15.98. En général, ces valeurs ont le même volume que celles affichées dans d'autres matières comburantes. Les résultats obtenus confirment que, Bismuth travaille à améliorer les propriétés mécaniques du verre étudié

III. 2 Propriétés thermiques

Les températures caractéristiques des échantillons de verre, représentées par la température de transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_x et la température de pic de cristallisation T_p , ont été mesurées par analyse différentielle de balayage thermique c'est-à-dire mesure de balayage différentiel dont le principe a été évoqué dans le deuxième chapitre.

Par calorimétrie différentielle (DSC) à une vitesse de chauffe de 10 °C/min. entre la température ambiante et 500 °C (Chapitre II). Avec une sensibilité meilleure que 0,1 °C, la précision de température estimée est de ± 2 K pour la température de transition vitreuse T_g et de ± 1 K pour la température de cristallisation maximale T_p . La température de transition vitreuse est une mesure de la température à laquelle la viscosité du système atteint l'équilibre thermique et sa valeur est liée à la rigidité du réseau [8] et dépend du degré d'interconnexion. L'augmentation des valeurs de température de transition vitreuse peut s'expliquer par une augmentation des énergies de liaison et une augmentation de la densité de liaison[9]. Le but principal de l'analyse thermique est : De déterminer les températures caractéristiques des échantillons de verre et d'évaluer les critères de stabilité à la dévitalisation. Les paramètres de stabilité thermique S et $\Delta T = T_x - T_g$ ont été déduits donnant une évaluation de la stabilité contre le déglacage. Valeurs de température caractéristiques des échantillons ; Ils sont résumés dans le tableau (III.3). Ils ont été calculés par les courbes de la figure(III.4) du DSC.

Tableau III.3 : Verre SWL(x)Bi Er0.25 et leurs propriétés thermiques.

Echantillon	Sb_2O_3 (mol %)	Li_2O (mol %)	WO_3 (mol%)	Bi_2O_3 (mol %)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
SWL0.25BiEr0.25	79.75	10	10	0.25	275	425	--	150
SWL0.50BiEr0.25	79.50			0.50	278	433	--	155
SWL1.00BiEr0.25	79.00			1.00	281	462	--	181
SWL1.50BiEr0.25	78.50			1.50	283	467	467	184
SWL2.00BiEr0.25	78.00			2.00	285	473	--	188

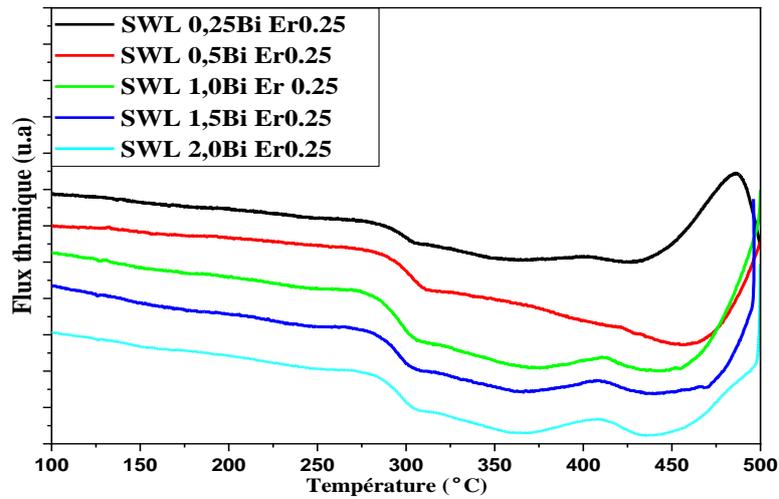


Figure III.4 : Courbes de DSC des verres de composition SWL(x)Bi Er0.25.

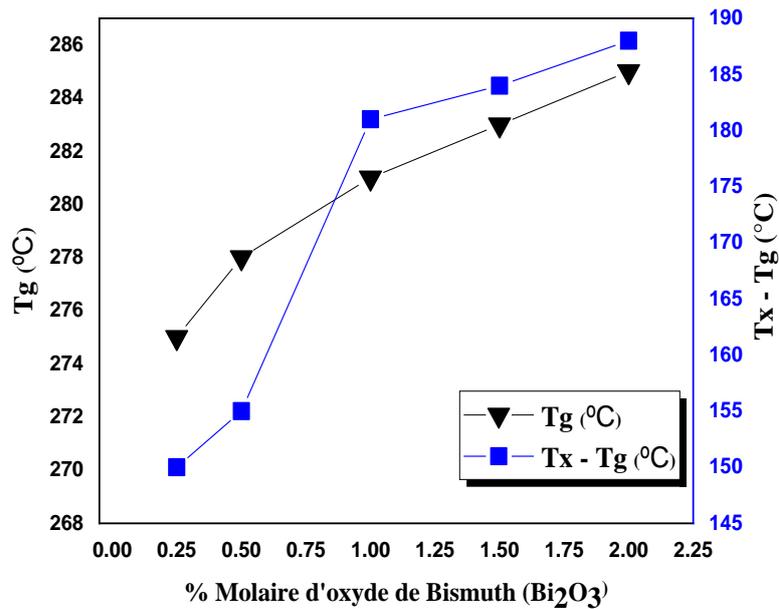


Figure III.5: Variations de T_g et ΔT en fonction de la teneur en Bi_2O_3 dans les verres SWL(x)Bi Er0.25.

Nous constatons que, toutes les échantillons en verre étudiées ont de larges périodes de température entre la transition vitreuse et la cristallisation, et le pic de cristallisation du verre n'est pas souvent représenté par la cristallisation du verre. Selon les courbes de la figure (III.5), nous observons que la température de transition vitreuse T_g et le facteur de stabilité thermique augmentent avec l'augmentation de Bi_2O_3 . L'augmentation de la T_g est toujours

attribuée à la dureté du verre. Toutes les verres produites ont un facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g > 100^\circ\text{C}$, ce qui signifie que ces échantillons sont très stables vis-à-vis de la cristallisation et diminuent avec l'augmentation de la concentration en Bi_2O_3 . On peut conclure que l'incorporation d'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 dans ces échantillons en verre améliore la stabilité thermique. En effet, les verres d'antimoine étudiés dans ce travail se prêtent à des applications potentielles pour le développement de fibres optiques sans risque de recristallisation.

III.3 Propriétés structurales

III.3.1 Diffraction des rayons X

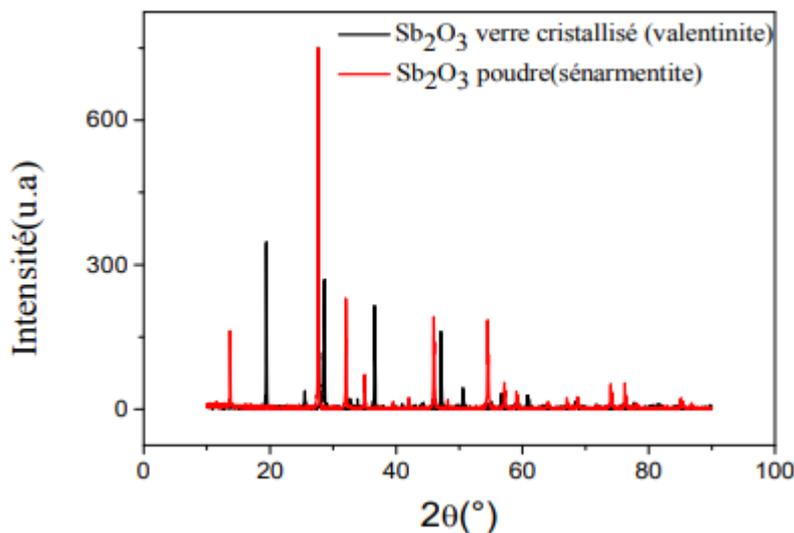


Figure III.6 : Spectre de DRX de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite.

Les mesures XRD ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à poudre Bruker D8 Advance XRD (Chapitre II) qui est une méthode classique pour étudier la structure des solides. Les mesures sont faites à température ambiante à une longueur d'onde du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056$).

L'analyse des spectres XRD de la figure (III.6) de la poudre commerciale de Sb_2O_3 et de la poudre après dissolution montre clairement, que la structure de la sénarmontite est caractérisée par une structure cristalline et est complètement modifiée vers la structure valentinite. Cela confirme qu'une transition de la phase sénarmontite à la phase valentinite s'est produite, car la fusion de la poudre de Sb_2O_3 a été effectuée à une température d'environ

900 °C bien au-dessus de la température de transition sénarmontite-valentinite opérant autour de 650 °C.

Les diagrammes aux rayons X du Bismuth (Bi_2O_3) obtenu pour les poudres montrent des lignes très fines indiquant une bonne cristallisation (la figure (III.7 -a)). L'analyse par diffraction des rayons X, montre la présence d'une phase : $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS 00-027-0053). C'est la phase la plus stable de l'oxyde de bismuth à température ambiante. Il cristallise dans le groupe d'espace P21/c du réseau monoclinique avec des paramètres de réseau : $a = 5,849\text{\AA}$, $b = 8,169\text{\AA}$, $c = 7,512\text{\AA}$ et $\beta = 112,98^\circ$ [10].

Comme la figure (III. 7-b) dans les spectres de poudres, on n'observe pas les pics de diffraction des produits de départ (WO_3), mais ils présentent tous des pics diffus et larges caractéristiques de l'état vitreux, confirmant le caractère amorphe du verre composite.

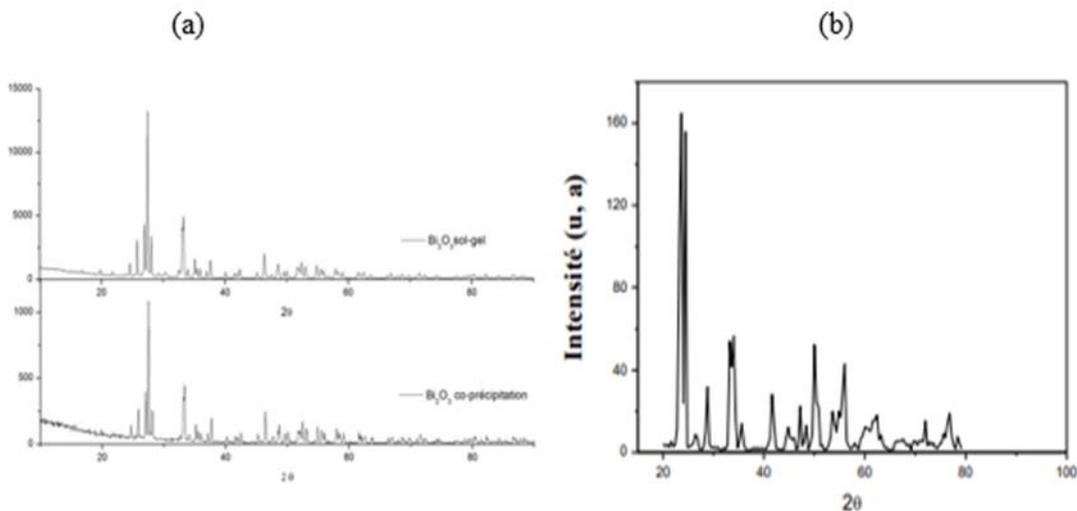


Figure III.7 : Spectres de DRX de : a- Bi_2O_3 en poudre (Bismuth) [11], b- WO_3 en poudre[12].

De plus, les diagrammes de diffraction des rayons X de la série de verres étudiés $(80 - X)\text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{Li}_2\text{O} - 10\text{WO}_3 - (X)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0.25\text{Er}_2\text{O}_3$, montrent l'absence totale de pics nets dans les spectres de la nature amorphe du verre préparé. Comme nous ne remarquons pas les pics de diffraction sur les diagrammes de diffraction enregistrés, pour nos verres composites, mais ils montrent tous des pics diffus et larges, ce qui nous assure que les échantillons étudiés sont un état vitreux, de nature amorphe. Le spectre de diffraction des rayons X pour tous les échantillons est presque le même, ce qui nous satisfait d'une illustration de l'un des échantillons représentés sur la figure(III.8).

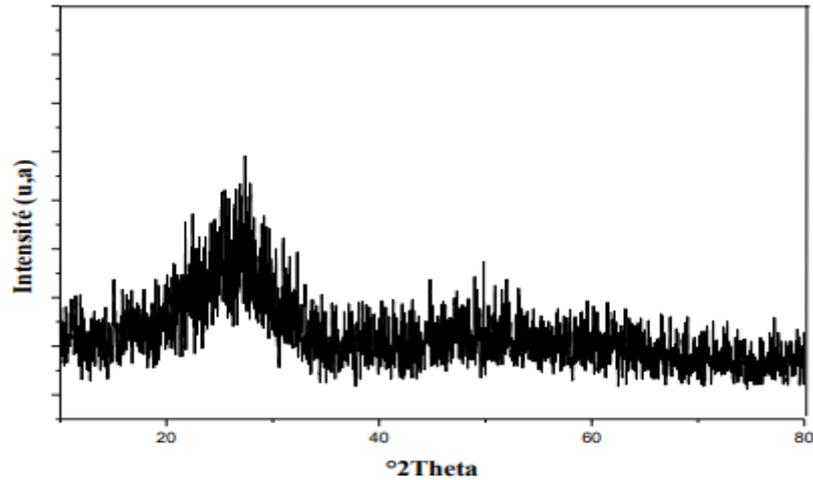


Figure III.8 : Spectre de DRX d'un échantillon de verre SWL (1.5) Bi Er0.25

III.3.2 Spectroscopie infrarouge

Des mesures spectroscopiques infrarouges, ont été réalisées à température ambiante pendant la transmission à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two entre 4000 et 400 cm^{-1} , sur des échantillons à faces parallèles d'épaisseurs comprises entre 2 et 2,5 mm.

La spectroscopie infrarouge contribue à obtenir des informations moléculaires précises sur l'organisation structurale des matériaux. Dans le cas des matériaux verriers, l'interprétation des spectres IR dépend de l'imputation des spectres des phases cristallines adjacentes à condition que les motifs structuraux du cristal soient du même type que ceux des verres. Dans ce cas, les spectres des verres sont globalement similaires, mais avec élargissement des bandes.

Nous savons également que l'oxyde d'antimoine se trouve dans différents allotropies. Les spectres infrarouges de deux types d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont présentés à la figure(III.9). Les deux spectres peuvent être différents. La variété de sénarmontite Sb_2O_3 (qui est une poudre Sb_2O_3 de départ) a des modes de vibration ν_1 (952 cm^{-1}), ν_2 (600 cm^{-1}), ν_3 (710 cm^{-1}) et ν_4 (485 cm^{-1}). Alors que le spectre de la valentinite (qui représente la forme cristalline de la poudre après fusion et refroidissement rapide) montre un décalage vers les grandes longueurs d'onde ν_1 (690 cm^{-1}), ν_2 (590 cm^{-1}), ν_3 (539 cm^{-1}) et ν_4 (463 cm^{-1}), et correspondent donc au spectre de Sb_2O_3 mentionné dans les références [13]. Le groupe hiérarchique SbO_3 a quatre vibrations de base dans la région infrarouge [14]. Les plages d'absorption telles que rapportées dans la littérature sont les suivantes :

- ν_1 (952 cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques d'élongations (stretching).
- ν_2 (600 cm^{-1}) bande due aux vibrations symétriques de flexion (bending).
- ν_3 (710 cm^{-1}) bande due aux vibrations d'élongations doublement dégénérer
- ν_4 (485 cm^{-1}) bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer de l'unité structurale SbO_3 .

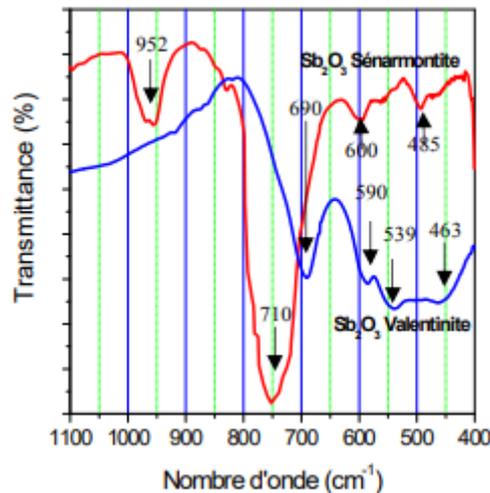


Figure .III.9 : Spectres infrarouges de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite [12].

Aussi pour le spectre de l'oxyde de tungstène (la figure .(III.10-a)), il est dominé par une large bande centrée à 850 cm^{-1} avec deux épaulements à 770 et 910 cm^{-1} . Ce groupe est dédié à l'expansion des vibrations de la série infinie W-O-W-O [15]. L'incorporation de WO_3 dans les lentilles provoque typiquement deux épaulements à environ $700\text{-}800$ et $800\text{-}860\text{ cm}^{-1}$, qui sont attribués aux modes de vibration W-O-W [16] et une bande bien définie dans le $905\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux unités tétraédriques W-O [WO_4] ou unités octaédriques [WO_6] [17]. Les spectres infrarouges pour les échantillons montrent l'existence de 5 bandes qui caractérisent la phase monoclinique de l'oxyde de Bismuth représentés sur la figure. (III. 10-b) [12]. La région $420\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux modes de vibration d'élongation de la liaison Bi-O [18] et une autre bande autour de 543 cm^{-1} due au mode de vibration de déformation angulaire du groupe O-Bi-O.

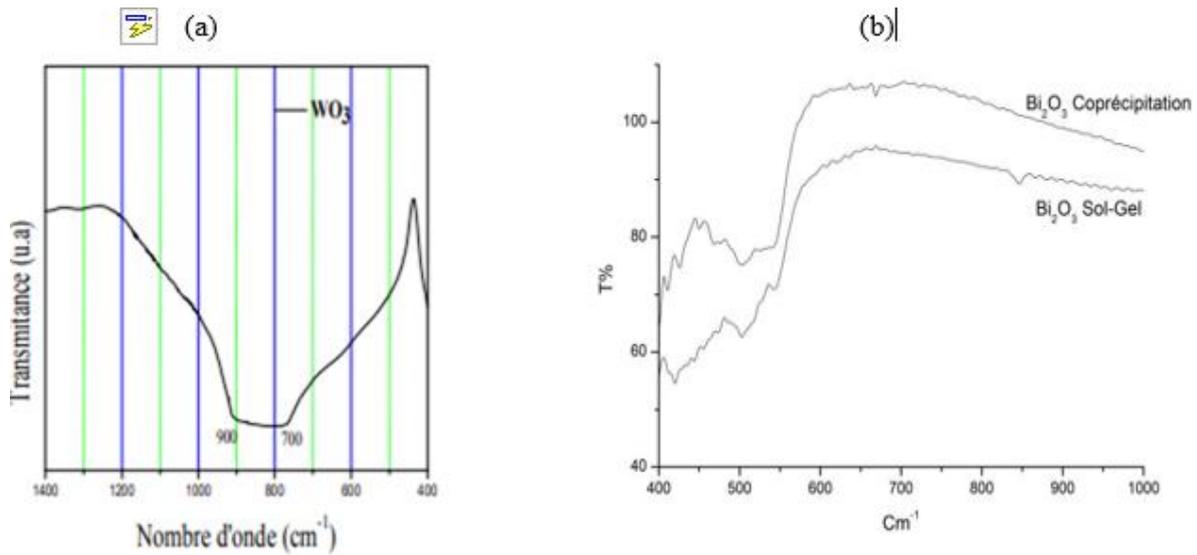


Figure III.10 : Spectres infrarouges de : a- WO_3 ., b- Bismuth (Bi_2O_3) [12].

Les spectres IR des verres $(80-x)Sb_2O_3-10WO_3-10Li_2O_3-(x)Bi_2O_3$ dopé 0.25 % mol Er^{3+} comprise entre $400-1400\text{ cm}^{-1}$ et $400-4000\text{ cm}^{-1}$ sont présentés sur les figures ((III. 11-a) , (III. 11-b)) et les positions de bande IR pour chaque échantillon est résumé dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : Les bandes IR observe dans les échantillons préparés.

