



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exacte et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la matière  
Filière de Physique  
Spécialité Physique énergétique et énergies renouvelables

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Hadjer Chadli**

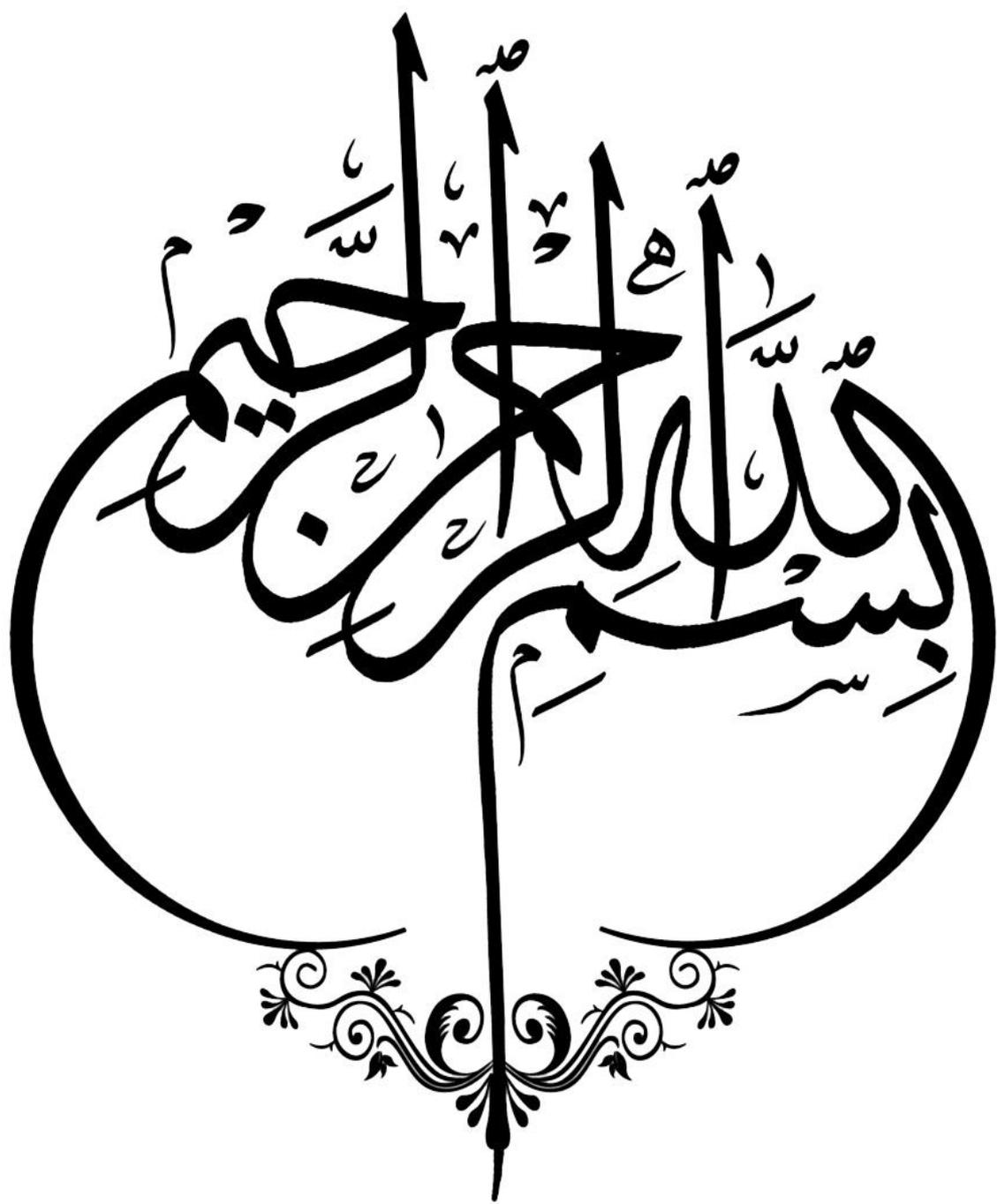
Le : jeudi 27 juin 2019

## Etude spectroscopique d'ion $\text{Er}^{3+}$ dans le système vitreux $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$

---

### Jury :

Dr.	Ghania Benchabane	M.C.B	Université Med Khider Biskra	président
Dr.	Malika Nouadji	M.C.A	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr.	Mourad Baazouzi	Grade	Université Med Khider Biskra	Examineur



"الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي بِنِعْمَتِهِ تَبْمُّ الصَّالِحَاتُ"

"اللهم علمني ما ينفعني و انفعني بما علمتني"

و زدني علما"





# Remerciements

*Tout d'abord, je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir accordé la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce mémoire.*

*Je voudrais également remercier mon encadreur*

*« Dr. Malika Nouadji » pour tous ses précieux conseils, suggestions, et ses encouragements.*

*Je tiens à remercier « Dr. Benchabane Ghania », pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie aussi vivement « Dr. Baazouzi Mourad » pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire.*

*J'adresse aussi mes remerciements à tous les enseignants du département des sciences de la matière et je précise les enseignants de la filière de Physique pour leurs efforts déployés, et la formation qui nous ont donnés durant notre cycle d'études.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de pré ou de loi.*



# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*À mes chers parents que Dieu les protège pour leurs*

*affections et amours*

*À mes sœurs*

*À mes frères*

*À mon fiancé*

*Et à toute ma famille et tous mes amis*

*A mes collègues de promos de physique 2019*





# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<i>i</i>
<b>Dédicace</b>	<i>ii</i>
<b>Sommaire</b>	<b>I</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>II</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>III</b>
<b>Introduction Générale</b>	01

## *Chapitre I : Généralités sur les verres*

<b>I.1. Introduction</b>	03
<b>I.2. Qu'est-ce que le verre ?</b>	03
<b>I.3. Définition d'un verre</b>	03
➤ Une définition opérationnelle	03
➤ Une définition structurale	03
<b>I.4. Elaboration de verre</b>	04
<b>I.5. Transition vitreuse</b>	04
<b>I.6. Classification des verres</b>	06
I.6.1. Les verres naturels	06
I.6.2. Les verres artificiels	07
I.6.2.1. Verres d'oxydes	08
a)- Verres à un composant (formateur de réseau)	08
b)- Verres à plusieurs formateurs	09
c)- Verres formés à base de formateurs et d'autres oxydes	09

d)- Oxydes modificateurs de réseau	10
e)- Oxydes intermédiaires	10
I.6.2.2. Les verres chalcogénures	11
I.6.2.3. Les verres d'halogénures	12
I.6.2.4. Verres de Fluorures	12
I.6.2.5. Verres de chlorures	12
I.6.2.6. Verre d'oxydes lourds	13
I.6.2.7. Verre métallique	13
<b>I.7. L'oxyde d'antimoine</b>	13
I.7.1. Structures d'oxydes d'antimoine	13
I.7.1.1. Le trioxyde d'antimoine ( $Sb_2O_3$ )	13
I.7.1.2. La transition sénarmontite-valentinite	14
I.7.1.3. Propriétés physique de $Sb_2O_3$	14
I.7.1.4. Intérêt des verres de $Sb_2O_3$	15

## *Chapitre II: Etude spectroscopique des ions terres rares*

<b>II.1.Introduction</b>	17
<b>II.2. La configuration électronique</b>	18
<b>II.3. Niveaux d'énergie</b>	19
<b>II.4. Les transitions électroniques</b>	22
II.4.1. Les transitions radiatives	22
II.4.1.1.Absorption	22
II.4.1.2.Emission	23
➤ Emission spontanée	23
➤ Emission stimulée	23

II.4.2. Les transitions non radiatives	23
<b>II.5. L'ion Erbium</b>	24
<b>II.6. Conclusion</b>	27

## *Chapitre III : Propriétés physiques des verres dans le système $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$*

<b>III.1.Introduction</b>	28
<b>III.2 .Etude expérimentale</b>	28
III.2.1.Préparation des verres	28
III.2.2 Analyse thermique	29
➤ Les températures caractéristiques	29
➤ Le coefficient de dilatation thermique (CTE)	31
III .2.3.Analyse mécanique	32
➤ Densité et volume molaire	32
➤ La micro dureté	34
<b>III .3.Discussion</b>	35
<b>III .4.Conclusion</b>	36

## *Chapitre IV: Etude spectroscopique d'ion $\text{Er}^{3+}$ dans le système $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$*

<b>IV.1. Introduction</b>	36
<b>IV.2. Etude expérimental</b>	36
<b>IV.3. Interprétation des résultats</b>	37
IV.3.1. Emission à température ambiante	37

IV.3.2.Emission à basse température	38
<b>IV.4. Conclusion</b>	40
<b>Conclusion générale</b>	41
<b>Bibliographie</b>	42