Groupe structurale	les positions de bande IR pour chaque échantillon				
	x=0.25	x=0.5	x=01	x=1.5	x=2
ν_1 -Sb ₂ O ₃ symétriques d'élongations (stretching), et peut être à la vibration d'élongations de W-O et W=O dans les unités structurales WO ₄ et WO ₆ (cm ⁻¹)	901	911	905	906	908
ν_2 -Sb ₂ O ₃ symétriques de flexion (bending) (cm ⁻¹)	539	539	543	543	543
ν_3 -Sb ₂ O ₃ d'élongations doublement dégénérer (cm ⁻¹)	711	712	713	713	712
ν_4 -SbO ₃ bande due aux vibrations de flexion doublement dégénérer (cm ⁻¹) et peut être aux vibrations of Bi-O in BiO ₆ octahedral units	438	450	435	435	442
Vibration de l'hydroxyle OH ⁻ (cm ⁻¹)	3445	3448	3450	3448	3450
Groupement de H ₂ O (cm ⁻¹)	1742	1742	1743	1743	1742
Groupement de H ₂ O (liaison hydrogène) (cm ⁻¹)	2920	2920	2922	2921	2922
Des vibrations d'élongation des liaisons simples W-O et W-O-W dans les unités structurales WO ₄ ou WO ₆ (cm ⁻¹)	806	808	816	812	815
liaison des atomes du borate B-O-B	1280	1290	1275	1274	1270

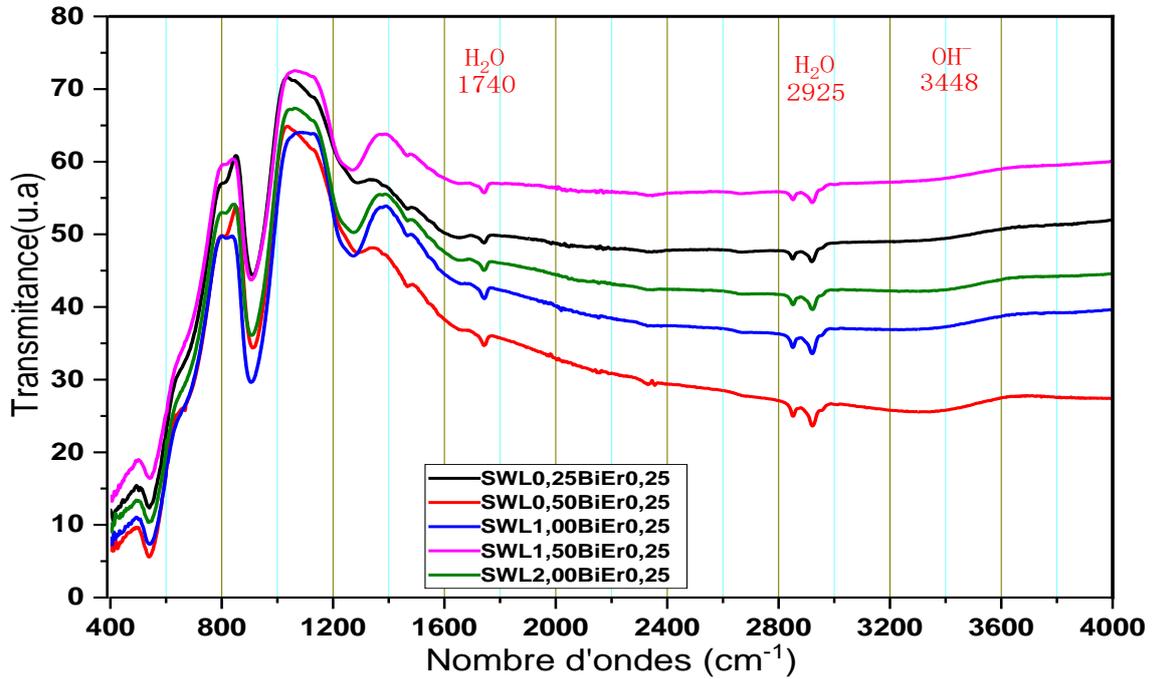


Figure III. 11-a: Spectres infrarouges entre 4000 et 400 cm^{-1} pour SWL (x) Bi Er0.25

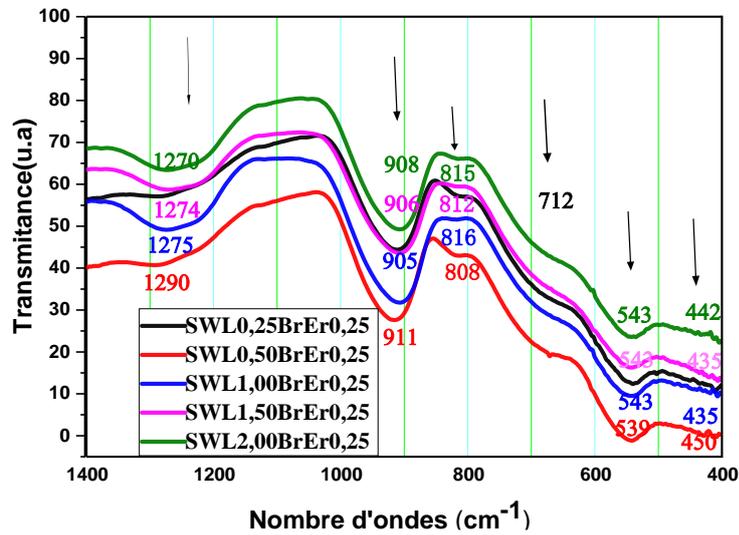


Figure III.11-b : Spectres infrarouges entre 1400 et 400 cm^{-1} pour SWL (x) Bi Er0.25

Malgré l'ajout modeste de $(x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0.25, 0.5, 1, 1.5, 2$), dans le composé, on note une légère modification de structure, qui se traduit par l'évolution des spectres infrarouges avec la composition. La modification principale est l'augmentation de l'intensité des bandes et le déplacement léger de l'épaule, Cela peut révéler la présence d'autres modes de vibrations. L'addition de Bi_2O_3 dans les verres d'antimoine (Sb_2O_3) rompt le réseau constitué par un arrangement en double chaîne d'unités SbO_3 , mise en évidence par l'apparition d'entités $[\text{BiO}_6]$, ainsi que la formation de liaison Sb-O-Bi [19,20]. D'une autre les liaisons Sb-O liées aux ions Bi^{3+} incorporés dans le réseau vitreux par les liaisons Sb-O-Bi qui résultent de l'introduction de polyèdres BiO_6 dans le réseau vitreux.

Lors de l'addition de Bi_2O augmente l'intensité de la bande observée à 486 cm^{-1} avec décalage de la majorité des bandes de nos matrices. La bande située sur l'épaule du spectre infrarouge à 712 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations d'élongation doublement dégénérées de l'unité structurale SbO_3 , devient plus large avec la teneur en Bi_2O_3 . Cette bande se décale vers les basses fréquences lorsque la concentration en Bi_2O_3 augmente. Cette bande peut être attribuée à la vibration des liaisons Sb-O-Sb dans les chaînes constituées par l'association des pyramides SbO_3 [21].

On peut remarquer à travers les spectres IR des verres, bande à 1740 cm^{-1} (H_2O) présente dans les poudres de départ sous forme d'impuretés et à l'humidité de l'air lors de la synthèse des verres, et une autre bande à 2925 cm^{-1} sont attribués à la présence de liaisons hydrogène. Dernière bande à 3430 cm^{-1} (OH^-) sont attribuées aux vibrations de flexion d'O-H [22]. On sait que la présence de la teneur en OH dans les verres affecte négativement la formation de verre efficace car elle augmente les pertes optiques et diminue ensuite l'efficacité et le rendement quantique [23]. Heureusement, nous remarquons également l'addition du taux de Bi_2O_3 dans le verre ne augmente pas la forme des trois bandes ce qui précède. Par contre, on remarque une bande près de 1270 cm^{-1} et peut être due aux vibrations d'élongations de la liaison des atomes du borate B_2O_3 [24], qui sont présents dans les verres à cause de la contamination des creusets en borosilicate au cours de la synthèse.

III.3.3 Spectroscopie infrarouge de transmission

Dans les verres, la limite de transmission infrarouge à coupure polygonale appelée coupure multi-phonon est due aux vibrations des liaisons chimiques ou à leurs harmoniques, c'est-à-dire à des énergies multiples des énergies vibratoires fondamentales de ces liaisons.

Pour augmenter la transparence du matériau, une augmentation de la masse réduite du liant est nécessaire afin de réduire l'énergie des photons. Par conséquent, la longueur d'onde de coupure est décalée vers des longueurs d'onde plus longues. Il faudrait donc fabriquer du verre qui contienne des éléments lourds et à faible charge.

Des mesures spectroscopiques infrarouges ont été réalisées à température ambiante en transmission avec un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two couvrant le domaine proche et moyen infrarouge fonctionnant entre 4000 et 400 cm^{-1} (2,5 et 25 μm), sur des échantillons à faces parallèles d'épaisseur confinée de 2 à 2,5 mm.

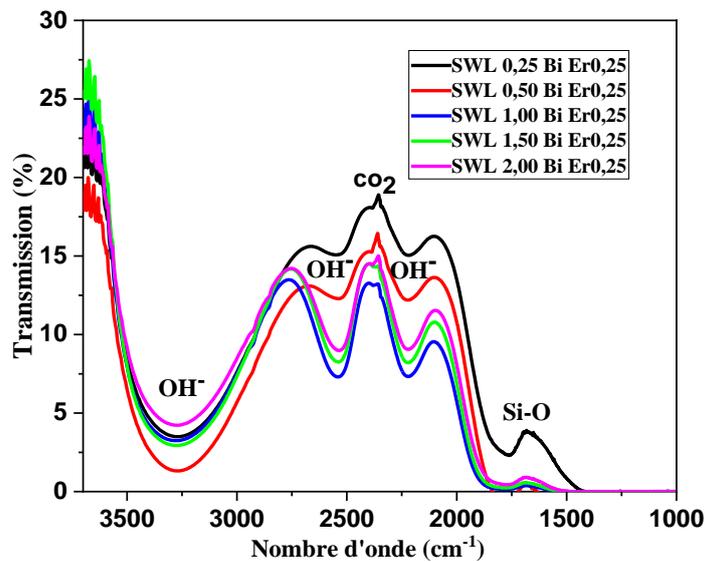


Figure III.12 : Transmission infrarouge des verres SWL(x)Bi Er0.25.

La figure (III.12), montre les spectres de transmission infrarouge des échantillons de verre du système SWL(x)BiEr0.25. Nous observons l'absorption dans la région visible et proche infrarouge, tandis que la limite de transparence infrarouge pour ces verres est d'environ 1880 cm^{-1} , et elle ne change pas de manière significative avec l'ajout modeste de bismuth, ce qui montre que tous les spectres sont pratiquement similaires. De plus, elle ne devrait être limitée que par la limite d'absorption polygonale provoquée par les liaisons Sb-O et qui la placerait vers 1250 cm^{-1} [25]. Nous savons aussi que les bandes d'absorption sont dues à des impuretés, présentes dans les éléments de départ et qui restent dans la matrice vitreuse lors de la fabrication du verre. Chaque impureté a une vibration propre et absorbe la longueur d'onde correspondante. Trois bandes d'absorption sont observés à 3265, 2535 et 2230 cm^{-1} , qui peuvent être attribués aux bandes d'absorption intrinsèque des groupes OH^- . Comme ils sont classés en groupes OH hydroxyle -libres (à 3500 cm^{-1}) [26], les groupes OH^-

ont une forte liaison hydrogène (à 2650 cm⁻¹), et les groupes OH ont une liaison hydrogène très forte (à 2300 cm⁻¹) [27]. Ces bandes sont causées par la pollution de l'atmosphère lors de la synthèse, et de l'humidité dans les matières premières, et ce domaine parasite peut également être significativement réduit par la mise en œuvre d'un protocole expérimental précis [28]. Il est nécessaire de préparer des échantillons des verres d'antimoine avec des faibles concentrations OH, et ça pour des applications laser et de fluorescence. Le spectre IR présente ainsi deux bandes d'absorptions extrinsèques, une bande atmosphérique CO₂ piégé dans le composé vitreux à 4µm, et la bande harmonique Si-O à 1772 cm⁻¹, car la synthèse de ces verres a été réalisée dans un creuset en silice qui a contamine le bain fondu. .

Le coefficient d'absorption de la bande vibrationnelle de groupe OH (α_{OH}) aux alentours de ~ 3000-3500 cm⁻¹, reflète la teneur des groupes OH dans les matériaux [29] : $\alpha_{OH} = -\lg(T_0/T_D)/d$, Où T_0 est la valeur de la transmission la plus élevée à ~ 4000 cm⁻¹, T_D est la transmission de verre à ~ 3265 cm⁻¹, et d 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 en ppm correspondante au coefficient d'absorption calculée en cm⁻¹. Dans notre cas, nous utilisons l'équation suivante utilisée dans les verres de silice [29,30] :

$$\text{La teneur OH (en ppm)} \approx 30 \times \alpha_{OH} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (6)$$

La variation du coefficient d'absorption et également le contenu N_{OH} dans le verre SWL(x)Bi dopé 0.25 Er³⁺ répertoriée dans le tableau (III.5). La présence du groupe hydroxyle OH conduit à des sites Er³⁺ non équivalents et à une relaxation non radiatives due à l'interaction des ions Er³⁺ et des groupes OH. Alors qu'une augmentation de la concentration en ions OH⁻ dans l'échantillon augmente les pertes non radiatives entre les niveaux ⁴I_{13/2} et le niveau fondamental ⁴I_{15/2}, et réduction le rendement quantitatif.

Tableau III.5 : Variation de α_{OH} et de N_{OH} en fonction de la concentration de Bi₂O₃ dans le verre SWL(x)Bi Er0.25.

Echantillon	α_{OH} (cm ⁻¹)	La teneurOH (en ppm) ±0.02
SWL0.25Bi Er0.25	.347	105.2
SWL0.50Bi Er0.25	3.59	107.7
SWL1.0Bi Er0.25	3.67	110.1
SWL1.5Bi Er0.25	3.83	114.9
SWL2.0Bi Er0.25	4.40	132.0

III.4 Propriétés optiques

III. 4.1 Introduction

L'une des propriétés les plus importantes et les plus connues du verre est la transparence et la transmission de la lumière avec ses multiples couleurs associées aux longueurs d'onde, et cette transmission s'exprime par la relation suivante [31] : $T = I/I_0$. Dans cette loi, I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I qui est collectée après avoir traversé le matériau. L'absorption de la lumière a été formulée par la loi de Beer-Lambert [32]. Si bien que l'intensité du rayonnement électromagnétique traversant un matériau subit une dégradation exponentielle en fonction de l'épaisseur et de la concentration des espèces absorbantes :

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha X}$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente, I est l'intensité de la lumière sortante, α est le coefficient d'absorption et X : est la longueur du trajet optique.

Le domaine de transparence est souvent la caractéristique la plus importante des verres, cela est dû à la composition chimique et aux composants du matériau en verre. Dans le verre de silicate ou d'oxyde, la limite d'absorption UV dépend généralement de l'état de liaison des ions oxygène. Si les verres contiennent des éléments de transition, alors on observe des bandes d'absorption dans la partie visible du spectre qui provoquent la coloration de ces éléments.

La fenêtre de transmission du verre est définie par deux bords du spectre électromagnétique ; la bande limite de la bande optique, aux courtes longueurs d'onde, correspond à l'absorption de la lumière par des transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction du matériau, les frontières polygonales, aux grandes longueurs d'onde, sont dues aux vibrations des liaisons chimiques et à leurs harmoniques. Ces deux types d'absorption sont dits intrinsèques à la substance, et dépendent en effet directement des éléments chimiques qui la composent [33].

La coupure aux courtes longueurs d'onde ou à un gap optique est généralement dans le domaine UV-visible, du fait des transitions de l'agencement électronique de la matrice verrière. L'énergie de la plus courte longueur d'onde transmise par le verre correspond à la différence d'énergie (gap) entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour les longueurs d'onde plus courtes, l'énergie du rayonnement est absorbée par la transition entre ces deux bandes [33].

Contrairement aux structures cristallines, dans le verre, il existe des états électroniques supplémentaires à proximité immédiate des bandes de valence et de conduction. Ils résultent

du désordre structural caractéristique de l'état amorphe. Ainsi, ces états locaux s'ajoutent aux états étendus dans le phénomène d'absorption électronique, et la structure électronique du composé amorphe est représentée sur la figure (III.13) [34].

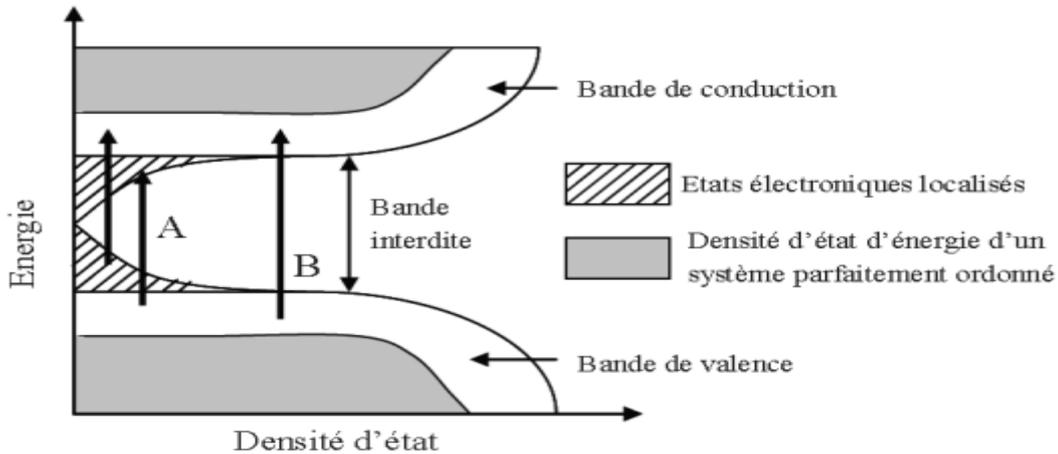


Figure III.13: Représentation schématique de la structure électronique d'un composé amorphe.

III.4.2 Spectroscopie UV-Visible d'absorption

En utilisant le rayonnement UV-VIS, à température ambiante, nous obtenons les spectres d'absorption représentés sur la figure (III.14), pour les échantillons de verre $(80-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-10\text{Li}_2\text{O}-(x)\text{Bi}_2\text{O}_3-0.25\text{Er}_2\text{O}_3$ (avec $x = 0.25, 0.5, 1, 1.5$ et 2 mol%). Le spectre d'absorption en champ visible est constitué de six pics affectés aux transitions internes de la configuration $4f^{11}$ de l'ion Er^{3+} à 976, 798, 654, 544, 522 et 490 nm, correspondant aux transitions suivantes $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{F}_{7/2}$, respectivement.

On remarque clairement le changement de bandes et l'augmentation subséquente de leur intensité avec la teneur en Bi_2O_3 . D'autre part, les limites d'absorption se déplacent vers des énergies plus basses en augmentant la concentration de bismuth (Bi_2O_3), c'est-à-dire que l'écart optique devient plus élevé pour le verre SWL1.5Bi Er0.25. La limite de transparence pour le verre SWL(x)Bi Er0.25 est de 412 nm. Confirmant que le verre étudié est transparent dans le visible, notez que les lignes sont sombres, et cela est dû aux différences environnementales des ions Bi^{3+} dans le verre. L'énergie correspondante peut provoquer des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie. Ainsi la limite d'absorption correspond au seuil au-dessus duquel tout rayonnement est absorbé.

L'énergie de la plus courte longueur d'onde transmise par le verre correspond à la différence d'énergie (gap) entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour

les longueurs d'onde plus courtes, l'énergie du rayonnement est absorbée par la transition entre ces deux bandes et le verre n'est plus transparent.

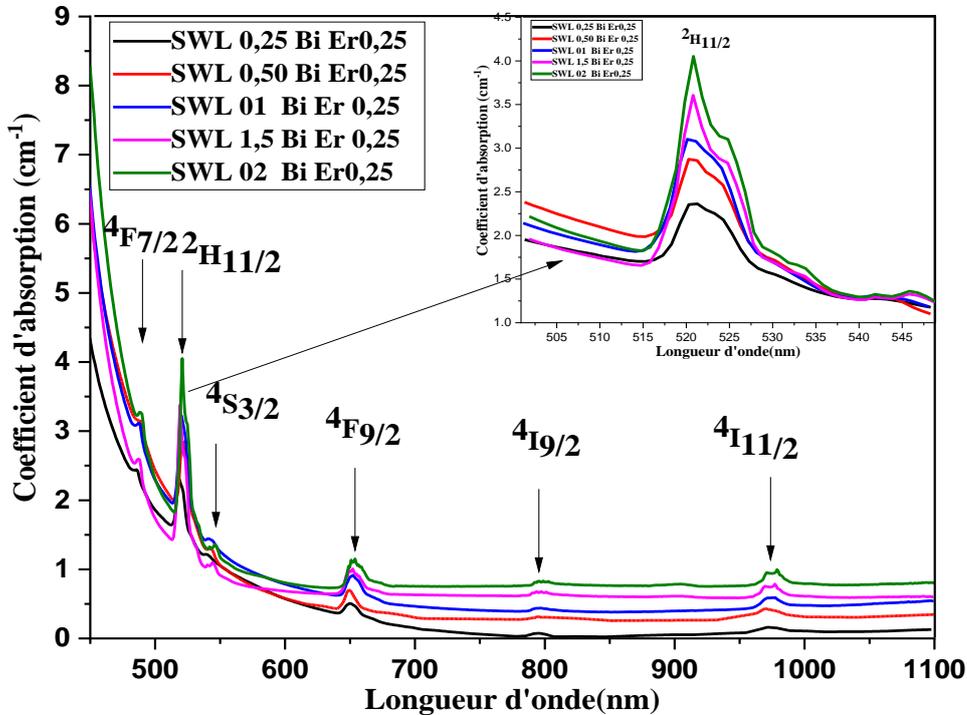


Figure (III.14): Spectre d'absorption optique d'un verre d'antimoine SWL(x)BiEr0.25.

III.4.3 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[35].

Nous confirmons également que les composés amorphes, l'absorption électronique peut être séparée en deux régions : la «région de Tauc» et celle «d'Urbach» [36,37].

Au niveau élevé d'absorption, ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), le coefficient d'absorption des matériaux non cristallins obéit la relation suivante [38] :

$$\alpha(h\nu)h\nu = B(h\nu - E_{opt})^r \quad (7)$$

B : est une constante qui dépend de la probabilité de transition, ν : est la fréquence angulaire du photon incident, E_{opt} : west le gap optique, r : un exposant qui caractérise le processus de

transition, tel que r est égal à 2, ce qui correspond à des transitions permises indirectes, et r = 1/2 correspond à des transitions permises directes (voir figure (III.16)). Ces différentes transitions sont données dans le diagramme schématique présenté dans la figure (III.15).

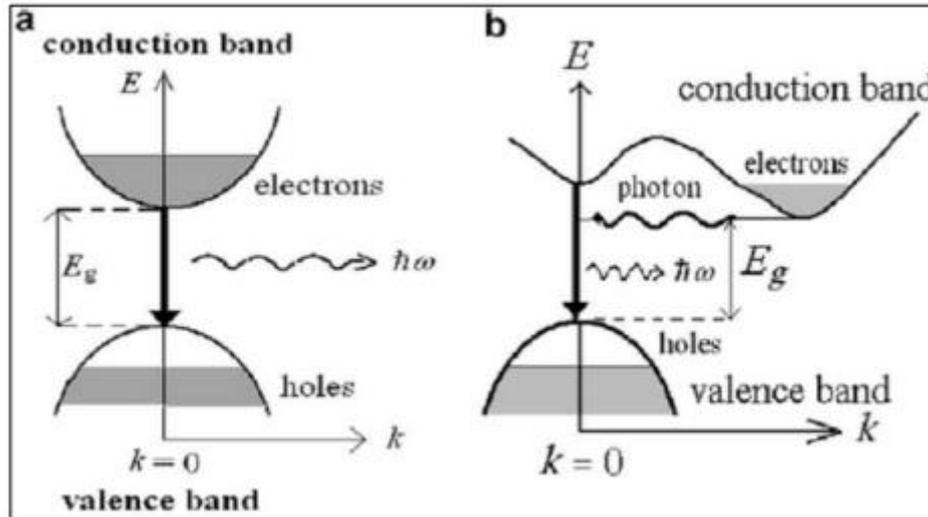


Figure .III.15 : Diagramme schématique du processus de luminescence d'inter-band dans (a) les matériaux amorphe à transitions permises directes et (b) à transitions permises indirectes

A la région d'absorption ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$), le coefficient d'absorption est régi par le modèle d'Urbach [39] :

$$E_u = \left[\frac{d \ln \alpha}{d h \nu} \right]^{-1} \quad (8)$$

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 [40]. 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.17)). Expérimentalement, les courbes sont tracées pour $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons [41]. D'une autre le coefficient d'extinction(k), qui peut être exprimé en fonction de coefficient d'absorption α [42] (voir figure (III-18)) :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (9)$$

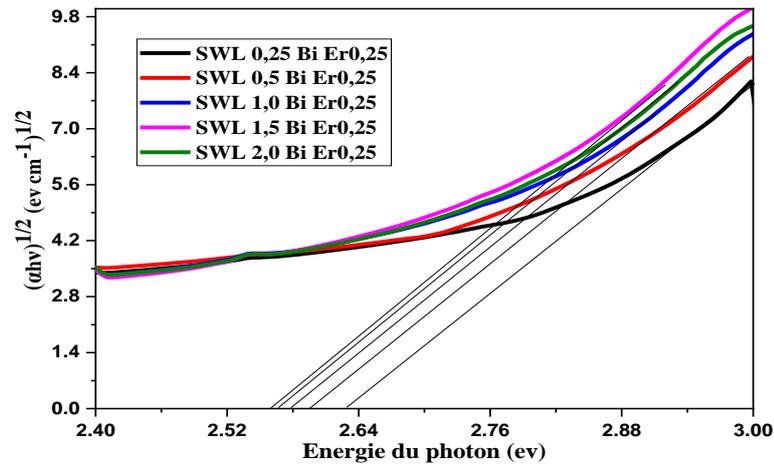


Figure III.16 : Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pour les verres SWL(x)BiEr0.25 .