## Liste des figures

Figure		page
Figure I.1	Le phénomène de transition vitreuse (a) : Evolution de $V_M$ (ou $H$ ) depuis le liquide stable jusqu'au verre (b) : Influence de la vitesse de refroidissement ( $V_2 > V_1$ )	05
Figure I.2	Fragments d'obsidienne	06
Figure I.3	Fragments de fulgurite	07
Figure I.4	Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogénures	07
Figure I.5	La structure de $(Sb_2O_3)$ : (a) sénarmontite, (b) valentinite.	14
Figure II.1	Tableau périodique des éléments	18
Figure II.2	Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion de terre rare $Er^{+3}$	21
Figure II.3	Absorption d'un photon	22
Figure II.4	Emission spontanée d'un photon	23
Figure II.5	Emission stimulée d'un photon	23
Figure II.6	Bloc d'erbium	24

Figure II.7	Levée de dégénérescence $\text{Er}^{3+}$	25
Figure II.8	Diagramme d'énergie partiel de l'ion erbium dans une matrice de verre	26
Figure II.9	Niveaux d'énergie de l'ion $\text{Er}^{3+}$	26
Figure III.1	Photographie des échantillons de verres du système	29
Figure III.2	Variation des facteurs de stabilité thermique dans le système $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$	31
Figure III.3	Variation du coefficient de dilatation thermique dans le système $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$	32
Figure III.4	Variation du volume molaire dans le système $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$	33
Figure III.5	Variation du micro dureté dans le système $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$	35
Figure IV.1	Les spectres PL à la température ambiante, dopés à 0,25, 0,5 et 1,0 mol% d' $\text{ErCl}_3$ .	37
Figure IV.2	Le spectre d'émission dopé à 1,0 mol% d' $\text{ErCl}_3$ et excité à 522 nm.	38
Figure IV.3	Les spectres PL à basse température de verres SPZ dopés à 0,25 et 1,0 mol% d' $\text{ErCl}_3$ .	39

## Liste des tableaux

<i>Tableau</i>		<i>Page</i>
Tableau III.1	Compositions des échantillons	29
Tableau III.2	Les propriétés physicochimiques des verres du système 70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(30-x) PbO- xZnO	30





*Introduction générale*

## *Introduction générale*

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications innombrables, sont en perpétuelle évolution. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Le premier verre a été découvert il y a environ 5000 ans avant Jésus-Christ [1]. La technologie verrière utilisée actuellement a permis d'atteindre des performances remarquables et d'atteindre les limites théoriques. C'est précisément ce qui motive la recherche de nouveaux matériaux permettant d'aller encore plus loin dans tous les domaines connexes de l'optoélectronique, télécommunications, lasers médicaux et industriels, systèmes complexes, les transports, l'emballage ou l'éclairage ...

Les verres d'oxydes métalliques lourds (HMOG, Heavy Metal Oxide Glasses) forment un groupe important de verres spéciaux qui spécifiquement sont libres de vitrificateurs classiques tels que les oxydes de bore, de silicium et de phosphore [2]. Bien que cette définition conduise à une grande variété de familles HMOG fondées sur le  $V_2O_5$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $TeO_2$  et  $Sb_2O_3$  en tant que créateurs de verre principal, la recherche générique se concentre plutôt sur les tellurites et antimonites.

Les verres d'antimonites basés sur  $Sb_2O_3$  ont fait l'objet de diverses études, principalement les antimonites alcalins. De plus nombreuses études ont été consacrées aux verres d'oxyhalogénure. Les verres d'antimonites présentent de grandes analogies avec les verres de tellurites qui ont été plus largement étudiés. Des chlorures et halogénures métalliques peuvent être intégrés dans les HMOG pour constituer une sous famille très large [3].

Les terres rares sont utilisées comme dopants en raison de leurs nombreuses transitions dans le visible et l'infrarouge et de leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle sont introduites. Les verres dopés terres rares sont utilisés comme des composants intégrés actifs en télécommunication : les lasers et les amplificateurs optiques.

L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur des différents paramètres qui sont importants dans la réalisation de ces composants actifs. De nombreuses recherches ont donc été effectuées sur d'autres matériaux susceptibles de réunir les propriétés optiques, spectroscopiques et thermomécaniques requises pour réaliser un amplificateur optique [4].

Notre travail est centré sur les verres ternaires du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ , avec une attention particulière sur l'étude spectroscopique des ions d'erbium dans cette matrice vitreuse. Cette étude tient en compte l'effet de concentration de l'ion erbium sur les propriétés optiques du verre étudié.

Le mémoire s'articule autour de 4 chapitres, dans un premier temps nous présentons un aperçu général sur le verre en rappelant les définitions, les méthodes d'élaboration et les classifications.

Le deuxième chapitre regroupe les notions de base des ions terres rares, la configuration électronique, et les transitions électroniques.

Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus sur les mesures des propriétés thermiques et mécaniques des verres tels que les températures caractéristiques, critère de stabilité thermique, la densité, le volume molaire et la micro dureté, le système ternaire  $70\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(30-x)PbO-xZnO}$  dont nous avons étudié l'évolution des propriétés en corrélation avec la composition vitreuse suivant la concentration en oxyde de zinc.

Dans le quatrième chapitre, nous procéderons à l'étude des propriétés spectroscopiques d'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-27 PbO-3ZnO-xErCl}_3$ .

Enfin, on résumé l'essentiel de ce travail dans une conclusion générale qui soulignera tous les résultats les plus marquants.



*Chapitre I*

*Généralités sur les verres*

### I.1. Introduction :

Depuis longtemps, le verre signifie une partie importante dans la vie à cause de leur application multiple. En évolution constante, elles sont favorisées par une immense palette de propriétés physiques ajustables en raison de la grande flexibilité de compositions qu'autorise le matériau verre.

Ce chapitre est consacré à une présentation générale sur les verres : définition, élaboration,... Ensuite, une représentation de l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$ , le verre de  $Sb_2O_3$  et leur intérêt.

Enfin une description général sur l'utilisation des transitions dans les verres et certain notion sur les verres.

### I.2. Qu'est-ce que le verre ?

On classe les solides en deux catégories : les solides cristallins et les solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnés ou non-cristallisés. Un solide cristallisé est constitué de cristaux dont l'arrangement des atomes est périodique dans l'espace et qui répond à des règles précises. Dans un solide amorphe au contraire, l'arrangement des atomes, observé par diffraction X, est désordonné dont l'ordre à longue distance qu'on trouve dans les cristaux n'existe plus. Il n'y a qu'un ordre à l'échelle de la distance interatomique pour la catégorie importante de solides amorphes qu'on appelle verres [5].

### I.3. Définition d'un verre :

On peut définir le verre comme suit :

- **Une définition opérationnelle** : « Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé ». Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.
- **Une définition structurale** : « Le verre est un solide non cristallin » suivant cette voie, les termes « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes.

La définition structurale bien que simple en apparence est trop générale. Si le verre est bien un solide non cristallin, tout solide non cristallin n'est pas nécessairement un verre par exemple un gel [6].

Ainsi le verre est une substance amorphe composée principalement de silice fondue à haute température, à laquelle on ajoute des silicates, des borates, ...etc. Il est refroidi jusqu'à devenir rigide sans qu'il y ait cristallisation. En générale transparent, le verre peut également translucide ou opaque suivant sa composition [7].

#### **I.4. Elaboration de verre :**

On peut obtenir le verre par trois voies différent:

**1-A** partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.

**2-A** partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

**3-A** partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu qu'il suivi par un refroidissement très rapide (vitesse de refroidissement suffisamment rapide) pour éviter la recristallisation.

#### **I.5. Transition vitreuse :**

La manière la plus fréquente de préparer un verre consiste à porter le mélange des constituants de départ jusqu'à la fusion, puis à refroidir le liquide qui en résulte la "fonte" jusqu'à ce qu'il se solidifie. Ce qui distingue le verre des autres matériaux, c'est que la solidification de la fonte s'effectue sans cristallisation. La température à laquelle cette transformation survient est  $T_g$  la température de transition vitreuse. Elle se situe bien en dessous de la température de fusion  $T_f$ .

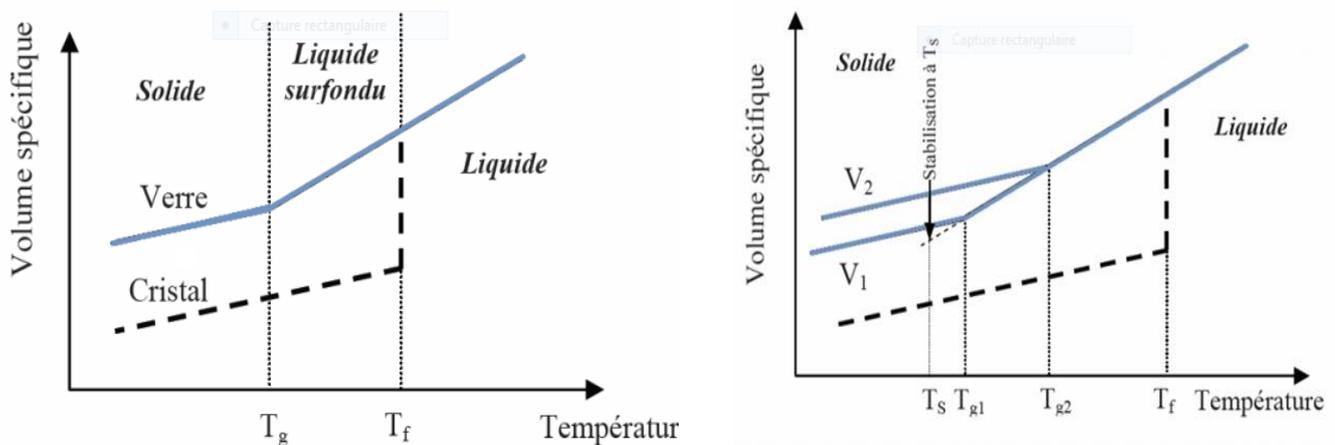
On admet généralement que la condition nécessaire et suffisante pour former un verre est de refroidir la fonte assez rapidement pour qu'elle n'ait pas le temps de cristalliser.