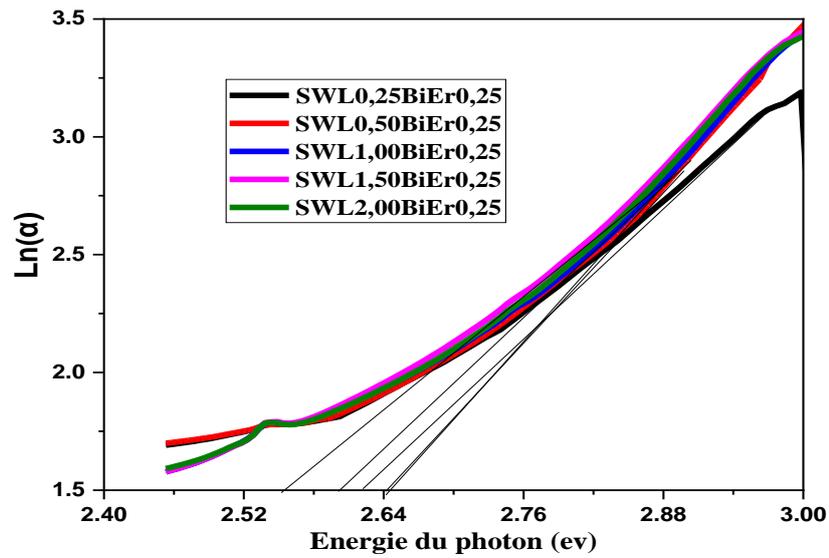


Figure III.17 : Courbes $\text{Ln}(\alpha) = f(h\nu)$ des verres permettant le calcul des énergies d'Urbach

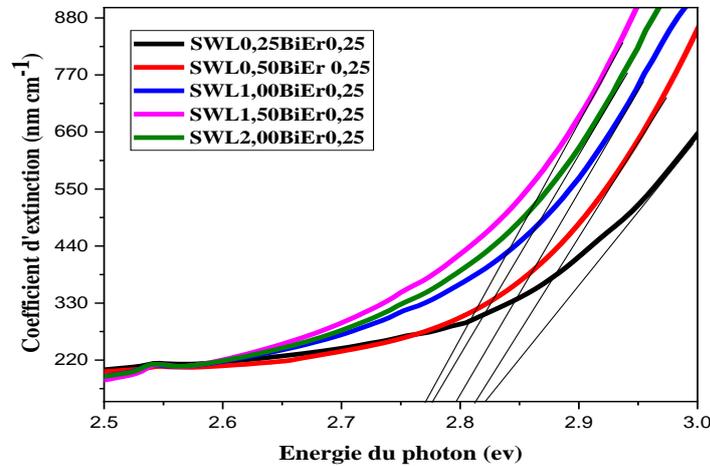


Figure III.18 : Courbes de coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de photon

Dans la région de forte absorption, 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 $(\alpha h \nu)^r$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) par la relation (1), et des courbes représentant le coefficient d'extinction (k) en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) par la relation (3). Comme montré sur les figures (III.16.17.18). Les valeurs obtenues de l'énergie du gap optique directes (E_{opt}^{dir} (ev)), indirectes (E_{opt}^{ind} (ev)), k (ev), la coupure UV, les énergies d'Urbach sont récapitulées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Valeurs de la coupure UV, des énergies du gap optique et des énergies d'Urbach des échantillons vitreux SWL(x)BiEr0.25

x=	Coupure UV (nm)	E_{photon} (ev)	$E_{opt} k(exp)$ (ev)	E_{opt}^{dir} (ev)	E_{opt}^{ind} (ev)	E_u (ev)
0.25Bi	410	3.023	2.85	2.62	2.60	0.131
0.5Bi	411	3.020	2.82	.260	.259	0.133
1B Bi	412	3.012	2.79	.259	.258	0.135
1.5 Bi	413	2.998	2.77	.258	.257	0.138
2.0 Bi	414	3.005	2.78	.254	.255	0.137

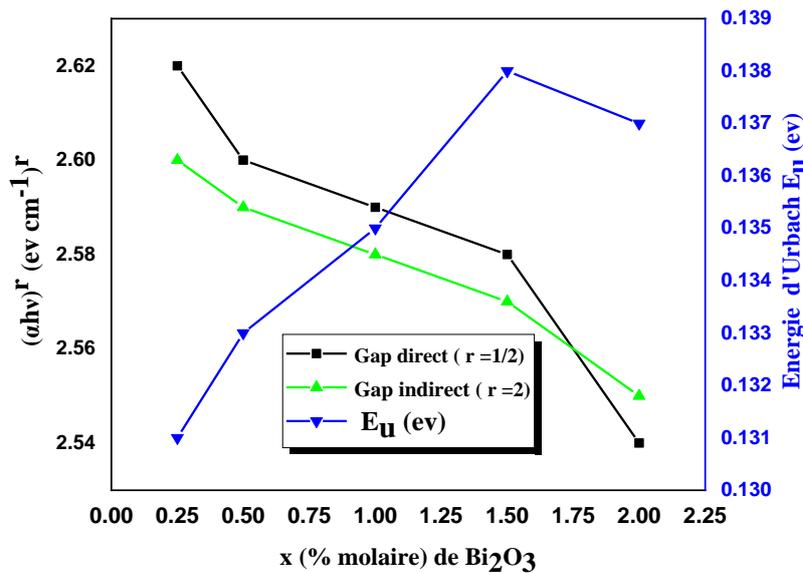


Figure III.19 : Variations du gap optique avec l'énergie d'urbach (E_u) des verres SWL(x)BiEr0.25, suivant la concentration molaire en Bi_2O_3

D'après le tableau III.6 et la figure III.19, nous constatons que l'énergie du gap optique et le coefficient d'extinction(k), diminue légèrement avec l'introduction d'oxyde de Bismuth. Tandis que l'énergie d'Urbach (E_u) augmente de 0.131 à ~ 0.137 (ev) après l'addition de Bi_2O_3 . Cet effet est attribué à l'augmentation du désordre et à la présence de centre d'absorption ou défauts électroniques dans la matrice du verre [43]. Il existe des troubles structuraux tels que la composition, l'hétérogénéité ont la tendance à augmenter l'énergie d'Urbach. Ce qui suggère que ces verres ont un comportement semi-conducteur a un pourcentage de défauts électroniques élevés [44,45]. La réduction de gap optique de .260 à ~ .255 (ev) est attribuée à des changements structuraux qui se produisent dans le verre. Il est connu que les changements induits dans la structure du verre à la suite de l'introduction des Bi_2O_3 incluent l'apparition d'un plus grand nombre d'électrons non liants de l'oxygène non pontant, ce qui a pour effet de diminuer le gap optique E_{opt} . Les valeurs du gap optique dans tous nos échantillons ont montré que la limite d'absorption dans le domaine UV-Visible des verres SWL(x)BiEr0.25 est située à ~ 400 nm, Cela signifie que ces verres ne sont pas transparents aux UV et montrent leur distinction en jaune.

III.4.4 Détermination de l'indice de réfraction

L'une des propriétés optiques les plus importantes est l'indice de réfraction, qui est une quantité importante mesurée en optique. L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente à laquelle il est mesuré et n'est pas une quantité fixe. Il existe plusieurs méthodes expérimentales et dispositifs scientifiques permettant de mesurer l'indice de réfraction, mais nous ne les avons pas utilisés car ils ne sont pas disponibles. Mais nous avons pu mesurer les indices de réfraction des échantillons de verre étudiés en utilisant la loi décrite par l'équation [46] :

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = 1 - \sqrt{\frac{E_{opt}}{20}} \quad (10)$$

Où E_{opt} représente la bande interdite optique du verre, calculée à partir des bords de l'absorption optique à l'aide du modèle Tauc et présentée dans le tableau (III.6). Les valeurs des indices de réfraction des échantillons de verre sont répertoriées dans le tableau (III.7). Nous notons qu'il y a de très légères augmentations de l'indice de réfraction lorsque la modeste augmentation de la quantité de Bismuth (Bi_2O_3) dans les échantillons, cela l'augmentation est un résultat prévisible car l'atome de Bismuth est hautement polarisable, et l'incorporation du modulateur contribue à une augmentation de le nombre d'oxygène non gras hautement polarisé, ainsi que d'interagir fortement avec la lumière.

De plus, l'introduction de métaux de transition dans le verre a pour effet d'augmenter son indice de réfraction [47]. De plus, les verres à indice de réfraction élevé ont généralement un comportement optique non linéaire [48].

Tableau III.7 : Valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction des échantillons vitreux SWLi(x)Bi Er0.25.

Echantillon	ρ (g/cm ³)	E_{opt} (eV)	(n)
SWL0.25 Bi Er0.25	5.055	2.62	2.1273
SWL0.50 Bi Er0.25	5.061	.260	2.1323
SWL1.00 Bi Er0.25	5.075	.259	2.1348
SWL1.50Bi Er0.25	5.089	.258	2.1374
SWL2.00Bi Er0.25	5.102	.254	2.1475

IV -Conclusion

En étudiant les propriétés thermiques de ces verres, nous observons que la température de transition vitreuse T_g et le facteur de stabilité thermique augmentent avec l'augmentation de Bi_2O_3 . Toutes les verres produites ont un facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g > 100^\circ C$. On peut conclure que l'incorporation d'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 dans ces verres en verre améliore la stabilité thermique. En effet, les verres d'antimoine étudiés dans ce travail se prêtent à des applications potentielles pour le développement de fibres optiques sans risque de recristallisation.

Les données tirées de l'analyse spectrale infrarouge montrent les ajustements structurels du réseau vocal résultant de l'ajout de Bismuth, ce qui conduit à des ajustements aux propriétés physiques, en particulier à celles visuelles. Les valeurs du gap optique dans les différents échantillons révèlent que la limite d'absorption dans la gamme UV-visible de verres SWL(x)BiEr0.25 est située à environ 420 nm, ce qui signifie que ces verres ne sont pas transparents pour les rayons UV et explique la couleur jaune de ces échantillons.

Bibliographie du chapitre III

- [1] I. Jlasi, Thèse Doctorat, Université Tunis, 2012.
- [2] M. V. V. Kumar, K. R. Gopal, R.R. Reddy, G. V. L. Reddy, B.C. Jamalaiah, *J. Lumin.* 142 (2013) 128–134.
- [3] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses.* 19 (1978) 28.
- [4] J. A. Johnson, D. Holland, J Bland, C. E. Johnson and M. F. Thomas *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 755-764.
- [5] A. Bedra, M.T. Soltani, *Annales de Chimie-Sciences des Matériaux*, 46 (6) (2022) 287-293
- [6] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968),4412-4423.
- [7] K. Saito, A. J. Ikushima, *Physical Review B* 62, (2000) 8584-8587.
- [8] P. Boolchand, M. F. Thorpe, *Phys.Rev.B*, 50 (1994) 103-166.
- [9] N. H. Ray, *British Polymer Journal*, (1979) 163
- [10] A. Bedra, Mémoire magistère, Université Constantine, 2012
- [11] A. Ammuri, S. Hejiouej, K. Ziat, M. Saidi, *Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2066-2072.
- [12] S. Mihi, Thèse doctorat, Université Biskra, 2019.
- [13] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S. H. Kim and T. Yoko. *J. Ceramic Society of Japan*, 104 (1996) 1008-1014.
- [14] J. F. Bednarik and J. A. Neely, *Glastechn. Ber.* 55 (1982) 126-129.
- [15] A. Padmanabham, Y. Gandhi, T. Satyanarayana, N. Veeraiah, *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 400-408.
- [16] M. S. Reddy, G. N. Raju, G. Nagarjuna, N. Veeraiah, *Journal of Alloys and Compounds* 438 (2007) 41-51.
- [17] Y. Y. Kharitnonov, Y. A. Buslaev, A. A. Kuznetsova, Y. G. Podzolkov, L. V. Trofimova, *Neorg. Mater.* 2 (2) (1966) 321.
- [18] Xiao F, Mao J-W., Cao D. , Shen X., Ren F-Z., *Minerals Engineering* 35 (2012) 9.
- [19] Hasegawa, M. Sone and M. Imaoka, *Phys. Chem. Glasses.* 19 (1978) 28.
- [20] B. Tioua, Thèse doctorat, Université Biskra, 2019.
- [21] J. J. Zhang, S. X. Dai, G. N. Wang, et al., *Physical Letters A*, Vol. 345, No. 4-6, (2005) 409-414.
- [22] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. Arunkumar, N. Suriya Murthy, K. Marimuthu, *Spectrochimica Acta Part A* 135 (2015) 41090-1098.
- [23] Y. C. Ratnakaram, S. Babu, L. KrishnaBharat, C. Nayak, *Journal of Luminescence* 175 (2016)57-66.

- [24] N. M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin, A.C. Wright, *Phys. Chem. Glasses*, vol. 44, no. 3, (2003) 191–196.
- [25] I. Oprea, H. Hesse, k. Betzler, *J. Opt. Mater.* 28 (2006) 1136-1142.
- [26] B. V. Raghavaiah, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids.*, 65(2004)1153–1164.
- [27] K. Nassau, D. L. Chadwick, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(1982) 486–491.
- [28] H. Sholze, *Glastech. Ber.* 32, 81 (1959).
- [29] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 163 (1993) 74-80.
- [30] H. Toratani, H.E. Meissner, T. Izumitani, S.E. Stokowski, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 95-96 (1987) 701-708.
- [31] José- Philippe Pérez, *Optique : Fondements et application*, 7ème Edition, Dunod. 2004.
- [32] E. Beer, *Annalen der Physik und Chemie*, Vol. 86.(1852)78-88.
- [33]. S. Mihi, Thèse doctorat, l'université Biskra, 2019.
- [34]. M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, *Acta Phys.* Vol. 123 (2013) 227-229.
- [35] O. Ravi, C. Madhukar Reddy, B. Sudhakar Reddy, B. Deva Prasad Raju, *Optics Communications* 312 (2014) 263-268.
- [36] K. Saito and A. J. Ikushima, *Physical Review B* 62, (2000) 8584-8587.
- [37] J. Tauc, J. Edited by F. Abeles, North-Holland, (1969) 277.
- [38] N. F. Mott, E. A. Davies, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1979).
- [39] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92 (1953) 1324-1324.
- [40] P. Karthikeyan, P. Suthanthirakumar, R. Vijayakumar, K. Marimuthu, *Journal of Molecular Structure* 1083 (2015) 268-277.
- [41] M. Farouk, A. Abd El-Maboud, M. Ibrahim, A. Ratep, I. Kashif, *Spectrochimica Acta Part A* 149 (2015) 338-342.
- [42] C. Maurel, Thèse doctorat, Université Bordeaux1, 2009
- [43] S. A. Osseni, Thèse doctorat, Université Toulouse, 2012
- [44] K. Tanaka, *J Non-Cryst Solids* 389 (2014) 35-37.
- [45] C. T. Chan, S. G. Louie, J.C. Phillips, *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 2744-2749.
- [46] H. Fares, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, *Journal of applied physics* 116(2014)123504.
- [47] S. H. Kim, T. Yoko, *J. Am. Cer. Society*, 78 (4)(1995)1061-1065.
- [48] H. Nasu, T. Ito, H. Hase, J. Matsuoka, K. Kamiya, *J. Non. Cryst. Solids*, 204 (1996) 78-82.

Chapitre IV

**Etude spectroscopique de l'ion Er^{3+}
dans les verres $\text{SWL}(x)\text{Bi Er}0.25$**

1. Introduction

L'incorporation d'éléments de terres rares (RE) dans différents verres d'oxyde a été un facteur majeur dans le développement de nombreux dispositifs optiques [1]. Parmi les ions TR trivalents, l'erbium joue un rôle important dans le développement d'amplificateurs à fibre à haut débit dans la troisième fenêtre de contact fonctionnant à 1,5 μm [2] et leurs applications potentielles dans les lasers à haut déplacement [3]. Par conséquent, le choix des matériaux de verre hôte est très important dans le développement de dispositifs optiques plus efficaces.

En fait, l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de Bismuth présentent généralement des propriétés chimiques et physiques similaires [4,5] : Un type de verre à base de bismuth a été rapporté montrant de bonnes propriétés à large bande [6]. Ont montré que le verre à base de Bi_2O_3 a un large spectre d'émission comparable ou plus large que celui du verre au tellure [7], et ont également montré que les fibres saturées contenant de l'erbium et Bismuth (Bi_2O_3), ont des performances supérieures et niveaux élevés de technologie WDM. Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés optiques d' Er^{3+} dans un verre d'oxyde d'antimoine, SWL(x)BiEr0.25. Nous caractériserons la bande d'émission à 1,5 μm par absorption. La section efficace d'émission a été estimée par deux méthodes : McCumber et Fuchtbauer-Ladenburg.

La théorie de Judd-Ofelt (J-O) a été appliquée pour déterminer les paramètres J-O (Ω_2 , Ω_4 et Ω_6), la force de l'oscillateur S, la durée de vie radiative, les rapports de branchement, le gain optique et l'efficacité quantique. L'intensité du paramètre J-O peut avoir un effet significatif sur la section transversale de l'émission stimulée et de la décroissance de la fluorescence. , ainsi que le retour quantitatif du système. Ces trois paramètres sont des facteurs clés pour les applications laser.

II. Propriétés spectroscopiques des verres SWL(x)Bi Er_{0.25}

Les spectres d'absorption des échantillons ont été mesurés par un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis, avec une résolution de fente de 1 nm. Cet appareil permet l'étude de l'absorption sur une large gamme spectrale allant de 200 nm (ultraviolet) à 1100 nm ; la gamme restante entre 1400 et 1700 nm (proche infrarouge) est complétée à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer FTIR. Les spectres sont enregistrés en transmission ou en absorption (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde et sont calculés selon la relation suivante : $DO=A=-\log\frac{I}{I_0}$ (1)

Avec

A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

I : intensité transmise.

I_0 : Intensité du faisceau incident.

La variation de l'intensité du rayonnement électromagnétique traversant un milieu transparent représenté par le verre, est décrite à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2)$$

$\alpha(\lambda)$: Le coefficient d'absorption en cm^{-1} et d : l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption, en cm^{-1} , s'exprime en fonction de la densité optique (D.O.) selon la relation suivante[8] :

$$\alpha(\lambda) = \frac{DO \cdot \ln 10}{d} = 2.303 \times \frac{DO}{d} \quad (3)$$

L'un des facteurs les plus importants dans l'étude des échantillons de verre est la section efficace d'absorption σ_a la longueur d'onde λ de la transition entre les niveaux de terres rares, qui est le coefficient de proportionnalité entre le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ et le nombre d'ions dopants par unité volume N (cm^3), donné par la relation suivante :

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (4)$$

Avec : $\alpha(\lambda)$ Coefficient d'absorption

N : La concentration en ions TR (ion/cm^3) définie par [9] :

$$N (\text{ions}/\text{cm}^3) = \frac{[RE \text{ mol. \%}] \times N_A \times \rho \times x}{M_{\text{verre}}} \quad (5)$$

Avec :

[REmol. %]: Facteur représente le nombre d'atomes de la terre rare dans la molécule.

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

ρ : La densité du verre (g/cm^3).

x : La concentration de l'ion terre rare en pourcentage molaire.

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

II.1 Spectroscopie d'absorption

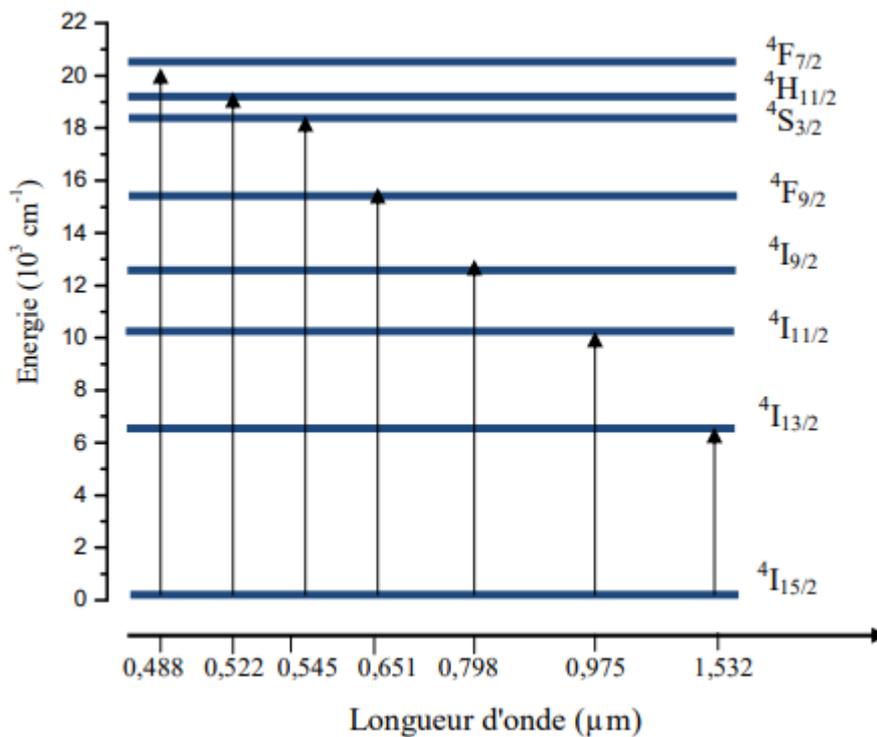


Figure VI.1 : Position des niveaux d'énergie de l'ion Er³⁺ dans la matrice SWL(x)Bi Er0.25.

L'absorption du verre est le premier des paramètres spectroscopiques à étudier et les spectres d'absorption ont été obtenus à température ambiante à partir de verre (80-x)Sb₂O₃-10WO₃-10Li₂O₃-(x)Bi₂O₃, dopé à 0,25% Er³⁺ (SWL(x)Bi Er0.25), avec (x = 0.25, 0.5, 1, 1.5 et 2 % mol Bi₂O₃) . La figure (VI.1) représente la position des niveaux d'énergie de l'ion Er³⁺ dans la matrice SWL(x)Bi Er0.25, ainsi que les longueurs d'onde des transitions optiques entre les différents plans.

Comme tous les ions de terres rares de configuration (Xe) 4fⁿ, les électrons 4f de l'ion Er³⁺ sont protégés de l'environnement par des couches solides 5s et 5p. L'effet du champ cristallin est affaibli.

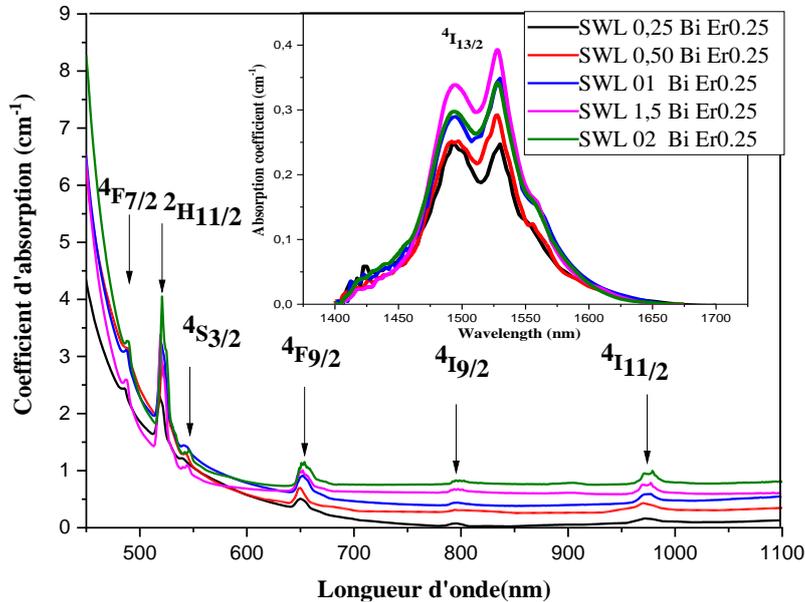


Figure IV.2. Spectres d'absorption des verres SWL(x)Bi dopés 0.25 % mol Er³⁺.

A travers la figure (VI.2), qui montre les spectres des échantillons étudiés, on distingue que chaque spectre contient sept pics nets à 1532, 976, 799, 652, 544, 521 et 489 nm correspondant aux transitions électroniques de l'ion Er³⁺, depuis son état fondamental ⁴I_{15/2} aux différents états excités ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2} et ⁴F_{7/2}, respectivement [10].

Ces raies d'absorption correspondent à l'absorption des photons par l'ion Er³⁺ dont la longueur d'onde coïncide avec les différences d'énergie entre le fondamental et les différents niveaux de la configuration 4f. On observe clairement le changement des bandes et l'augmentation conséquente de leur intensité avec la teneur en Bi₂O₃. La bande ⁴I_{13/2}, montre l'existence d'une structure à double pic, c'est-à-dire que les deux pics se chevauchent vers 1530 nm, en raison de la et les contributions électrique dipôle-dipôle [11].

Si la limite de transparence dans le visible est définie par une longueur d'onde correspondant à la moitié de la hauteur de transmission [12], pour un échantillon d'une épaisseur de 2 mm, alors la limite de transparence de notre verre SWL(x)Bi Er0.25 est de ~420 nm. Cela signifie que les verres SWL(x)Bi Er0.25 sont transparents dans le visible. Les données de ces spectres d'absorption peuvent être utilisées pour prédire les probabilités de transition radiative, les

paramètres radiatifs et la durée de vie radiative de différentes transitions à l'aide de la théorie Judd-Ofelt (J-O) [13]. La bonne théorie Judd-Ofelt permet de déterminer les propriétés radiatives des ions de terres rares à partir des forces oscillatoires F ou des forces de transition S en déterminant les paramètres phénoménologiques Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 . Il est à noter que la section efficace d'absorption augmente avec l'augmentation de le niveau de Bi₂O₃, qui traduit l'augmentation de la probabilité de transition en la présence de fortes teneurs en Bi₂O₃ est restée à son maximum dans l'échantillon. SWL (1.5) Bi Er0.25.

II.2 Analyse de Judd-Ofelt

II.2.1 Détermination des paramètres Judd-Ofelt

L'utilisation du théorème de Judd-Ofelt, afin d'analyser et de spécifier les paramètres phénoménologiques (Ω_t), nous oblige à connaître les valeurs d'entrée à utiliser dans le programme, qui sont : indice de réfraction de la substance, connaissant les différentes constantes (e, c, h, J, m, J') et la concentration en ions TR (ion/cm³) dans chaque échantillon. Les éléments matriciels réduits de l'opérateur tenseur de rang t $\|U_t\|$, ont été calculé par Carnall [14], comme indiqué dans le Tableau IV.1. Il faut déterminer les multiples, les intégrales des sections efficaces $\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$ pour toutes les transformations observées, les barycentres d'énergie \bar{E} et les barycentres de longueur d'onde $\bar{\lambda}$. Toutes ces valeurs sont disposées dans les tableaux (IV.2.)et (IV.3.). Et nous les utilisons comme valeurs d'entrée requises pour l'analyse Judd-Ofelt.

Tableau IV.1. Les éléments matriciels réduits de l'ion Er³⁺ [14].

$S' L' J'$	E_{exp}^a (cm ⁻¹)	E_{calc}^* (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)	$U(2)^b$	$U(4)^b$	$U(6)^b$
⁴ I _{13/2}	108 ^a	109	-1
⁴ I _{15/2}	6 600	6 610	-10	0.0195	0.1173	1.4316
⁴ I _{17/2}	10 250	10 219	31	0.0282	0.0003	0.3953
⁴ I _{9/2}	12 400	12 378	22	0	0.1733	0.0099
⁴ F _{9/2}	15 250	15 245	5	0	0.5354	0.4618
⁴ S _{3/2}	18 350	18 462	-112	0	0	0.2211
² H _{11/2}	19 150	19 256	-106	0.7125	0.4125	0.0925
⁴ F _{7/2}	20 450	20 422	28	0	0.1469	0.6266
⁴ F _{5/2}	22 100	22 074	26	0	0	0.2232
⁴ F _{3/2}	22 500	22 422	78	0	0	0.1272
(² G, ⁴ F, ² H) _{3/2}	24 550	24 505	45	0	0.0189	0.2256
⁴ G _{11/2}	26 400	26 496	-96	0.9183	0.5262	0.1172
⁴ G _{9/2}	27 400	27 478	-78	0	0.2416	0.1235
² K _{13/2}	...	27 801	...	0.0219	0.0041	0.0758
⁴ G _{7/2}	28 000	27 979	21	0	0.0174	0.1163
(² P, ² D, ⁴ F) _{5/2}	31 600	31 653	-53	0	0	0.0172
² K _{11/2}	33 200	33 085	115	0.0032	0.0029	0.0152
⁴ G _{5/2}	33 400	33 389	11	0	0	0.0026
² P _{1/2}	...	33 453	...	0	0	0
⁴ G _{3/2}	34 050	34 022	28	0	0.0334	0.0029
² D _{3/2}	34 850	34 800	50	0	0	0.0228
(² H, ² G) _{1/2}	36 550	36 566	-16	0	0.0501	0.0001
² D _{5/2}	38 600	38 576	24	0	0	0.0267
⁴ D _{1/2}	39 200	39 158	42	0	0.8921	0.0291
² I _{11/2}	41 150	41 009	141	0.0002	0.0284	0.0034
² L _{11/2}	41 650	41 686	-36	0.0047	0.0664	0.0327
⁴ D _{3/2}	42 300	42 257	43	0	0	0.0126
(² D, ² P) _{3/2}	...	42 966	...	0	0	0.0002
² I _{13/2}	43 550	43 717	167	0.0050	0.0170	0.0050
⁴ D _{5/2}	...	47 040	...	0	0	0
² H _{9/2}	...	47 822	...	0	0.0038	0.0001
² L _{13/2}	...	47 916	...	0.0002	0.0026	0.0021
(² D, ⁴ D) _{3/2}	49 000	49 033	-33	0	0	0.0096
² H _{11/2}	...	51 000	...	0.0001	0.0082	~0

Tableau IV.2. Paramètres d'absorption des échantillons de verre

SWL (0.25) Bi Er0.25, SWL (0.5) Bi Er0.25.

SWL (0.25) Bi Er0.25						
Multiplet	$\bar{\lambda}$ (nm)	\bar{E} (cm ⁻¹)	$N \times 10^{19}$ (ions/cm ³)	Indice de réfraction	FWHM	$\int \sigma_{abs}(\lambda)d\lambda$ (cm ² -nm)
⁴ I _{13/2}	1528	6548	5.7509	2.1273	81.400	23.668
⁴ I _{11/2}	972	10288			20.859	1.662
⁴ I _{9/2}	790	12658			12.050	0.416
⁴ F _{9/2}	652	15337			11.936	2.480
⁴ S _{3/2}	540	18518			5.103	0.148
² H _{11/2}	520	19230			7.172	5.827
⁴ F _{7/2}	488	20491			4.186	0.658

SWL (0.5) Bi Er0.25.						
Multiplet	$\bar{\lambda}$ (nm)	\bar{E} (cm ⁻¹)	$N \times 10^{19}$ (ions/cm ³)	Indice de réfraction	FWHM	$\int \sigma_{abs}(\lambda)d\lambda$ (cm ² -nm)
⁴ I _{13/2}	1528	6548	5.7397	2.1323	73.629	24.307
⁴ I _{11/2}	972	10288			17.287	1.950
⁴ I _{9/2}	790	12658			14.416	0.575
⁴ F _{9/2}	652	15337			9.018	2.724
⁴ S _{3/2}	540	18518			4.563	0.398
² H _{11/2}	520	19230			7.2068	8.817
⁴ F _{7/2}	488	20491			4.173	0.975

Tableau IV.3. Paramètres d'absorption des échantillons de verre SWL(1) Bi Er0.25,

SWL (1.5) Bi Er0.25 et SWL (2) Bi Er0.25.

SWL(1) Bi Er0.25						
Multiplet	$\bar{\lambda}$ (nm)	\bar{E} (cm ⁻¹)	$N \times 10^{19}$ (ions/cm ³)	Indice de réfraction	FWHM	$\int \sigma_{abs}(\lambda)d\lambda$ (cm ² -nm)
⁴ I _{13/2}	1530	6535	5.7209	2.1348	73.620	29.215
⁴ I _{11/2}	972	10288			16.431	2.819
⁴ I _{9/2}	794	12594			15.579	0.801
⁴ F _{9/2}	653	15313			12.439	4.467
⁴ S _{3/2}	541	18484			6.958	0.516
² H _{11/2}	520	19230			7.5574	12.109
⁴ F _{7/2}	488	20491			4.3773	1.3412

SWL (1.5) Bi Er0.25						
Multiplet	$\bar{\lambda}$ (nm)	\bar{E} (cm ⁻¹)	$N \times 10^{19}$ (ions/cm ³)	Indice de réfraction	FWHM	$\int \sigma_{abs}(\lambda)d\lambda$ (cm ² -nm)
⁴ I _{13/2}	1530	6535	5.7022	2.1374	73.082	32.173
⁴ I _{11/2}	970	10309			15.084	3.219
⁴ I _{9/2}	794	12594			14.429	0.988
⁴ F _{9/2}	653	15313			13.272	4.857
⁴ S _{3/2}	545	18348			4.719	0.687
² H _{11/2}	520	19230			7.0816	15.1843
⁴ F _{7/2}	488	20491			4.2892	1.3966

SWL (2) Bi Er0.25.						
Multiplet	$\bar{\lambda}$ (nm)	\bar{E} (cm ⁻¹)	$N \times 10^{19}$ (ions/cm ³)	Indice de réfraction	FWHM	$\int \sigma_{abs}(\lambda)d\lambda$ (cm ² -nm)
⁴ I _{13/2}	1532.5	6527	5.6837	2.1475	78.131	30.905
⁴ I _{11/2}	970	10309			14.683	3.581
⁴ I _{9/2}	794	12594			14.471	0.977
⁴ F _{9/2}	653	15313			13.152	5.025
⁴ S _{3/2}	544	18382			4.372	0.67
² H _{11/2}	519	19267			7.019	17.1517
⁴ F _{7/2}	487	20533			4.200	1.374

II.22 Calcul des paramètres de Judd-Ofelt

La théorie de Judd-Ofelt [15], est applicable sur nos matrices, c'est à dire dans les verres d'antimonites. Nous l'utiliserons donc pour l'analyse de nos résultats expérimentaux. L'objectif de cette étude est de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt Ω_t , dans les différents verres dopés Er³⁺, et de comprendre leurs évolutions en fonction de la concentration du Bismuth. La force d'oscillateur mesurée S_{mes} , associée à une bande d'absorption donnée, caractérise la probabilité d'absorption de la transition ($J \rightarrow J'$) correspondante. Sept bandes peuvent être attribuées à l'état fondamental de l'ion Er³⁺ (⁴I_{15/2}) pour transitions des états excités ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴S_{3/2}, ²H_{11/2} et ⁴F_{7/2}. La force d'oscillateur mesurée S_{mes} , pour une transition dipolaire électrique de chaque multiplet a été déterminée à l'aide de l'expression suivante (système c.g.s) [16]:

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\lambda e^2} \left[\frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \int \sigma(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

Où :

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

h : Constante de Planck (6.62×10^{-27} erg s)

c : Vitesse de la lumière dans le vide (3×10^{10} cm/s)

e : Charge de l'électron (4.8032×10^{-10} c. g. s)

n : Indice de réfraction de la matrice.

$\sigma(\lambda)$: Section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde

$\int \sigma(\lambda) d\lambda$: La surface intégrée de la raie considérée (cm²)

La théorie Judd-Ofelt fournit une expression théorique de la force d'oscillateur, donnée par :

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \psi | U^{(t)} | \psi' \rangle|^2 \quad (7)$$

Où

Ω_t : Sont les paramètres phénoménologiques Judd-Ofelt

U(t) : Sont les éléments de matrice réduits

L'analyse de Judd-Ofelt minimise le carré de la différence entre S_{meas} et S_{calc} , en ajustant entre l'absorption expérimentale exprimée dans l'équation IV.6 et celle théorique correspondant à l'équation IV.7 par la méthode des moindres carrés la résolution d'un système de n équations à 3 inconnues.

Un programme de calcul écrit dans le langage de MATLAB [17], les différentes étapes du calcul sont illustrées dans l'organigramme suivant (Figure IV.3) :

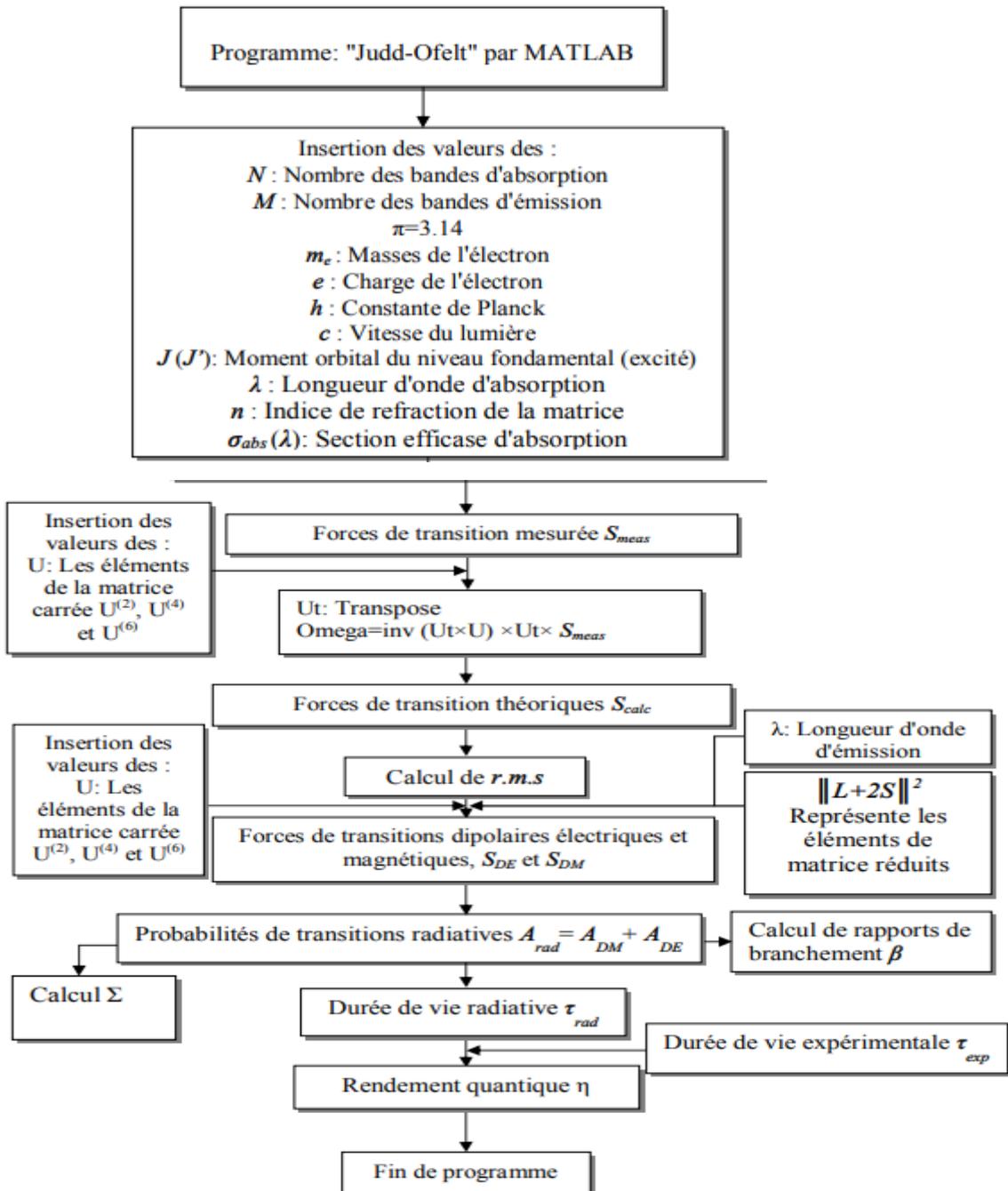


Figure IV.3 : Différents étapes de calcul par MATLAB [17].

Grâce auquel nous pouvons ajuster les forces oscillatoires théoriques données par la théorie J-O à celles déterminées expérimentalement, aux paramètres Ω_t et la qualité de l'ajustement est déterminée à partir de l'écart RMS, pour les verres SWL (x) Bi Er0.25. Les valeurs obtenues sont également répertoriées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.4. Les forces d'oscillateurs de transitions et le RMS des verres SWL (x) Bi Er0.25

Variations de Bi ₂ O ₃		X=0.25		X=0.5		X=1.0		X=1.5		X=2.0	
Transition	λ_{max}	f_{exp}	f_{cal}								
	(nm)	$\times 10^{-20}$									
⁴ I _{13/2}	1530	1.991	1.147	1.673	1.001	2.254	1.487	2.49	1.69	2.76	1.93
⁴ I _{11/2}	970	.0035	.0554	.0537	.0518	0.597	0.747	0.68	0.88	0.77	1.00
⁴ I _{9/2}	794	.0131	0.075	0.123	.0152	0.2211	0.255	0.25	0.26	0.26	0.28
⁴ F _{9/2}	653	1.146	1.052	1.296	1.206	2.038	1.895	2.21	2.05	.247	2.28
⁴ S _{3/2}	545	0.100	0.476	.0269	.0390	0.359	0.581	0.46	0.66	.052	0.75
² H _{11/2}	520	4.233	4.233	6.663	6.671	9.104	9.108	11.42	11.43	12.96	12.97
⁴ F _{7/2}	488	0.543	1.578	.0900	1.428	1.145	2.152	1.19	2.41	.133	2.74
RMS $\times 10^{-6}$		0.50		0.31		0.53		0.63		0.72	

Tableau IV.5. Les forces de transition dipolaire et le RMS dans les verres SWL (x) Bi Er0.25.

Variations de Bi ₂ O ₃	X=0.25		X=0.5		X=1.0		X=1.5		X=2.0		
Transition from ⁴I_{15/2} to	λ_{max} (nm)	S_{ed} $\times 10^{-20}$	S_{cal} $\times 10^{-20}$								
⁴ I _{13/2}	1530	1.354	1.162	1.712	1.527	2.278	2.024	2.545	2.238	2.383	2.123
⁴ I _{11/2}	970	0.223	0.357	0.364	0.481	0.496	.0637	0.497	0.721	0.547	.0679
⁴ I _{9/2}	794	0.069	0.040	0.124	0.141	0.159	0.137	0.186	0.137	0.186	0.193
⁴ F _{9/2}	653	0.496	0.455	0.912	0.848	.1056	0.981	1.114	1.041	.1264	.1167
⁴ S _{3/2}	545	0.036	0.171	.0113	0.211	0.146	0.286	0.189	0.316	0.183	0.292
² H _{11/2}	520	1.460	1.460	3.009	3.009	3.567	3.568	4.374	4.374	.4502	.4504
⁴ F _{7/2}	488	0.176	0.511	.0351	0.710	0.418	.0916	0.429	1.000	0.438	.0981
RMS $\times 10^{-6}$		0.21		0.21		0.29		0.32		0.32	

Tableau IV.6. Paramètres de Judd-Ofelt et le facteur de qualité spectroscopique pour les verres SWL (x) Bi Er_{0.25} comparée avec d'autres systèmes de verre rapportés dans la littérature.