Pour étudier le processus de la transition vitreuse avec plus de précision, il est commode de suivre l'évolution d'une propriété physique telle que par exemple le volume spécifique  $V$  en fonction de la température. La figure I.1 montre schématiquement le phénomène de la transition vitreuse, en suivant l'évolution du volume spécifique d'un liquide avec la diminution de température. En partant d'un liquide aux températures élevées, l'abaissement de température

provoque d'abord une contraction. Lorsqu'on atteint le point de solidification (ou de fusion)  $T_f$ , deux phénomènes peuvent se produire :

- Le liquide cristallise, ce qui a pour effet d'introduire une discontinuité dans la courbe, une variation brutale du volume spécifique  $V$  et un changement de pente  $\Delta V / \Delta T$ .
- Ou bien la cristallisation peut être évitée, dans ce cas là, le liquide passant à l'état surfondu. La viscosité du liquide augmente continuellement lorsque la température s'abaisse, et le passage par la température  $T_g$  correspond à une viscosité voisine de  $10^{13}$  poise pour le verre silicaté, il y a une diminution significative de la pente de la courbe qui devient voisine de celle du solide cristallin. La température  $T_g$  étant appelée *température de transition vitreuse*.

En revanche, à cette température  $T_g$  on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de  $T_g$ . La substance obtenue au-dessous de  $T_g$ , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre. Plus l'écart entre les températures de transition vitreuse  $T_g$  et de cristallisation  $T_p$  est élevé, plus on considère le verre stable face à la cristallisation [8].



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

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

Figure I.1 : Le phénomène de transition vitreuse

#### Définition des températures caractéristiques :

- $T_g$ : température de transition vitreuse.
- $T_f$ : température de fusion.
- $T_s$ : température de solidification.

## I.6. Classification des verres :

### I.6.1. Les verres naturels :

Les verres naturels sont formés dans la nature soit des processus qui engendrent une élévation de température suivie d'un refroidissement brutal soit rarement par des processus biologiques.

La vitrification naturelle se produit en générale lorsque la lave éjectée par les volcans arrive à la surface de la croûte terrestre et subit un refroidissement brutal ou trempe rapide. Parmi les roches éruptives qui peuvent contenir les proportions plus ou moins élevées de phases vitreuses on trouve les obsidiennes qui sont des verres naturels avec une composition voisine de celle des verres industriels courants. Les obsidiennes sont colorées en noir, gris, ou brun rouge, à cause des impuretés (Fe, Mn,...etc) qu'elles renferment. Elles contiennent moins de 3% d'eau.

Les obsidiennes sont saturées de gaz volcaniques qu'elles sont retenues en solution au cours de la trempe. Par chauffage vers 900°-1000° elles perdent ce contenu gazeux ce qui entraîne en même temps un gonflement du produit avec formation d'une roche spongieuse, la pierre ponce [9].



*Figure I.2 : Fragments d'obsidienne*

D'autre part il y a un autre exemple de verre naturel c'est la fulgurite est produit lors de l'impact d'un éclair sur le sable. Généralement de forme creuse et quasi cylindrique, il est aussi totalement opaque étant donné le grand nombre d'impuretés qu'il renferme. Celui-ci semble avoir été peu utilisé tout au long de l'histoire [10].



Figure I.3 : Fragments de fulgurite

### I.6.2. Les verres artificiels :

Les substances qui peuvent former des verres sont très variées. Certains de ces verres ont acquis une importance pratique: les verres inorganiques à base d'oxydes, surtout les silicates sont les plus importants.