Echantillons des verres	Les paramètres de J-O $\Omega_t \times 10^{-20} \text{ cm}^2$					La tendance
	Références	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$\chi = \Omega_4/\Omega_6$	
SWL0.25BiEr0.25	[Présent]	1.84	0.18	0.77	0.23	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
SWL0.5BiEr0.25	[Présent]	3.66	0.76	0.95	0.79	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
SWL1.0BiEr0.25	[Présent]	4.43	0.72	1.29	0.55	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
SWL1.5BiEr0.25	[Présent]	6.30	1.12	1.57	0.71	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
SWL2.0BiEr0.25	[Présent]	5.55	1.04	1.32	0.78	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
SN2Bi 0.25	[18]	4.42	1.33	1.81	0.73	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
PCfBfTiEr20	[19]	3.23	2.61	2.63	0.99	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O	[20]	4.98	1.25	1.43	0.87	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
SN10W0.25E	[21]	4.95	0.92	1.35	0.68	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
Antimony-borate	[22]	2.63	1.04	1.09	0.95	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
Flouro phosphate	[39]	2.94	1.37	1.50	0.91	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
ZTE	[45]	3.14	1.19	1.43	0.85	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BTB0.25Er	[25]	5.44	1.50	1.56	0.96	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
40BiBNCEr	[26]	2.69	0.56	1.50	0.38	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
BLK0.25Er	[27]	1.38	0.48	1.14	0.42	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$
TZNP4	[28]	4.54	1.12	1.34	0.84	$\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$

L'addition de Bi₂O₃ a un effet sensible sur les paramètres J-O Ω_t (t=2,4 et 6) des verres SWL (x) Bi Er0.25. Et cela a montré la tendance $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$, avec des écarts RMS faibles, ce qui indique un bon accord entre les forces expérimentales et calculées des différentes transitions montrés dans les tableaux (IV.4,IV.5 et IV.6.).

Les valeurs des paramètres Ω_t trouvés sont en bon accord avec celles rapportées dans de nombreuses matrices verre à base des oxydes de métaux lourds (HMOG) [18, 19,20, 21,23,24]. Toutes les valeurs Ω_t (t=2,4 et 6) augmente avec l'augmentation de la concentration en x Bi₂O₃ (x=0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol. %), qui traduit une sensibilité aux changements de l'environnement autour de l'ion Er³⁺. Bien que la présence des ions Bi³⁺ à elle seule, nous avons constaté une augmentation notable dans les valeurs des paramètres de Ω_t . La valeur de Ω_2 se trouve dans la gamme de 1.84 à 6,3 x 10⁻²⁰ cm² presque du même ordre que les verres de tellure. Ω_2 augmente avec l'asymétrie de l'environnement local de l'ion Er³⁺ et le degré de covalence des liaisons lanthanides-ligands [29]. Elles présentent une tendance à augmenter avec l'augmentation de la teneur en Bismuth, qui peut être attribuée à la grande covalence et le degré élevé d'homogénéité [30]. Tandis que Ω_4 (0.18 à 1.12 x 10⁻²⁰ cm²) dépend des propriétés telles que la viscosité et les propriétés diélectriques, est considéré comme facteur de rigidité du verre, qui héberge les ions Er³⁺. Une valeur plus élevée de Ω_4 (1.12 x 10⁻²⁰ cm²) montre une amélioration de la rigidité du verre. C'est ce que nous avons atteint lors de l'analyse thermique. Nous confirmons également qu'il existe une relation de corrélation directe entre Ω_6 et les liaisons ioniques d'Er-ligand dans le verre SWL (x) Bi Er0.25. La plupart des éléments polarisables dans ces verres sont les paires libres d'électrons S₂ des cations Sb³⁺ et Bi³⁺. La structure locale autour Er³⁺ dans ces verres contient probablement plusieurs paires libres que les verres de WO₃.

✚ transition de la bande 1.5 μm :

Un facteur important affectant les propriétés d'émission est la transition de déplacement dipolaire électrique (DE), dans laquelle la force de transition dipolaire électrique S^{DE} est donnée par les paramètres J-O et les éléments de matrice réduits, comme indiqué par l'équation suivante [33] :

$$S^{DE} [{}^4I_{13/2}; {}^4I_{15/2}] = 0,019 \times \Omega_2 + 0,118 \times \Omega_4 + 1,462 \times \Omega_6 \quad (8)$$

Selon l'équation précédente, Ω_6 joue un rôle majeur dans les propriétés radiatives de la bande 1,5 μm (bande d'émission C), en contribuant à d'autres paramètres J-O. Ainsi, afin d'augmenter la bande spectrale de transmission qui varie avec la structure locale, un

l'augmentation de Ω_6 a un effet efficace car la transition (DE) contribue à l'élargissement de 1,5 μm . Pour la proportion de 1.5 mol.% Bi₂O₃, comme le montre (figure IV.4), nous trouvons que la plus grande valeur de Ω_6 ($1.57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) est probablement due à la faible basicité optique du verre sans ions d'oxygène non pontant, qui était formée par l'incorporation des ions alcalins [31], cela permet d'élargir la bande d'émission.

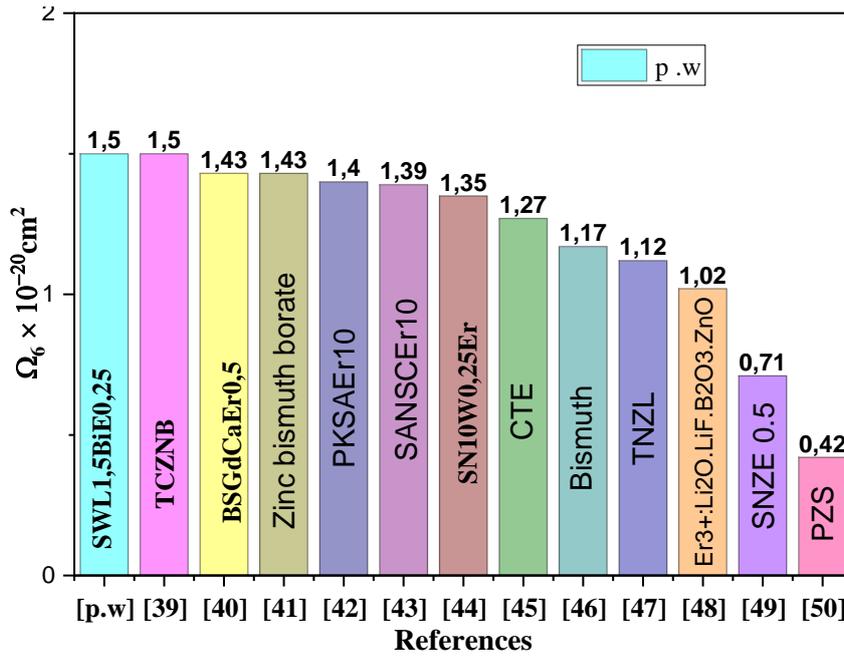


Figure IV.4. La comparaison de $\Omega_6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ du verre SWL 1.5 Bi Er0.25 avec d'autres verres dopés aux ions Er³⁺.

✚ transition de la bande 976 nm :

En effet, les valeurs de Ω_t sont instrumentales et corrélées à l'ampleur du changement et de l'augmentation de la bande passante des spectres et ceci en fonction de chaque niveau de transition par exemple pour la bande 976 correspondant aux transitions S^{ED}.

$$S^{ED}[{}^4I_{11/2}; {}^4I_{15/2}] = 0.0245 \Omega_2 + 0.0001 \Omega_4 + 0.3985 \Omega_6. \quad (9)$$

$$S^{ED}[{}^4I_{11/2}; {}^4I_{13/2}] = 0.0330 \Omega_2 + 0.1694 \Omega_4 + 0.0101 \Omega_6 \quad (10)$$

D'après les deux équations précédentes, nous confirmons que les valeurs de Ω_2 ne jouent pas un rôle significatif à travers les deux transformations. Alors que le rôle de Ω_4 est quasiment négligé dans la première transition [⁴I_{11/2}; ⁴I_{15/2}]. Mais lors de la seconde transition [⁴I_{11/2}; ⁴I_{13/2}], l'augmentation des valeurs de Ω_4 joue un rôle acceptable dans l'élargissement de la bande passante. D'autre part, Ω_6 joue le rôle le plus courant et le plus important dans la

section efficace de la bande 976 nm. Par le même mécanisme et sur la base des éléments de matrice réduits, nous trouvons également que Ω_6 a le plus grand rendement dans la section efficace pour chacune des bandes 798, 654, 654 et 490 nm, correspondant aux transformations suivantes $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^4F_{7/2}$, donc l'augmentation de Ω_6 sera efficace, et sa grande valeur contribue à augmenter la bande passante des bandes précédentes. Quant à Ω_2 et Ω_4 , ils ne sont pas si importants car leur contribution est faible ou nulle par rapport à celle de Ω_6 . Nous avons également rapporté une forte corrélation entre le Ω_6 et l'ion cité de liaison Er-ligand dans divers verres et son origine [31,32]. Par conséquent, il est intéressant d'étudier les systèmes de verre donnant des champs de ligands ioniques, qui atteindraient un grand Ω_6 . Nous rapportons les propriétés optiques des compositions de verre d'oxyde à base de Sb_2O_3 dans lesquelles les ions Er^{3+} , montrent une émission très large et la structure locale de l'ion de terre rare dans ce verre. Sauf pour la bande 522 nm correspondant au décalage $^2H_{11/2}$, qui montre le contraire, car les valeurs de Ω_6 et Ω_4 ne montrent pas leur effet par rapport à Ω_2 , qui joue un rôle actif dans l'augmentation de la bande passante de la bande 522 nm sur les oxydes de métaux lourds (HMOG), tels que le borate de Bismuth [34], le borate d'antimoine de zinc [50], le phosphate de fluoro[36], $TeO_2-ZnO-Na_2O$ [18], $SN10W0.25E$ [19], $SN2Bi 0.25 Er$ [20] et $BLK0.25Er$ [21].

✚ Le facteur de qualité spectroscopique χ

Le facteur de qualité spectroscopique $\chi = \Omega_4 / \Omega_6$, est important pour prédire le comportement de différentes transitions lasers dans une matrice donnée. Comme nous le savons, les valeurs de χ pour les ions Er^{3+} dans différentes matrices hôtes sont comprises entre 0.126 et 3.372 [32,37] ; plus ce facteur est faible plus l'émission laser de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ est intense. À travers les résultats, nous montrons également que la présence de Bismuth Bi_2O_3 dans notre échantillon réduit le facteur χ ; où nous avons trouvé χ varie de 0.23 jusqu'à 0.78 comme le montre la figure (IV.5.). Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées dans d'autres matériaux [18, 21,20]. Alors, notre verre est considéré comme constituant des candidats pour l'émission stimulée.

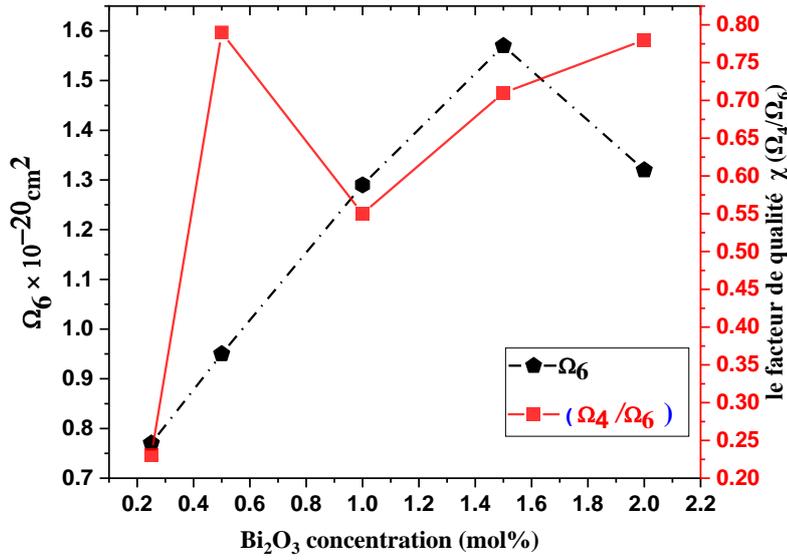


Figure IV.5. Variation en Ω_6 et $\chi (\Omega_4/\Omega_6)$ des verres SWL(x)Bi dopés 0.25 % mol Er^{3+} .

II.2.3 Calcul des paramètres radiatifs

L'obtention des paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , permet de calculer la probabilité d'émission radiative $A_{rad}(J, J')$ selon l'équation suivante :

$$A_{rad}(J, J') = \frac{64 \pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (11)$$

La seule transition dipolaire magnétique S_{md} pour Er^{3+} est la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ est calculé par la formule $S_{md} = 4547.68 \lambda 10^{-20} \text{ cm}^2$ [51]. La durée de vie radiative τ_{rad} d'un niveau excité et le taux de branchement $\beta_{(JJ')}$ pour chaque transition sont définies par les relations (8) et (9) respectivement, les données obtenues sont résumées dans le tableau (IV.6).

$$\tau_{rad}(J, J') = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (12)$$

$$\beta_{(JJ')} = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (13)$$

Pour les valeurs de Bismuth ajoutées (1.5 Bi₂O₃), nous avons trouvé des valeurs de probabilité d'émission spontanée et durée de vie radiative (A_{rad} , τ_{rad}) de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ estimées à (213.1 s⁻¹, 4.69 ms), (241.6 s⁻¹, 4.13 ms), (295 s⁻¹, 3.38 ms), (349 s⁻¹, 2.86 ms) et (307 s⁻¹, 3.26 ms) respectivement, elles permettent de prévoir une émission infrarouge efficace à 1.53 μm . Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles présentées dans

d'autres matériaux d'oxydes ($A_{rad} = 203.6 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{rad} = 4.91 \text{ ms}$) [52], ($A_{rad} = 346.3 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{rad} = 2.89 \text{ ms}$) [53].

La transition avec $\beta > 0.5$ est un candidat potentiel pour l'effet laser. Nous remarquons aussi que les rapports de branchement $\beta_{(JJ')}$ des transitions ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ sont respectivement 1, 0.76, 0.67 et 0.95 indiquant que la luminescence dans le visible est dominée par les émissions infrarouge, rouge, verte et violette correspondantes. En générale les différentes grandeurs radiatives obtenues sont plus proches ou légèrement supérieur à celles trouvés dans les verres HMO, comme SN2B0.25E [53], Zinc bismuth borate [19], SNW0.25E [21] et Antimony-borate (SB1) [22] ou les verres TeO₂-ZnO-Na₂O [20].

Tableau IV.6 : Les paramètres radiatifs de verre SWL (x)Bi dopé 0.25 % mol Er³⁺.

Transition	λ_{max} (nm)	SWL .025Bi Er0.25			SWL 0.5Bi Er0.25			SWL 1.0Bi Er0.25			SWL 1.5Bi Er0.25			SWL 2.0Bi Er0.25		
		A_{rad} (s ⁻¹)	β	τ_{rad} (ms)												
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1533	213.1	1.000	4.693	241.6	1.000	4.139	295	1.000	3.385	349	1.000	.3020	307	1.000	3.26
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{13/2}	2686.1	23.1	0.111	4.808	30.2	0.114	3.768	39	0.112	2.849	50	0.112	2.259	42	0.112	2.66
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	976	184.9	0.888		235.2	0.886		312	0.888		393	0.887		333	0.887	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{11/2}	4629.6	0.7	0.006	9.645	1	0.005	4.599	1	0.005	4.209	2	0.005	3.076	1	0.005	3.34
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{13/2}	1739.1	61	0.588		71.8	0.330		97	0.409		119	0.354		100	0.333	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	811.49	42	0.405		144.6	0.665		139	0.586		216	0.641		198	0.662	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{9/2}	3553.7	3.3	0.003	0.858	6	0.003	0.444	7	0.003	0.396	10	0.003	0.285	9	0.003	0.32
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{11/2}	1973.2	84.4	0.072		106	0.047		141	0.056		177	0.050		150	0.048	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{13/2}	1137.6	137.4	0.118		472.5	0.210		456	0.181		707	0.201		649	0.209	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	653	939.7	0.807		1663.6	0.740		1920	0.761		2614	0.745		2295	0.739	
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{9/2}	1719.7	59.7	0.027	0.447	81	0.031	0.381	103	0.029	0.281	132	0.030	0.230	112	0.031	0.27
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{11/2}	1239.3	43.8	0.020		53	0.020		71	0.020		87	0.020		73	0.020	
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{13/2}	848	632.6	0.283		738.5	0.282		1003	0.282		1224	0.282		1026	0.282	
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	548	1497	0.670		1748	0.667		2373	0.668		2896	0.667		2428	0.667	
² H _{11/2} → ⁴ F _{9/2}	2545.2	19.7	0.004	0.193	37	0.004	0.099	45	0.004	0.083	64	0.004	0.058	56	0.004	0.066
² H _{11/2} → ⁴ I _{9/2}	1467.1	93.8	0.018		156.5	0.015		193	0.016		265	0.015		231	0.015	
² H _{11/2} → ⁴ I _{11/2}	1114.1	41.6	0.008		89.5	0.009		100	0.008		145	0.008		129	0.008	
² H _{11/2} → ⁴ I _{13/2}	795.7	89.9	0.017		174	0.016		193	0.016		269	0.015		236	0.015	
² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	522	4939.1	0.953		9656	0.955		11429	0.955		16359	0.956		14458	0.957	

✚ La section d'efficace d'émission intégrée (Σ)

La section d'efficace d'émission intégrée (Σ) est liée à la probabilité de transition radiative (A_{rad}) selon la relation suivante [21]
$$\Sigma \left[\frac{\lambda_p^2}{8\pi cn^2} \right] A_{rad}(J, J') \quad (14)$$
 Nous savons que les valeurs de (Σ) sont supérieures à $\sim 10^{-18}$ cm, ce qui indique la possibilité de l'effet laser avec ces verres. À travers les valeurs de section d'efficace d'émission intégrée (Σ) enregistrées dans le tableau (IV.7). On constate, qu'elles sont supérieures à $\sim 10^{-18}$, pour la plupart des transition, par exemple à partir de transitions : $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, et pour la quantité de Bismuth (0.25Bi₂O₃); les valeurs (Σ) correspondant, aux transitions précédents sont : (1.66, 1.33, 1.50, 4.46) ; mais à (1.5 Bi₂O₃) ces valeurs, augmentent assez clairement comme suit : (2.80, 3.81, 2.97, 15.24). Les valeurs obtenues, de nos échantillons sont légèrement supérieur à celles trouvés dans les verres *HMO*, comme (1.68, 2.81, 1.29, 11.54) [53]. Malgré le taux d'augmentation du Bismuth modeste, nous avons remarqué que son effet était évident par l'augmentation des valeurs de (Σ). Ceci est au niveau de toutes les transitions, et cela nous confirme que l'augmentation du Bismuth, jusqu'à (1.5 Bi₂O₃) un effet positif d'amélioration de l'effet laser avec nos échantillons.

Tableau IV.7 : La section d'efficace d'émission intégrée (Σ) de verre SWL (x)Bi 0.25Er

Transition	λ_{max} (nm)	Σ (10 ⁻¹⁸ cm)					[53]
		X=0.25	X=0.5	X=1.0	X=1.5	X=2.0	
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1530	.166	1.94	2.37	2.80	2.46	1.68
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	2686.1	.055	0.75	0.97	1.23	1.04	0.59
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	976	.058	0.77	1.02	1.28	1.09	0.61
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	4629.6	0.05	0.07	0.09	0.12	0.10	0.07
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1739.1	0.61	0.74	1.01	1.23	1.03	0.56
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	811.49	.009	0.32	0.31	0.49	0.45	0.47
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	3553.7	.014	0.26	0.32	0.45	0.40	0.29
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1973.2	1.10	1.41	1.88	2.35	1.99	1.07
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	1137.6	0.60	2.09	2.02	3.13	2.87	3.19
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	653	.133	2.43	2.80	3.81	3.35	2.81
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1719.7	.058	0.82	1.05	1.33	1.14	0.7
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1239.3	0.22	0.27	0.37	0.46	0.39	0.2
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	848	1.51	1.81	2.47	3.01	2.52	1.26
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	548	1.50	1.79	2.44	2.97	2.49	1.29
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	2545.2	.042	0.82	1.00	1.42	1.25	0.95
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	1467.1	.067	1.15	1.42	1.95	1.70	1.23
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1114.1	.017	0.38	0.43	0.61	0.55	0.48
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	795.7	.019	0.35	0.42	0.58	0.51	0.41
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	522	4.46	8.99	10.65	15.24	13.47	11.54

III .Conclusion

Nous avons utilisé l'analyse Judd-Ofelt pour déterminer les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt. Les valeurs des paramètres Ω_t trouvés sont en bon accord avec celles rapportées dans de nombreuses matrices verre à base des oxydes de métaux lourds (HMOG). Toutes les valeurs Ω_t (t=2,4 et 6) augmente avec l'augmentation de la concentration en (x) Bi₂O₃. Ces paramètres dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l'ion dopant et de la covalence des sites de ces ions, ainsi que les paramètres radiatifs.

À travers les résultats, nous montrons également que la présence de Bismuth Bi₂O₃ dans notre échantillon réduit le facteur $\chi = \Omega_4/\Omega_6$. Le rapport χ indique que ces matériaux pourraient être de bon candidats souhaitables pour l'émission stimulée montrent aussi que ces verres semblent être des meilleurs verres pour les applications lasers et amplificateurs optiques.

En utilisant ces paramètres (J-O), pour les valeurs de Bismuth ajoutées, (x= 0.25, 0.5, 1, 1.5 et 2 mol. %). nous avons trouvé des valeurs de probabilité d'émission spontanée et durée de vie radiative (A_{rad} , τ_{rad}) de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ estimées à (213.1 s⁻¹, 4.69 ms) (241.6 s⁻¹, 4.13 ms) , (295 s⁻¹, 3.38 ms), (349 s⁻¹, 3.02 ms) et (307 s⁻¹, 3.26 ms) respectivement, elles permettent de prévoir une émission infrarouge efficace à 1.53 μ m. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles présentées dans d'autres matériaux d'oxydes

En effet, l'ajout de Bismuth a eu un rôle efficace dans l'amélioration des caractéristiques les paramètres radiatifs, et cela est bien évident pour l'échantillon SWL (1.5) Bi Er0.25 qui semble meilleur pour les applications des lasers et des amplificateurs optiques.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] M. T. Soltani, Thèse de doctorat, Université Biskra, 2005.
- [2] Y.J. Chen, Y.D. Huang, M.L. Huang, R.P. Chen, Z.D. Luo, *Opt. Mater.* 25 (2004) 271-278.
- [3] J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187-203.
- [4] W. H. Dumbaugh and J.C. Lapp, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315-2326.
- [5] D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain and J. Zavadil, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 288-295.
- [6] C. R. Kesavulu a , H.J. Kim a , S.W. Lee a , J. Kaewkhao b , N. Wantana b , S. Kothan c , S. Kaewjaeng c, *Journal of Alloys and Compounds* 683 (2016) 590-598.
- [7] T. Djouama, Thèse doctorat, Université Biskra, 2007.
- [8] S. Mitra, S. Jana, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 85 (2015) 245- 253.
- [9] S. Mohan, K. S. Thind, G. Sharma, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 37, no. 4, 2007.
- [10] K. A. Gschneidner Jr., L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 25, 1998.
- [11] M. Letz, U. Peuchert, B. Schreder, K. Seneschal, R. Sprengard, J. S. Hayden, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1067-1071.
- [12] Y. Ding, S. Jiang, B.C. Hwang, Tao Luo, N. Peyghambarian, Y. Himei, T. Ito, Y. Miura, *Opt. Mater.* 15 (2000) 123–130.
- [13] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, 511 (1962).
- [14] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Iuinois, 1968,
- [15] B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750-761.
- [16] M. Hamzaoui, Thèse doctorat, Université de Biskra, 2013.
- [17] S. Mihi, Thèse doctorat, l'université Biskra, 2019.
- [18] K. Ouannes, K. Lebbou, B. Walsh, M. Poulain, G. Alombert-Goget , Y. Guyot, *Optical Materials* xxx (2016) 1-7.
- [19] V. K. Kummara, G. Neelima, N. Ravi, N. K. R. Nallabalac , S. K. Reddy, D. Viswanath, D. Lenine, G. Surekha, P. R. Suvarna, C. Yuvaraj, V. Venkatramu, *Optics and Laser Technology* 127 (2020) 106167.
- [20] I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Ferid, and C. Barthou, *J. Lumin.* 130(2010) 2394.
- [21] B. Tioua, Thèse doctorat, Université Biskra, 2019.

- [22] Q. Qian, Q.Y. Zhang, H. F. Jiang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, *Phys. B* 405 (2010) 2220-2225.
- [23] Z. G. Ivanova, E. Cernoskova, Z. Cernosek, and M. Vlcek, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009)1873.
- [24] B. Afef, M. M. Alqahtani, H. H. Hegazy, E. Yousef, K. Damak, R. Maalej, *J. Lumin.* 194 (2018) 706–712.
- [25] K. A. Naseer, S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 520 (2019) 119463.
- [26] M. Mariyappan, S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 532 (2020) 119891.
- [27] M. Mariyappan, S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Condensed Matter* 572 (2019) 27–35.
- [28] I. Jlassia, H. Farese, H. Elhouicheta, *Journal of Luminescence* 194 (2018) 569–578.
- [29] H. Gebavi, D. Milanese, R. Balda, M. Ivanda, F. Auzel, J. Lousteau, J. Fernandez, M. Ferraris, *Opt. Mater.* 33 (2011) 428-437.
- [30] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. chap. 58, 1987.
- [31] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8451-8454.
- [32] A. A. Kaminskii, CRC, Boca Raton, FL, 1996.
- [33] K. Tanaka, *J Non-Cryst Solids* 389 (2014) 35-37.
- [34] B. R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750-761.
- [35] L. N. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998) 16.
- [36] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968)4412-4423.
- [37] R. R. Jacobs and M. J. Weber, *IEEE J. Quantum electron* 12 (1976) 102-111.
- [38] J. Minelly, A. Ellison, *Opt. Fiber Tech.* 8(2002) 123–138.
- [39] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [40] I. Jlasi, Thèse Doctorat, Université Tunis, 2012.
- [41] I. Pal, S. Sanghi, A. Agarwal, M.P. Aggarwal, *Mater. Chem. Phys.* 133 (2012) 151-158.
- [42] K. Linganna, M. Rathaiah, N. Vijaya, Ch Basavapoornima, C.K. Jayasankar, S. Ju, W.-T. Han, V. Venkatramu, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5765–5771.
- [43] G. Devarajulu, O. Ravi, C. Madhukar Reddy, Sd Zulfiqar Ali Ahamed, B. Deva Prasad Raju, *J. Lumin.* 194 (2018) 499–506.

- [44] W. T. Carnall, P. R. Fields, B. G. Wybourne, *The Journal of Chemical Physics*, 42 (11) (1965) 3797.
- [45] X. Pan, J. Yu, Y. Liu, S. Yoda, H. Yu, M. Zhang, F. Ai, F. Jin, W. Jin, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7504–7507.
- [46] S. Tanabe, N. Sugimoto, and T. Hanada, *J. Lumin.*, 670 (2000)87-89
- [47] A. A. Assadi, K. Damak, R. Lachheb, A. Herrmann, E. Yousef, C. Russel, R. Maalej, *J. Alloy. Comp.* 620 (2015) 129–136.
- [48] P. Babu, H.J. Seo, K. H. Jang, K. U. Kumar, C. K. Jayasankar, *Chem. Phys. Lett.* 445 (2007) 162–166.
- [49] M. Hamzaoui, M. T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z.G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain, J. Zavadil, *J. Phys. Status Solidi* (2012)1–9.
- [50] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520.
- [51] B. F. Aull, H. P. Jenssen, *IEEE J. Quantum Electron* QE-18 (1982) 925-930.
- [52] M. Hamzaoui, M.T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z. G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain, J. Zavadil, *J. Phys. Status Solidi B*, 249 (2012) 2213-2221.

Chapitre V

Etude de la luminescence des verres SWL (x) Bi Er0.25

1- Introduction

Ces dernières années, les chercheurs se sont beaucoup intéressés à l'amélioration de la technologie de la lumière et aux applications potentielles dans les lasers, les amplificateurs optiques, les cellules solaires, etc., en particulier dans les amplificateurs à fibre optique (EDFA) utilisés dans les applications de réseau WDM[1]. En plus des applications laser liées aux communications, à la médecine et aux capteurs pour la mesure et le contrôle industriels. Le verre dopé aux ions terres rares suscite un grand intérêt car la luminescence verte et rouge peut aussi être obtenue par les transitions ($^4S_{3/2}, ^2H_{1/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), respectivement, ils sont utiles dans les écrans couleur, l'image, le capteur, etc. à sa grande section efficace d'absorption de rayonnement de 980 nm et à son transfert d'énergie vers l'ion Er^{3+} en raison de ses niveaux d'énergie favorables [2,5].

L'objectif de nos travaux est d'améliorer les propriétés des réseaux hôtes d'ions de terres rares avec des additifs d'oxyde de bismuth, qui peuvent apporter une réponse spécifique à des spécifications spécifiques pour de nouvelles applications. Ils transmettent la lumière dans un domaine spectral limité par des transitions électroniques dans l'ultraviolet et par l'absorption par des polygones dans l'infrarouge. Ils conduisent aux applications dites « passives », et leur rôle premier est la transmission du signal lumineux.

Ce matériau est donc largement utilisé dans les technologies de pointe. Ces dernières années, l'ion Er^{3+} a attiré beaucoup d'attention en tant que centre de fluorescence dans les cristaux ainsi que dans le verre. On connaît la place importante accordée à l'erbium du fait de sa plage d'émission à 1,53 μm [32,27]. A travers nos recherches dans ce chapitre une étude détaillée de photoluminescence a été réalisée sur plusieurs coupelles afin de déterminer les paramètres de base : section efficace d'émission selon théorie de McMurber, section d'émission stimulée (σ_{emis}), efficacité quantique de largeur maximale à mi-hauteur (*FWHM*) et gain optique.

II. Photoluminescence (PL) émission spectra

La figure (V.1.), représente les spectres de photoluminescence (PL) de l'ion Er^{3+} dans le verre SWL(x)BiEr0.25, dans la gamme délimitée par deux domaines, 950-1300 nm, et 1400-1700 nm, par excitation du matériau à 980 nm avec un laser Ti-Saphire. Nous obtenons des décalages d'émission comme : $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dans la configuration $4f_{11}$ correspondant aux positions de bande à 976 nm, 1235 nm et 1532 nm respectivement. Mais au cours de cette étude nous montrons le plus grand intérêt pour l'émission correspondant à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ des ions Er^{3+} représentés sur la Figure.5 pour être des longueurs d'onde précieuses pour la communication optique et les applications laser optiques inoffensives. La section efficace d'émission stimulée σ_{em} (FL) peut être obtenue à partir d'un spectre de PL en utilisant la formule de Fuchtbauer-Ladenburg (F-L) (01) [3] où, $\Delta\lambda_{eff}$ est la largeur effective de la bande d'émission évaluée en utilisant l'équation $\Delta\lambda_{eff} = \int I(\lambda) d\lambda / I_{max}$ (I_{max} est l'amplitude de la section efficace d'émission à λ_{max}).

$$\sigma_{em} (F-L) = \frac{\lambda_{max}^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A_{rad}(J, J') \quad (01)$$

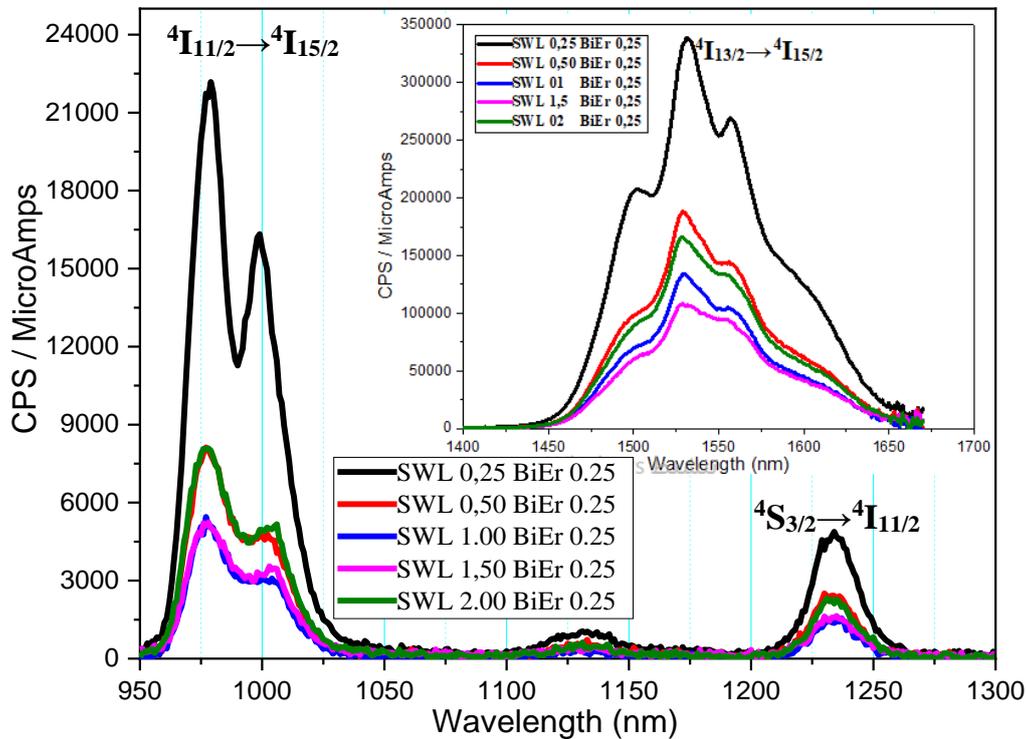


Figure V.1. Spectres de fluorescence des verres SWL(x)Bi Er0.25

Les différentes valeurs: la bande passante effective évaluée $\Delta\lambda_{eff}$, la largeur à mi-hauteur $FWHM$, la section efficace d'émission stimulée σ_{em}^{F-L} et le gain de bande passante d'émission, de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dans les verres SWL(x)BiEr0.25 sont regroupées dans le tableau (V.1.), et c'est considéré comme important dans la réalisation des amplificateurs optique à haut débit et d'amplification à gain élevé. Plus les propriétés de la bande passante de l'amplificateur optique est élevées, plus les propriétés de l'amplificateur sont meilleures. Généralement, $FWHM$ est souvent utilisé comme une indication semi-quantitative de la bande passante et la bande passante effective $\Delta\lambda_{eff}$ est également un paramètre important pour l'EDFA utilisé dans le réseau WDM, pour la communication optique.

Tableau V.1. Position de la bande d'émission (λ_{max} , nm), largeur de bande effective ($\Delta\lambda_{eff}$, nm), pleine largeur à mi-hauteur ($FWHM$, nm), probabilité de transition radiative (A_{rad} , s^{-1}), section efficace d'émission stimulée maximale ($\sigma_{em}^{F-L} \times 10^{-20}$, cm^2) et la bande passante de gain ($\sigma_{em}^{F-L} \times \Delta\lambda_{eff} \times 10^{-28}$ cm^3), des verres d'antimoine SWL(x)BiEr0.25.

transition	Paramètres	SWL0.25BiEr	SWL0.5BiEr	SWL1.0BiEr	SWL1.5BiEr	SWL2.0BiEr
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	λ_{max}	1529	1529	1530	1532	1532
	A_{rad}	214.6	241.6	295	349	307
	$FWHM(nm)$	83.14	77.78	77.63	86.50	80.41
	$\Delta\lambda_{eff}$	83.84	87.50	88.8	96.50	90.07
	σ_{em}^{F-L}	04.89	5.21	6.30	6.83	6.44
	$\sigma_{em}^{F-L} \times FWHM$	406.55	405.23	489.07	590.65	517.84
	$\sigma_{em}^{F-L} \times \Delta\lambda_{eff}$	409.97	455.87	559.44	659.10	580.05
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	λ_{max}	977	977	976	976	977
	A_{rad}	197	235.2	312	393	333
	$FWHM(nm)$	35.85	39.50	39.28	41.67	41.24
	$\Delta\lambda_{eff}$	31.56	35.47	35.39	38.61	37.27
	σ_{em}^{F-L}	0.19	2.06	2.74	2.67	2.96
	$\sigma_{em}^{F-L} \times \Delta\lambda_{eff}$	72.2	73.07	96.97	103.09	110.32
	${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	λ_{max}	1236	1236	1236	1235
A_{rad}		44.4	53	71	87	73
$FWHM(nm)$		20.80	20.06	21.11	21.50	20.17
$\Delta\lambda_{eff}$		22.11	26.50	27.27	30.00	27.28
σ_{em}^{F-L}		1.62	1.60	2.08	2.31	2.14
$\sigma_{em}^{F-L} \times \Delta\lambda_{eff}$		35.8	42.4	56.72	69.3	58.38

Toutes les valeurs de $\Delta\lambda_{eff}$ et $FWHM$ de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ se révèle être (83.14 ; 77.78 ; 77.63 ; 86.48 ; 80.41) *nm* et (83.84 ; 87.50 ; 88.80 ; 96.50 ; 90.07) *nm* correspondant aux, SWL0.25BiEr0.25, SWL0.5BiEr0.25, SWL1.0BiEr0.25, SWL1.5BiEr0.25, et SWL2.0BiEr0.25 respectivement. Plus les propriétés de la bande passante de l'amplificateur optique sont élevées, meilleures sont les propriétés de l'amplificateur. Alors que, nous avons remarqué l'augmentation de toutes les valeurs des paramètres mentionnés précédemment, avec la teneur d'oxyde de Bismuth confirmant l'influence des groupements Bismuth sur le site des ions Er^{+3} . Tandis que, l'ajout de Bi_2O_3 favorise une déformation au niveau du réseau de SbO_3 . Cette variation de la concentration en Bi_2O_3 donne naissance à la formation de la bande Sb-O-Bi qui résulte de l'introduction d'octaèdre $[BiO_6]$ dans le réseau vitreux[4].

Cette évolution a été confirmée par l'étude des spectres d'absorption. Les valeurs obtenues à partir de nos échantillons sont supérieures à celles du verre *HMO*. Ceci est plus évident à travers l'échantillon qui contient le pourcentage de Bismuth (1.5 Bi_2O_3). En effet, il a donné des valeurs élevées, pour chacun des paramètres $FWHM = 86.48$, $\Delta\lambda_{eff} = 96.50$, $\sigma_{em}^{F-L} \times FWHM = 590.65 (10^{-28} cm^3)$, $\sigma_{em}^{F-L} \times \Delta\lambda_{eff} = 659.10 (10^{-28} cm^3)$, qui sont très positives par rapport aux verres (*HMO*), comme indiqué dans les tableaux (V.2.et V.3.) suivantes.

Tableau V.2. Comparaison de la durée de vie radiative calculée τ_{cal} (ms), de la bande passante effective ($\Delta\lambda_{eff}$, nm), de la section efficace d'émission stimulée, de la bande passante de gain et du gain optique pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ du verre SWL1.5BiEr0.25 actuel avec les verres dopés Er^{3+} rapportés.

Verre d'accueil	τ_{cal} (ms)	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	σ_{em}^{F-L} (10^{-21} cm ²)	Gain bandwidth $\Delta\lambda_{eff} \times \sigma_{em}^{F-L}$ (10^{-28} cm ³)	Optical gain $\tau_{cal} \times \sigma_{em}^{F-L}$ (10^{-23} cm ² s)	Références
SWL1.5BiEr0.25	3.02	96.50	6.80	659	20.53	[Ce travail]
40BiBNCEr	4.19	72.65	7.54	548	31.62	[11]
BBF2.5Er0.5	6.33	58.79	5.53	325	24.54	[13]
PKAPbNEr10	6.91	67.03	4.60	310	13.86	[12]
TCZNBer1.0	4.36	80.82	3.22	261	14.04	[9]
TBAE	4.38	88.00	6.78	600	31.49	[6]
TBCE	4.24	85.00	5.97	508	25.37	[6]
TZNE1	3.95	56.00	6.89	372	17.56	[10]
TZNE2	3.59	75.00	7.12	534	25.20	[10]
TBZNBer10	3.40	87.00	6.81	592	18.03	[7]
SANSCer10	5.81	53.00	9.80	520	23.24	[14]

Tableau V.3. Comparaison des valeurs $FWHM$ (nm), la section efficace d'émission stimulée σ_{em}^{F-L} (10^{-21} cm²), des valeurs $FWHM \times \sigma_{em}$ (F-L) (10^{-28} cm³) pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ du verre SWL1.5BiEr0.25 actuel avec les verres dopés Er^{3+} rapportés.

Verre d'accueil	$FWHM$ (nm)	σ_{em}^{F-L} (10^{-21} cm ²)	$FWHM \times \sigma_{em}$ (F-L) (10^{-28} cm ³)	Références
SWL1.5BiEr0.25	86.48	6.80	593	[Ce travail]
BSGdCaEr0.5	75	5.10	382	[16]
Gadolinium borosilicate	60	4.66	280	[21]
TCZNB	81	3.22	261	[15]
Borate	74	7.90	585	[18]
Cadmium bismuth borate	68	7.64	519	[19]
Silicate	40	5.50	220	[24]
Germanate	53	5.68	301	[23]
Phosphate	34	6.00	204	[26]

Nous savons aussi, la plus grande valeur de $\Delta\lambda_{eff}$ pourrait être intéressante pour les applications de multiplexage par répartition en longueur d'onde (WDM)[8] ; (voir la figure V.2.).

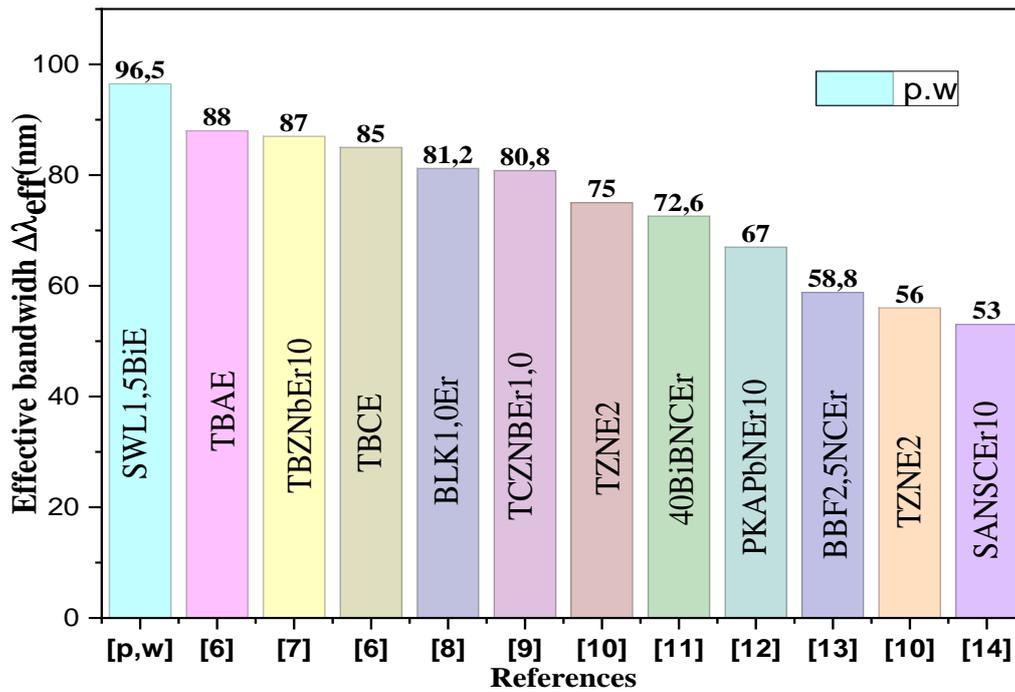


Figure V.2. La comparaison des valeurs $\Delta\lambda_{eff}$ relatives à la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ du verre SWL1.5BiEr0.25 actuel avec d'autres verres dopés aux ions Er^{3+} rapportés.

En outre, la valeur élevée de *FWHM* (la figure V.3.), indique que les verres peuvent être un bon candidat pour une amplification à large bande dans un système laser à bande d'amplification à impulsions pulsées (CPA) qui est un processus d'impulsion laser haute puissance pour la fabrication d'appareils électroniques tels que les téléphones mobiles.

En effet, la valeur élevée de *FWHM*, indique que les verres peuvent être un bon candidat pour une amplification à large bande dans un système d'amplification laser à bande d'impulsions (CPA), qui est un processus d'impulsion laser haute puissance pour la fabrication d'appareils électroniques tels que les téléphones mobiles.