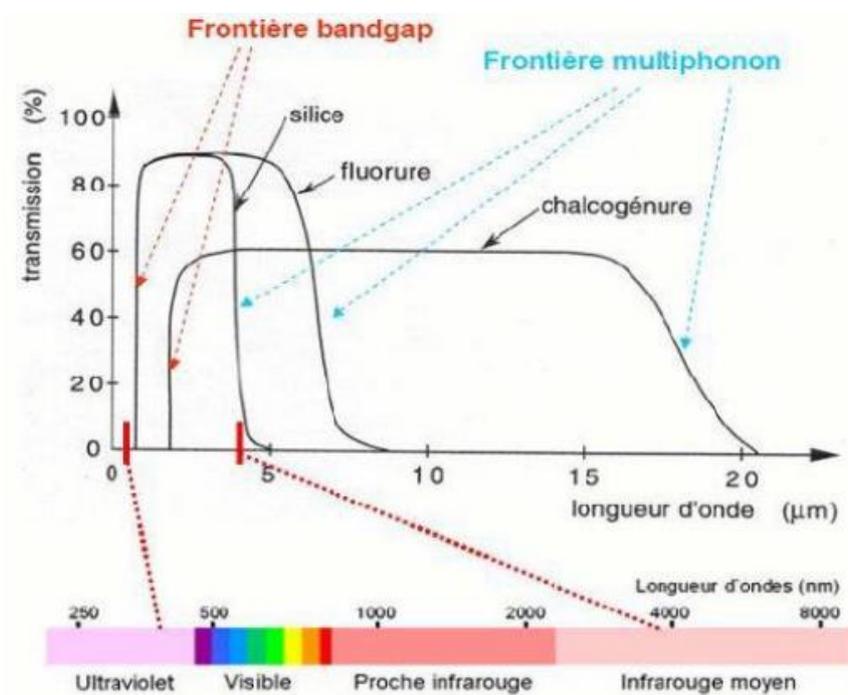


Figure I.4 : Spectres de transmission des trois grandes familles du verre: Oxydes, fluorures, et chalcogénures.

### I.6.2.1. Verres d'oxydes :

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart des verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### a)- Verres à un composant (formateur de réseau):

##### Verre de silice ( $\text{SiO}_2$ ) :

La silice est le formateur de verre par excellence. La silice vitreuse appelée aussi improprement «quartz fondu» est un verre type dont la structure est à base de tétraèdres( $\text{SiO}_4$ ) formant un réseau tridimensionnel désordonné.

La silice possède une bonne transparence dans le domaine ultraviolet, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine IR, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de  $5 \cdot 10^{-6}\text{m}$ . Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de  $10^{-7} (\text{K}^{-1})$  qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique.

Les qualités optiques de la silice, le rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques: vaisselle, creusets, tubes,...

##### $\text{B}_2\text{O}_3$ :

L'anhydride borique est un oxyde qui vitrifie facilement. L'obtention de la forme cristallisée est très difficile. La structure du verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est un empilement imparfait de cycles boroxols dans lesquels le bore tricoordonné ( $\text{BO}_3$ ).

Le  $\text{B}_2\text{O}_3$ , il ne n'est jamais utilisé seul dans la pratique. Il fait partie de la composition de nombreux verres industriels.

##### $\text{P}_2\text{O}_5$ :

Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR.

Les verres de phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares tels que l' $\text{Er}^{3+}$ .

Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [11].

Les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour palier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. De séries de verre phosphaté ont été développées tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

### **$\text{GeO}_2$ :**

L'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  forme un verre iso-structural de la silice à base de tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières [12]. 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.

### **b)- Verres à plusieurs formateurs :**

Des verres binaires  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ont été préparés soit par fusion directe soit par hydrolyse en phase vapeur des halogénures correspondants.

Ces verres ont été développés pour la technologie des conducteurs optiques (photoniques) ou il est nécessaire de disposer de verres extrêmement purs dont l'indice de réfraction encadre celui de la silice vitreuse.

Certains verres de la série  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  possèdent un coefficient de dilatation voisin de zéro, ils trouvent une application dans la confection des miroirs de télescopes rigides et thermodynamiquement stables.

### **c)- Verres formés à base de formateurs et d'autres oxydes :**

Ce groupe ressemble la grande majorité des verres d'oxydes usuels. L'adjonction d'autres oxydes permet de modifier dans de larges domaines les propriétés des verres résultants.

Les verres technologiques ont un nombre de composant important souvent compris entre 10 et 20 (ces composants peuvent être intentionnels ou provenir des impuretés).