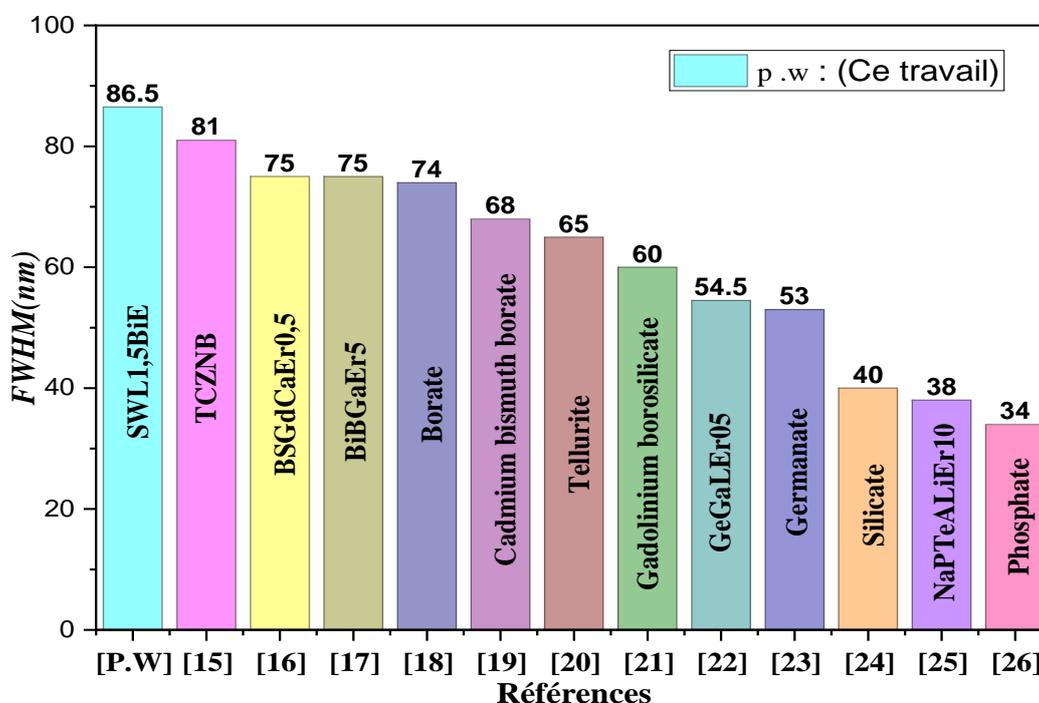


Figure V.3. La comparaison des valeurs *FWHM*(nm) à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ du verre SWL1.5BiEr0.25 actuel avec d'autres verres dopés aux ions Er^{3+} rapportés.

III. La théorie de réciprocité Mc-Cumber

La théorie de réciprocité Mc-Cumber entre la section efficace d'émission et celle d'absorption donnée par l'équation suivante[28] :

$$\sigma_{emis}^{M-C} = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left[\frac{(E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda})}{K_B T}\right] \quad (02)$$

Dans laquelle Z_l et Z_u sont des fonctions de partition des niveaux inférieur et supérieur, respectivement. 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. E_{ZL} est l'énergie libre nécessaire pour exciter un ions Er^{3+} de son état fondamental à un état excité $^4I_{13/2}$. Les valeurs de sections efficaces d'émission σ_{emis}^{M-C} et d'absorption $\sigma_{abs}(\lambda)$ de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ enregistrées dans le tableau (V.1). Selon le tableau (V.1.) et la figure (V.4.). La section efficace d'émission et les sections efficaces d'absorption à $1.53 \mu\text{m}$ augmente avec l'addition d'oxyde de Bismuth jusqu'à $1.5 \text{ mol.}\%$ puis diminue à $2.0 \text{ mol.}\%$. Ce comportement confirme l'influence des groupements Bismuth sur le site des ions Er^{3+} . Nous voyons également pour le pourcentage ($1.5 \text{ mol } \%$) de Bi_2O_3 , que l'échantillon SWL1.5BiEr0.25 possède la plus grande valeur pour la section efficace d'absorption et émission $0.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $0.96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ respectivement (Figure V.4.).

On peut voir que la section efficace des pics d'émission obtenue à partir des méthodes Fuchsbauer-Ladenburg et McCumber, et les deux méthodes donnent des résultats très proches, ce qui est utile pour obtenir des gains élevés dans les matériaux laser.

Ces valeurs, obtenues à partir de cet échantillon (SWL1.5BiEr0.25), sont presque identiques et meilleures, avec celles des matériaux laser, telles que, les valeurs : 40BiBNCEr ($0.66 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $0.75 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [29], SNZE0.25 ($0.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $0.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [30], Silicate ($0.68 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $0.55 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [31], BSGdCaEr0.5 ($0.35 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $0.37 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [16], BiBTEr1.0 ($0.48 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ et $0.49 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [33], PKAPbNEr10 ($0.67 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [34], SANSCEr10 ($0.49 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [35], TBZNbEr01 ($0.99 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [36].

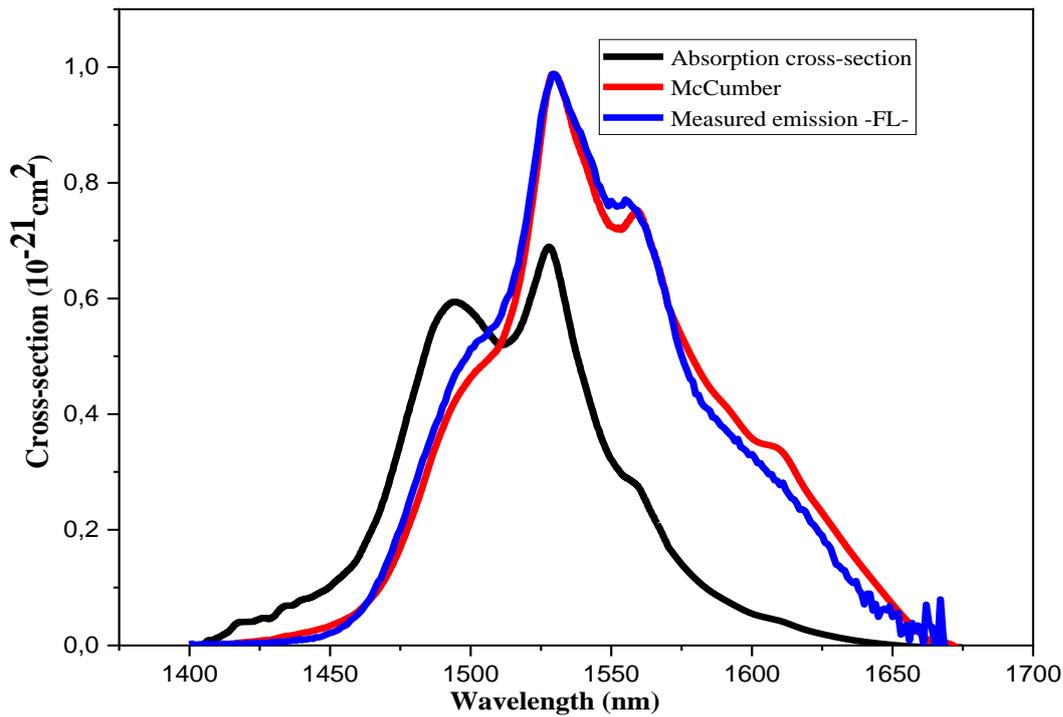


Figure V.4. Les sections efficaces d'absorption (σ_{abs}) et d'émission (σ_{em}) des transitions ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ pour le verre SWL1.5BiEr0.25

IV. Le coefficient de gain optique $G(\lambda)$

En général, le coefficient de gain optique $G(\lambda)$ est un facteur important, pour évaluer les performances du milieu laser qui aide à estimer la longueur d'onde potentielle du fonctionnement laser du système optique, et il peut être dérivé des valeurs σ_{abs} et σ_{em} en utilisant la relation :

$$G(\lambda) = N \beta \sigma_{\text{em}}(\lambda) - N(1-\beta) \sigma_{\text{abs}}(\lambda) \quad (03)$$

où est le taux d'inversion de population β (0 à 1) pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, N est la concentration en ions Er^{3+} , $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ et $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ sont les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée à la longueur d'onde λ . Le spectre résultant est illustré la figure (V.5.) qui montre les reconstructions de la courbe de gain interne contre la longueur d'onde dans le verre SWL1.5Bi Er0.25. Ainsi, pour 60% ($\beta = 0.6$) de réflectance, le gain sera positif à 1510 nm et on obtient une courbe de gain plate pour la bande C, entre 1530 et 1565 nm, ce qui est très intéressant pour les applications optiques (WDM). La valeur du module de gain du verre SWL 1,5 Bi Er0.25 pour la réflexion de la population est mesurée en rapport total ($\beta = 1$) à 1530 nm, comme $0,80 \text{ cm}^{-1}$; et il s'est avéré meilleur que la plupart des échantillons de verre

étudiés. Il faut aussi explorer le profil spectral $G(\lambda)$ du verre SWL1.5BiEr0.25 couvrant le spectre de la bande S (1445-1530 nm), la bande C (1530-1565 nm) et la bande L (1565 -1630 nm) dans la fenêtre de contact. Par conséquent, l'échantillon SWL1.5Bi Er0.25 a la capacité de concevoir les amplificateurs à fibre d'erbium. Il a également des applications dans les systèmes WDM.

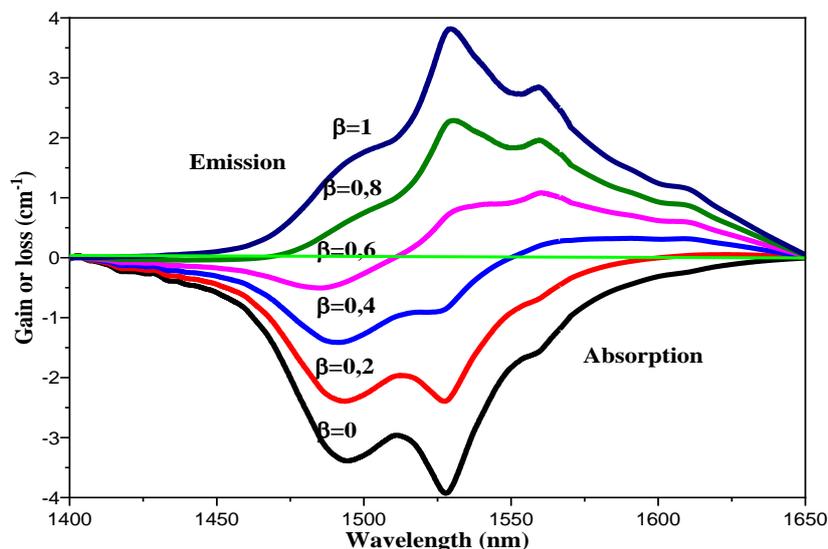


Figure V.5. Profils de section de gain en fonction du taux de population inversé dans le verre SWL1.5BiEr0.25.

V. Déclin de fluorescence

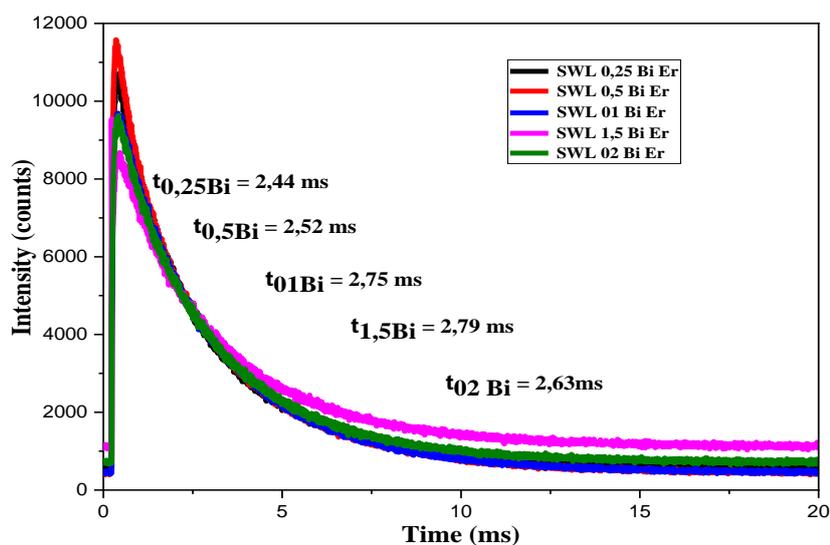


Figure V.6. Temps de Déclin de fluorescence de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pour les verres SWL(x)Bi Er0.25

L'étude du temps de déclin de la fluorescence des ions erbium est un sujet important pour de nombreuses études, en raison de son importance dans les applications électroniques optiques, en particulier dans le cas des fibres *EDFA* et de ce qui est requis par la course technologique pour développer des dispositifs précis et intelligents. Les courbes de déclin pour le niveau ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{+3} ont été obtenues sous excitations au laser à 980 nm pour tous les échantillons des SWL(x)BiEr0.25 en fonction de l'augmentation du pourcentage de Bismuth et sont illustrées dans la figure (V.6).

Les durées de vie peuvent être judicieusement calculées en utilisant l'expression :

$$\tau_{mes} = \int t I(t) dt / \int I(t) dt \quad (04)$$

Où $I(t)$ est la courbe de déclin de fluorescence, d'une autre le rendement quantique, défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\tau_{rad}}{\tau_{mes}} \quad (05)$$

Les valeurs obtenues sont collectées dans le tableau (V.4). À travers le tableau précédent et la figure (V.7), nous observons l'augmentation des durées de vie τ_{mes} et des rendements quantique η (%) avec l'addition de Bi_2O_3 , comme suit (2.44, 2.52, 2.64, 2.79, 2.75) ms et (60.86, 78.10, 92.38, 84.35, 52.36) correspondant à SWL0.25BiEr0.25, SWL0.5BiEr0.25, SWL1.0BiEr0.25, SWL1.5BiEr0.25 et SWL2.0BiEr0.25, respectivement. En revanche, on distingue la diminution de la valeur du taux de relaxation non radioactive de 188 à 27 s^{-1} . En effet, il y a une nette amélioration avec l'ajout de Bismuth et cela est évident au rapport (1,5 Bi_2O_3). En général, les valeurs obtenues τ_{mes} et η (%), sont plus élevés par comparaison à plusieurs matrices vitreuses d'accueil d'Erbium HMO [37,38,39,40,41]. Ceci est plus évident que pour l'échantillon SWL1.5BiEr0.25 (Voir le tableau V.4.), où η (%) = 92.38, qui était caractérisé par le plus haut rendement quantique et le plus bas taux de désintégration non radioactive, $W_{nr} = 27^{-1}$, qui sont des qualités qui méritent d'être transformées en un bon milieu laser. D'autre part, la différence entre les durées de vie expérimentales et calculées est principalement due à la manifestation de processus de processus non radiatifs par le taux de relaxation multi phonon (W_{NR}), qui est estimé selon la formule[39] :

$$W_{NR} = 1/\tau_{mes} - 1/\tau_{rad} \quad (06)$$

Lors de l'étude des composés vitreux, il y a principalement processus impliquées dans les processus de déclin non radiatif, contribuant à la réduction de la durée de vie radiative du niveau d'émission, donnés par $W_{NR} = W_{MP} + W_{ET} + W_{OH}$. Désignons les taux de déclin non

radiatif correspondant à la relaxation multiphonon, à l'extinction de la concentration, au transfert d'énergie vers un autre groupe d'ions Er^{3+} et aux ions hydroxyde (OH^-) acquis dans le verre, respectivement. Ici, la concentration des ions Er^{3+} est faible, donc W_{ET} est négligeable. Cependant, l'extinction par l'effet de concentration est généralement due aux interactions entre les ions Er^{3+} et ainsi la présence des OH^- , en particulier pour les durées de vie des niveaux $^4\text{I}_{13/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$. Alors que la valeur du taux de relaxation non radiatif diminue de 188 à 37s^{-1} . En raison de la probabilité plus faible de relaxation non radiative du niveau $^4\text{I}_{13/2}$, ce comportement est plus prononcé dans l'échantillon SWL1.5BiEr0.25, avec un rendement quantique élevé de la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Cela semble être dû à l'affaiblissement du couplage entre les ions Er^{3+} et les groupements hydroxyles OH^- . Alors que ce dernier diminue avec l'augmentation de la proportion de Bi_2O_3 . Cela signifie que l'excitation radioactive est dominante, et donc l'effet OH^- devient négligeable.

Tableau V.4. La probabilité de transition radiative calculée (A , s^{-1}), (τ_{cal} , ms) et la durée de vie expérimentale (τ_{exp} , ms), et l'efficacité quantique η (%) des verres à base d'antimoine dopés Er^{3+} .

Composition	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$\tau_{\text{exp}} (\text{ms})$	$\tau_{\text{rad}} (\text{ms})$	$\eta (\%)$	$W_{\text{nr}} (\text{s}^{-1})$	Références
SWL0.25BiEr0.25	214	2.44	4.66	52.36	188	[Ce travail]
SWL0.5BiEr0.25	242	2.52	4.14	60.86	155	[Ce travail]
SWL1.0BiEr0.25	295	2.75	3.38	81.36	68	[Ce travail]
SWL1.5BiEr0.25	349	2.79	3.02	92.38	27	[Ce travail]
SWL2.0BiEr0.25	307	2.63	3.24	81.17	165	[Ce travail]
30PbO-70B ₂ O ₃	262	1.25	3.82	32.00	538	[37]
40PbBr ₂ -60TeO ₂	306	1.67	3.27	51.00	293	[38]
SN20WEr	366	2.25	2.73	82.42	078	[39]
BLK1.0Er	141	5.51	7.04	86.00	025	[38]
BiBTEr1.0	441	1.92	2.26	85.00	080	[40]

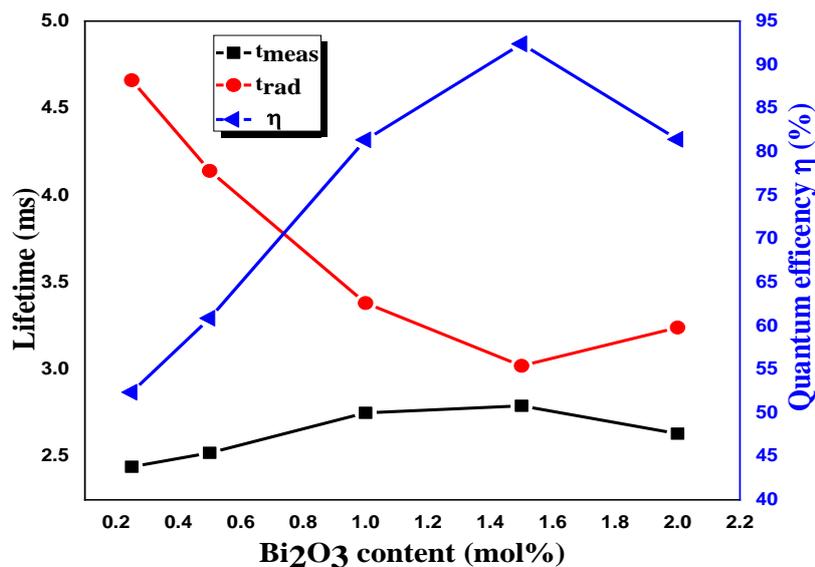


Figure V.7. Dépendance compositionnelle de la durée de vie radiative, de la durée de vie expérimentale et de l'efficacité quantique des verres étudiés.

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

Les bandes d'émission dues aux transitions 4f-4f qui pourraient être excitées par une raie à 488 nm ont été mesurées à température ambiante et représentées sur la figure (V.8). Cinq bandes d'émission sont trouvées. Elles sont situées à 530, 544, 670, 799 et 845 nm et correspondent à l'émission ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) respectivement. On voit bien que l'émission verte $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ est la plus intense. Cependant, l'émission inattendue de $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ est observée dans ces verres. L'incorporation de Bi₂O₃ affecte significativement l'environnement des ions erbium et donc l'émission obtenue pour les différents verres confirme que, l'augmentation des ions Bismuth augmente l'intensité d'émission pour prendre un maximum à (1.5 Bi₂O₃), comme cela a également été observé pour les différents propriétés mesurées dans cette étude. Cependant, la présence de groupements OH dans les verres réduit considérablement l'efficacité laser dans les dispositifs optiques spatialement en télécommunication par fibre optique [41-42].

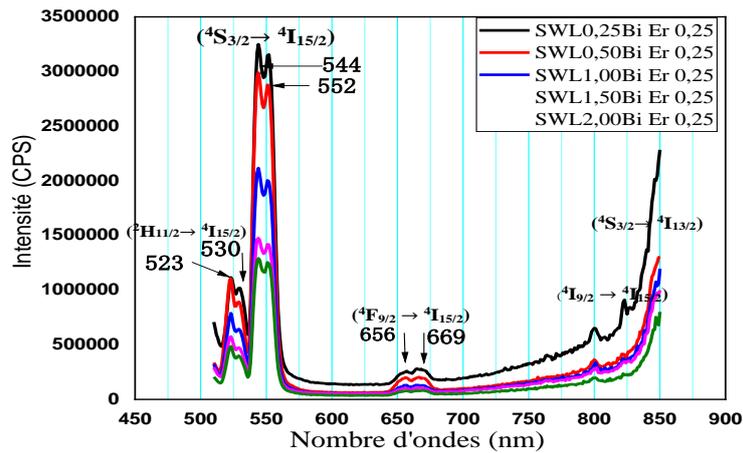


Figure V.8. Luminescence visible des verres SWL(x)BiEr 0,25 dopés Er³⁺

VII. Conclusion

Les propriétés spectroscopiques des verres SWL(x)BiEr0,25, ont été étudiées en utilisant les mesures d'absorption et d'émission dans le proche infrarouge et dans le visible. Les sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée ont été évaluées en utilisant la formule de Fuchtbauer–Ladenburg (F–L) et la théorie de McCumber. Les valeurs obtenues à partir de nos échantillons sont supérieures à celles du verre HMO. Ceci est plus évident à travers l'échantillon qui contient le pourcentage de Bismuth (1.5Bi₂O₃).

En effet, il a donné des valeurs élevées, pour chacun des paramètres $FWHM = 86.48$, $\Delta\lambda_{eff} = 96.50$, $\sigma_{em}^{F-L} \times FWHM = 590.65 (10^{-28} \text{ cm}^3)$, $\sigma_{em}^{F-L} \times \Delta\lambda_{eff} = 659.10 (10^{-28} \text{ cm}^3)$, qui sont très positives par rapport aux verres (HMO). Les valeurs obtenues τ_{mes} et η (%), sont plus élevés par comparaison à plusieurs matrices vitreuses d'accueil d'Erbium HMO. Ceci est plus évident que pour l'échantillon SWL1.5BiE0.25, où η (%) = 92.38, qui était caractérisé par le plus haut rendement quantique. Le gain s'est avéré positif pour une inversion de population supérieure à 40% pour le verre SWL1.5BiEr 0,25, montrant une largeur de bande de gain plate dans la gamme de 1,5 à 1,65 μm et couvre à la fois les bandes C et L dans la fenêtre de télécommunication optique. Nous savons aussi, la plus grande valeur de $\Delta\lambda_{eff}$ pourrait être intéressante pour les applications de multiplexage par répartition en longueur d'onde (WDM). En outre, la valeur élevée de $FWHM$ indique que les verres peuvent être un bon candidat pour une amplification à large bande dans un système d'amplification laser à bande d'impulsions (CPA), qui est un processus d'impulsion laser haute puissance pour la fabrication d'appareils électroniques tels que, les téléphones mobiles.

Bibliographie du chapitre V

- [1] S. Hraiech, M. Ferid, Y. Guyot, G. Boulon, J. Rare Earths 31 (7) 685-693.
- [2] A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Férid, J. Luminescence.148 (2014) 249–255.
- [3] K. Ouannes , K. Lebbou, Brian M. Walsh, Marcel Poulain d , G. Alombert-Goget, Y. Guyot, Optical Materials xxx (2016) 1-7.
- [4] B.F. Aull, H.P. Jenssen, IEEE J. Quantum Electron QE-18 (1982) 925-930.
- [5] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, J. Optical. Materials. 36 (2013) 500–504.
- [6] V. Uma, K. Marimuthu, G. Muralidharan, J. Lumin. 207 (2019) 534–544.
- [7] M.V.V. Kumar, K.R. Gopal, R.R. Reddy, G.V.L. Reddy, B.C. Jamalaiah, J. Lumin. 142 (2013) 128–134
- [8] J. Janek, R. Lisiecki, W. R-Romanowski, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Opt. Mat. (2017) 1-4.
- [9] O. Ravi, S.J. Dhoble, B. Ramesh, G. Devarajulu, C. Madhukar Reddy, K. Linganna, G. Rajasekhar Reddy, B. Deva Prasad Raju, J. Lumin. 164 (2015) 154–159
- [10] A. A. Reddy, S.S. Babu, G.V. Prakash, Opt. Commun. 285 (2012) 5364–5367.
- [11] M. Mariyappan, S. Arunkumar, K. Marimuthu, Journal of Non-Crystalline Solids 532 (2020) 119891.
- [12] C. Basavapoornima, K. Linganna, C. R. Kesavulu, S. Ju, B. H. Kim, W.T. Han, C. K. Jayasankar, J. Alloys Compd. 699 (2017) 959–968.
- [13] A. L. Martins Jr., C.A.C. Feitosa, W.Q. Santos, C. Jacinto, C.C. Santos, Physica B 558 (2019) 146–153.
- [14] G. Devarajulu, O. Ravi, C. Madhukar Reddy, S. Zulfiqar Ali Ahamed, B. Deva Prasad Raju, J. Lumin. 194 (2018) 499–506.
- [15] O. Ravi, S. J. Dhoble, B. Ramesh, G. Devarajulu, C. Madhukar Reddy, K. Linganna, G. Rajasekhar Reddy, B. Deva Prasad Raju, J. Lumin 164 (2015) 154-159.
- [16] C.R. Kesavulu a , H.J. Kim a , , S.W. Lee a , J. Kaewkhao b , N. Wantana b , S. Kothan c , S. Kaewjaeng c, Journal of Alloys and Compounds 683 (2016) 590-598.
- [17] C.C. Santos, I. Guedes, C. K. Loong, L.A. Boatner, A. L. Moura, M.T. de Araujo, C. Jacinto, M.V.D. Vermelho, J. Appl. Phys. 43 (2010) 025102.
- [18] A.D. Sontakke, K. Biswas, A. Tarafder, R. Sen, K. Annapurna, Opt. Mater. Express 1 (3) (2011) 344-356.
- [19] S. Sanghi, I. Pal, A. Agarwal, M. P. Aggarwal, Spectrochim. Acta A 83 (2011) 94-99.
- [20] W. Stambouli, H. Elhouichet, C. Barthou, M. Ferid, Energy transfer induced photoluminescence improvement in, J. Alloy. Comp. 580 (2013) 310–315.

- [21] J. Sun, J. Zhang, Y. Luo, S. Lu, X. Ren, B. Chen, X. Wang, *Opt. Mater* 28 (2006) 306-309.
- [22] D.M. Shi, Y.G. Zhao, X. F. Wang, G. H. Liao, C. Zhao, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, *Phys. B* 406 (2011) 628–632.
- [23] K. Soga, H. Inoue, A. Makishima, *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000) 69-74.
- [24] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8451-8454.
- [25] M. Jayasimhadri, L. R. Moorthy, K. Kojima, K. Yamamoto, Noriko Wada, Noriyuki Wada, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 7705–7715.
- [26] S. Jiang, T. Luo, B.C. Hwang, F. Smekatala, K. Seneschal, J. Lucas, N. Peyghambarian, *J. Non-Cryst. Solids* 263, 264 (2000) 364-368.
- [27] M. Çelikbilek Ersundua, A. E. Ersundua, M.T. Soltani, M. Baazouzi, *J. ceramint.* 43 (2017) 491–497.
- [28] D. E. McCumber, *Phys. Rev.* 136 (1964) 954-957.
- [29] M. Mariyappan, S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 532 (2020) 119891.
- [30] M. Hamzaoui, M.T. Soltani, M. Baazouzi, B. Tioua, Z.G. Ivanova, R. Lebullenger, M. Poulain, J. Zavadil, *J. Phys. Status Solidi B*, 249 (2012) 2213-2221.
- [31] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8451-8454.
- [32] M. T. Soltani, Thèse doctorat, Université Biskra, 2005.
- [33] Y. Anantha, Lakshmia, K. Swapnaa, K. Siva Rama Krishna Reddya, M. Venkateswarlua, Sk. Mahamudaa, A. S. Raob, *Journal of Luminescence* 211 (2019) 39–47
- [34] C. Basavapoornima, K. Linganna, C.R. Kesavulu, S. Ju, B. H. Kim, W.T. Han, C. K. Jayasankar, *J. Alloys Compd.* 699 (2017) 959–968.
- [35] G. Devarajulu, O. Ravi, C. Madhukar Reddy, S. Zulfiqar Ali Ahamed, B. Deva Prasad Raju, *J. Lumin.* 194 (2018) 499–506.
- [36] M.V.V. Kumar, K. R. Gopal, R.R. Reddy, G.V. L. Reddy, B.C. Jamalaiah, *J. Lumin.* 142 (2013) 128–134
- [37] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. ArunKumar, N. Suriya Murthy, T.Soukka, K. Marimuthu, *Physica B* 457 (2015) 66–77.
- [38] M. Mariyappan, S. Arunkumar, K. Marimuthu, *Condensed Matter* 572 (2019) 27–35.
- [39] B. Tioua, Thèse doctorat, Université Biskra, 2019.

- [40]Y. Anantha Lakshmia, K. Swapnaa, K. Siva Rama Krishna Reddya , M. Venkateswarlua , Sk. Mahamudaa , A. S. Raob , Journal of Luminescence 211 (2019) 39–47
- [41]H. Toratani, H.E. Meissner, T. Izumitani and S.E. Stokowski, J, Non-Cryst. Solids, Vol. 95, 96 (1987) 701-708.
- [42] E. Snocks, P. G.Kik, A. Polman, Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses, Opt. Mat., 5 (1996)159-167.

Conclusion générale

Conclusion générale

En étudiant les propriétés thermiques de ces verres, nous observons que toutes les verres produites ont un facteur de stabilité thermique $\Delta T = T_x - T_g > 100^\circ\text{C}$. On peut conclure que l'incorporation d'oxyde de Bismuth (Bi_2O_3) dans ces verres en verre améliore la stabilité thermique.

Les données tirées de l'analyse spectrale infrarouge montrent les ajustements structurels du réseau vocal résultant de l'ajout de Bismuth, ce qui conduit à des ajustements aux propriétés physiques, en particulier à celles visuelles. Les valeurs du gap optique dans les différents échantillons révèlent que la limite d'absorption dans la gamme UV-visible de verres $\text{SWL}(x)\text{BiEr}0.25$ est située à environ 420 nm, ce qui signifie que ces verres ne sont pas transparents pour les rayons UV et explique la couleur jaune de ces échantillons.

Nous avons utilisé l'analyse Judd-Ofelt pour déterminer les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt. Les valeurs des paramètres Ω_t trouvés sont en bon accord avec celles rapportées dans de nombreuses matrices verre à base des oxydes de métaux lourds (HMOG). Toutes les valeurs Ω_t ($t=2,4$ et 6) augmente avec l'augmentation de la concentration en (x) Bi_2O_3 . Ces paramètres dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l'ion dopant et de la covalence des sites de ces ions, ainsi que les paramètres radiatifs.

À travers les résultats, nous montrons également que la présence de Bismuth (Bi_2O_3) dans notre échantillon réduit le facteur $\chi = \Omega_4/\Omega_6$. Le rapport χ indique que ces matériaux pourraient être de bon candidats souhaitables pour l'émission stimulée montrent aussi que ces verres semblent être des meilleurs verres pour les applications lasers et amplificateurs optiques.

Pour la valeur de Bismuth ajoutées, ($x= 1.5$ mol. %). nous avons trouvé des valeurs de probabilité d'émission spontanée et durée de vie radiative (A_{rad} , τ_{rad}) de la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ estimées à (349 s^{-1} , 3.02 ms), elles permettent de prévoir une émission infrarouge efficace à $1.53 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur que celles présentées dans d'autres matériaux d'oxydes. La transition avec $\beta > 0.5$ est un candidat potentiel pour l'effet laser. Nous remarquons aussi que les rapports de branchement $\beta_{JJ'}$ des transitions ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ sont respectivement 1, 0.76, 0.67 et 0.95 indiquant que la luminescence dans le visible est dominée par les émissions infrarouge

,rouge , verte et violette correspondantes. En générale les différentes grandeurs radiatives obtenues sont plus proches ou légèrement supérieur à celles trouvés dans les verres HMO

Nous savons que les valeurs de (Σ) sont supérieures à $\sim 10^{-18}$ cm, ce qui indique la possibilité de l'effet laser avec ces verres. À travers les valeurs de section d'efficace d'émission intégrée (Σ) enregistrées. On constate qu'elles sont supérieures à $\sim 10^{-18}$, pour la plupart des transition, par exemple à partir de transitions : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, et pour la quantité de Bismuth $x = 1,5$ mol.% ; les valeurs (Σ) correspondant, aux transitions précédents sont : (2.80, 3.81, 2.97, 15.24). Les valeurs obtenues de nos échantillons sont légèrement supérieur à celles trouvés dans les verres HMO. Malgré le taux d'augmentation du Bismuth modeste, nous avons remarqué que son effet était évident par l'augmentation des valeurs de (Σ) à chaque addition de Bi_2O_3 . Ceci est au niveau de toutes les transitions, et cela nous confirme que l'augmentation du Bismuth (Bi_2O_3) a un effet positif d'amélioration de l'effet laser avec nos échantillons.

En enregistrant les spectres d'absorption des échantillons et les spectres de fluorescence optique (PL) dans le proche infrarouge (NIR) et en appliquant la théorie J-O. L'amélioration des propriétés optiques du composé étudié a été plus prononcée avec l'échantillon SWL1.5BiEr0.25 contenant le rapport $x = 1,5$ mol% Bi_2O_3 , où les sections efficaces d'émission ont été calculées pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1530 nm) par deux méthodes de McCumber et Fuchtbauer-Ladenburg. ; Les résultats pour les deux méthodes étaient très similaires. Là où l'analyse productive de la section d'absorption ($0,71 \times 10^{-20}$ cm²), de la section efficace d'émission ($0,80 \times 10^{-20}$ cm²) et de l'efficacité était élevée pour les valeurs du coefficient de gain $G(\lambda)$ obtenues à l'aide du McMember théorie, ainsi qu'à travers les spectres optiques de luminescence. (PL) de l'ion Er^{3+} dans le verre SWL1.5BiEr0.25 dans une gamme spécifique de 1400 à 1700 nm, correspondant au décalage d'émission ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ comprenant une gamme de fréquence efficace. ($\Delta\lambda_{eff} = 96,50$ nm), pleine largeur à mi-hauteur ($FWHM = 86,48$ nm), gain de bande passante ($\sigma_{em}^{F-L} \times \Delta\lambda_{eff} = 659.1 \times 10^{-28}$ cm²) et efficacité quantique de ${}^4I_{13/2}$ niveau de Er^{3+} Ions ($\eta = 92,38$). Sur la base des résultats positifs obtenus, un verre SWL1.5BiEr0.25 dopé avec des ions Er^{3+} et amélioré avec de l'oxyde de Bismuth peut être bien adapté à la production d'amplificateurs optiques modernes, ainsi que des systèmes de multiplexage en longueur d'onde fonctionnant à $1,53 \mu m$..

Comme perspectives :

De plus, nous approfondissons de la synthèse de ces verres, travaillons à l'exploration des fibres optiques de ces verres, en étudiant l'amplification optique dans ces fibres dopées à l'ion Er^{+3} .

Elle est également améliorée en diminuant les impuretés, les contraintes néfastes et en réduisant le plus possible de groupements OH, les applications possibles peuvent concerner l'amplification optique. En plus, de fabriquer des fibres avec ces verres appropriés, et de caractériser ces fibres.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de préparer et d'étudier les propriétés optiques et spectrales de différentes compositions de verre d'oxyde d'antimoine dopé des ions de terres rares. Le travail effectué lors de cette étude a été principalement l'effet de la concentration en oxyde de Bismuth (Bi_2O_3), pour les systèmes verriers étudiés dans ce travail, qui sont les suivants :

$(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{WO}_3-10\text{Li}_2\text{O}-(x) \text{Bi}_2\text{O}_3- \text{Er}0.25$; pour $x = 0.25, 0.5, 1, 1.5$ et 2 mol.

Les échantillons des verres sont élaborés par la technique de trempe à l'état fondu et soumis à des mesures variées ont été déterminées. Il s'agit de calculer les paramètres physiques comme, la densité, l'énergie du gap optique E_{opt} , énergies d'Urbach. Aussi les propriétés thermiques de ces verres ont été étudiées à partir des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ainsi que, les propriétés structurales et optiques déterminées par spectroscopie vibrationnelle (FTIR), spectroscopie d'absorption dans le domaine UV-Vis et proche infrarouge respectivement. Afin d'avoir une meilleure idée sur l'effet du Bi_2O_3 , des mesures de luminescence et de déclin de fluorescence pourraient s'avérer riches en informations.

Nous allons caractériser la bande d'émission à $1.5 \mu\text{m}$ par spectrométrie d'absorption et de fluorescence. La section efficace d'émission a été estimée par les deux méthodes de McCumber et de Fuchtbauer-Ladenburg ; sont également envisagées dans cette étude. En appliquant la théorie Judd-Ofelt, nous avons déterminé de certaines propriétés spectroscopiques de base et calculé des paramètres radiatifs, tandis que l'étude spectroscopique de l'ion Er^{3+} dans ce verre montre une bonne corrélation entre les propriétés radiatives théoriques déterminées par la méthode de judd-ofelt et les propriétés radiatives expérimentales.

Ces verres très stables, possèdent section efficace d'émission, la largeur de bande effective ($\Delta\lambda_{\text{eff}}=90.5 \text{ nm}$), largeur à mi-hauteur ($FWHM=86.48 \text{ nm}$), du gain des verres ($\sigma_{em}^{FL} \times \Delta\lambda_{\text{eff}}=635 \times 10^{-28} .\text{cm}^2$) et rendement quantique ($\eta=92.38$); leurs valeurs sont élevées grâce, à l'augmentation de l'oxyde de Bismuth, est rapporté, illustrant la potentialité de ces matériaux pour les lasers fibrés et les amplificateurs optiques.

Mots clés : Verres d'oxyde d'antimoine, propriétés thermiques, densité, coefficient de dilatation thermique, module élastiques, spectroscopie vibrationnelle IR, spectr Erbium, spectroscopie optique, les paramètres Judd-Ofelt, luminescence, déclin de luminescence.

Summary

The objective of this thesis is to prepare and study the optical and spectral properties of different glass compositions antimony oxide doped with rare earth ions. The work carried out during this study was mainly the effect of the concentration of Bismuth oxide (Bi_2O_3), for the glass systems studied in this work, which are the following:

$(80-x) \text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{WO}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\text{-}(x) \text{Bi}_2\text{O}_3\text{-} \text{Er}0.25$; where $x = 0.25; 0.5; 1.0; 1.5$ end 2.0 mol.

The samples of the glasses are produced by the technique of quenching in the molten state and subjected to various measurements have been determined. It is a question of calculating the physical parameters such as the density, the energy of the optical gap E_{opt} , Urbach energies. Also the thermal properties of these glasses were studied from measurements of differential scanning calorimetry (DSC). As well as, the structural and optical properties determined by vibrational spectroscopy (FTIR), absorption spectroscopy in the UV-Vis and near infrared range respectively. In order to have a better idea about the effect of Bi_2O_3 , measurements of luminescence and fluorescence decay could prove to be rich in information.

We will characterize the emission band at $1.5 \mu\text{m}$ by absorption and fluorescence spectrometry. The emission cross section was estimated by the two methods of McCumber and Fuchtbauer-Ladenburg; are also considered in this study. By applying the Judd-Ofelt theory, we have determined some basic spectroscopic properties and calculated radiative parameters, while the spectroscopic study of the Er^{3+} ion in this glass shows a good correlation between the theoretical radiative properties determined by the method of judd-ofelt and the experimental radiative properties.

These are characterized by effective bandwidth ($\Delta\lambda_{\text{eff}} = 96.50 \text{ nm}$), full width at half maximum ($FWHM = 86.48 \text{ nm}$), gain bandwidth ($\sigma_{\text{em}}^{\text{FL}} \times \Delta\lambda_{\text{eff}} = 635 \times 10^{-28} \text{ cm}^2$), and quantum efficiency of the ${}^4\text{I}_{13/2}$ level of Er^{3+} ions ($\eta = 92.38$). Based on these results, and on the NIR luminescence features, SWL1.5BiEr0.25 glass, be well suited for the fabrication of lasers.

Keywords : Antimony oxide glasses, Thermal properties, Density, coefficient of thermal expansion, elastic modulus, IR spectroscopy, Erbium dopant, Optical spectroscopy, Judd-Ofelt parameters, luminescence and luminescence decay.

ملخص

الهدف من هذه الرسالة هو إعداد ودراسة الخصائص البصرية والطيفية لتراكيب الزجاج المختلفة أكسيد الأنتيمون مخدر بأيونات أرضية نادرة. كان العمل الذي تم خلال هذه الدراسة بشكل أساسي هو تأثير تركيز أكسيد البزموت (Bi_2O_3) ، لأنظمة الزجاج التي تمت دراستها في هذا العمل ، وهي كالتالي:

(80-x) Sb_2O_3 -10 WO_3 -10 Li_2O -(x) Bi_2O_3 -Er0.25 : من اجل $x=0.25; 0.5; 1.0; 2.0$

عينات الزجاج مصنوعة بتقنية التبريد في الحالة المنصهرة وتخضع لقياسات مختلفة وقد تم تحديدها. إنها مسألة حساب المعلمات الفيزيائية مثل، الكثافة، طاقة الفجوة الضوئية E_{opt} ، طاقات Urbach، كما تمت دراسة الخواص الحرارية لهذه الزجاجات من قياسات المسعر التفاضلي (DSC)، وكذلك الهيكلية والخواص البصرية المحددة بواسطة التحليل الطيفي الاهتزازي (FTIR)، مطيافية الامتصاص في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ونطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة على التوالي. من أجل الحصول على فكرة أفضل عن تأثير Bi_2O_3 ، يمكن أن تكون قياسات اللمعان واضمحلال التآلق غنية بالمعلومات.

تم اختبار عينات الزجاج بامتصاص UV-Vis-NIR ، وقياسات اللمعان وانخفاض التآلق. خضعت قوى المذبذب المقاسة من السمات الطيفية للامتصاص إلى نظرية جود أوفيلت (J-O)؛ حيث حددنا المعلمات الأساسية لـ J-O (Ω_2 و Ω_4 و Ω_6)، واحتمالات الانبعاث التلقائي، والعمر الإشعاعي (τ_{rad})، ونسب التفرع، المتعلقة بالتحويلات الضوئية لأيونات Er^{+3} . سنقوم بتمييز نطاق الانبعاث عند 1.5 ميكرومتر عن طريق الامتصاص وطيف التآلق. تم حساب المقاطع العرضية للانبعاثات للانتقال $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ (1530 نانومتر) بواسطة طريقتين من McCumber و Fuchtbauer-Ladenburg؛ كانت نتائج الطريقتين متقاربة للغاية. تم تقدير قيم معامل الكسب ($G(\lambda)$) باستخدام نظرية ما كمبر، وأظهر تحليل النتائج مدى الإيجابية والفعالية. على الرغم من الإضافة المتواضعة للزموت Bi_2O_3 ؛ حصلنا على تحسن ملحوظ في الخصائص البصرية للعينات المدروسة. يكون هذا التحسن أكثر وضوحًا مع العينة SWL1.5BiEr0.25، والتي تتميز بعرض النطاق الترددي الفعال ($\Delta\lambda_{\text{eff}} = 96.50$ نانومتر)، والعرض الكامل بنصف الحد الأقصى ($FWHM = 86.48$ نانومتر)، وكسب عرض النطاق الترددي ($\times\Delta\lambda_{\text{eff}} = 635 \times 10^{-28} \text{ cm}^2 \sigma_{\text{em}}^{FL}$)، والكفاءة الكمية للمستوى $4I_{13/2}$ من Er^{+3} أيونات ($\eta = 92.38$). بناءً على هذه النتائج وعلى ميزات اللمعان NIR، يكون زجاج SWL1.5BiEr0.25 مناسبًا تمامًا لتصنيع الليزر.

الكلمات المفتاحية: زجاج أكسيد الأنتيمون، الخواص الحرارية، الكثافة، معامل التمدد الحراري، معامل المرونة، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، إشباع الأربيوم، التحليل الطيفي البصري، معاملات جود أوفيلت، اللمعان.