Les verres modèles à 2, 3, 4... etc, composants sont préparés dans un but de simplification et de possibilité d'interprétation pour être étudiés. Par exemple les différents binaires  $\text{SiO}_2\text{-X}_2\text{O}$  ou  $\text{SiO}_2\text{-RO}$  (X : alcalin ; R : alcalinoterreux) sont étudiés systématiquement pour tenter d'élucider l'influence des différents oxydes.

Les différents verres sont classés suivant le ou les formateurs principaux : verres de silicates, borates, germinâtes, borosilicates (ou silicoborates) boroaluminates,...etc.

#### **d)- Oxydes modificateurs de réseau :**

La propriété générale des oxydes modificateurs qui dépolymérisent le réseau des oxydes formateurs permet de les employer comme flux qui abaisse la température d'élaboration élevée de la silice pure (1800°C).

**Na<sub>2</sub>O** : Est l'oxyde le plus employé, son introduction abaisse la viscosité, augmente le coefficient de dilatation et la conductivité électrique. Il diminue la résistance chimique : les verres  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  sont solubles dans l'eau.

**Li<sub>2</sub>O** : Est le « flux » le plus actif ; il augmente l'aptitude à la dévitrification en diminuant la viscosité  $\eta$ .

**K<sub>2</sub>O** : Est le «flux» qui agit sur  $\eta$  en allongeant les verres.

**CaO** : Est un ingrédient essentiel des verres industriels, il améliore la résistance chimique des verres ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ) en diminuant leur solubilité.

**MgO** : (< 4%) améliore les caractéristique de viscosité des verres vers 800°C : les verres devient plus « long ».

**CaO**: Agit de manière semblable à CaO, en outre il élève l'indice de réfraction du verre.

**e)- Oxydes intermédiaires :**

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : « allonge » le verre, c'est-à-dire augmente l'intervalle de travail, améliore la résistance mécanique et chimique, augmente le coefficient de diffusion des ions alcalins (d'où son emploi dans les verres pour trempe chimique) et diminue la tendance à la démixtion.

**ZnO** : Augmente la dureté des verres de silicates.

**PbO** : Augmente l'indice de réfraction (utilisation dans le verre dit «cristal» et la résistivité électrique. A forte teneur (40-80)% il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X. Il diminue T<sub>g</sub>, et favorise la séparation des phases, d'où son emploi comme opacifiant dans certains émaux.

**CdO** : A forte teneur (30-60)% entre dans la composition des verres protecteurs contre les neutrons thermiques.

**TiO<sub>2</sub>** : Augmente l'indice de réfraction, favorise la séparation de phase (utilisation dans les vitrocéramiques) et améliore la résistance aux acides.

**ZrO<sub>2</sub>** : Agit comme **TiO<sub>2</sub>**, il favorise la dévitrification et la séparation de phases.

Les oxydes de métaux de transition et de terres rares sont utilisés dans les verres de couleur (verres d'art et verres d'optique spéciaux) [15].

**I.6.2.2. Les verres chalcogénures :**

Les éléments chalcogènes tels que le soufre (S), le sélénium (Se) ou le tellure (Te), associés à des éléments des groupes IV et V sont à la base des verres de chalcogénures.

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 (figure I.4). La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10 μm. Elle est repoussée jusqu'à plus de 20 μm lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente. Cette transparence exceptionnelle dans l'infrarouge des verres de chalcogénures explique leur utilisation en optique passive : réalisation de lentilles pour caméras infrarouge pour la vision nocturne [13], de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [14], ou de capteurs infrarouges. On les trouve aussi dans le domaine médical dans les applications de la

fibroscopie et dans le domaine militaire dans les systèmes de guidage des missiles. Leur indice de réfraction est également très élevé ( $n > 2$ ), et est la cause d'une transmission relativement faible en raison des pertes par réflexion. Une énergie de phonon caractéristique très faible de ces verres ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$  pour les verres de sélénium).

### **I.6.2.3. Les verres d'halogénures :**

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode. On connaît les verres chlorés comme  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ , ou d'autres verres halogénés comme :  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ . Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes. Depuis leur découverte, Les verres halogénés ont été largement étudiés pour leurs propriétés originales et uniques. En effet, ces verres sont particulièrement attrayants pour leur utilisation dans les composants optiques à infrarouge ou dans les fibres optiques à faibles coefficients d'atténuation par rapport aux verres de silice [16].

### **I.6.2.4. Verres de Fluorures:**

La plupart des verres fluorés possèdent une bonne transmission dans le domaine visible jusqu'à  $1 \mu\text{m}$  dans le domaine infrarouge. Ces caractéristiques placent ces verres en tête de liste comme des sérieux candidats pour l'optique et la réalisation de matériaux pour les fibres optiques. Ils se trouvent aussi des applications dans la chimie de dérivés fluorés.

### **I.6.2.5. Verres de chlorures :**

Les chlorures de métaux de transition peuvent pour certaines compositions et vitesse de trempe, donner lieu à des verres dont l'intérêt est essentiellement scientifique. Le système vitreux à base de  $\text{ZnCl}_2$  est le plus connu des verres de chlorures [4], il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. D'autres verres de chlorures ont été synthétisés dans divers systèmes ternaires tels que  $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$ ,  $\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$ , et  $\text{BiCl}_3\text{-KCl}$ . Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins ils sont plus stables que si on les combine avec des fluorures pour donner des systèmes polyhalogénés [17].

### I.6.2.6. Verre d'oxydes lourds:

Les verres d'oxydes lourds se composent essentiellement des oxydes:  $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_3$ . Ils forment des verres avec des indices de réfractons plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à  $8\mu\text{m}$ . Ils sont utilisés dans la mise en œuvre des instruments optiques de précision (lentilles objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection) ou guide d'onde pour la transmission des signaux.

### I.6.2.7. Verre métallique :

Les premiers alliages métalliques amorphes furent obtenus en couches minces, mais le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrite en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales :

- a) Alliages métal-métalloïde, ou le métal de transition : Au, Pd, Fe, Ni, Mn, et le métalloïde ; Se, Ge, P, B.
- b) Alliages métal-métal

## I.7. L'oxyde d'antimoine :

### I.7.1. Structures d'oxydes d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes, y compris le trioxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), le tétr oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) et le pentoxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ).

#### I.7.1.1. Le trioxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) :

Il existe soit sous forme cubique ou sous forme d'un polymorphe orthorhombique (communément connu sous le nom sénarmontite et valentinite respectivement).

- **La sénarmontite**, variété cubique qui est stable jusqu'à  $570^\circ\text{C}$ , et cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic. Le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  occupent les positions habituelles des atomes de carbones (Figure I.5.a).
- **La valentinite**, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de  $650^\circ\text{C}$ , et possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine (figure I.5.b).

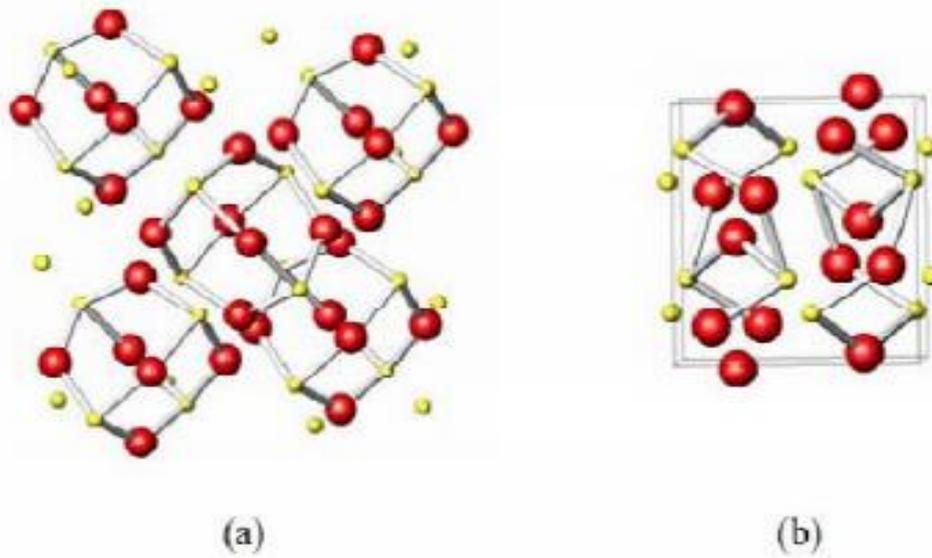


Figure 1.5: La structure de ( $Sb_2O_3$ ) : (a) sénarmontite, (b) valentinite.

### I.7.1.2. La transition sénarmontite-valentinite :

Malgré que la valentinite orthorhombique est généralement considéré comme la plus stable polymorphe du trioxyde d'antimoine à haute température, la température de transition solide-solide d'une forme cubique "sénarmontite" (la forme plus stable à basse température a été le sujet de plusieurs recherches. Jöns et al ont calculé une valeur de  $\approx 650^\circ C$  à partir des données thermodynamiques et ont confirmé empiriquement que la transition a été remarquée à ou avant ce point et que le chauffage de valentinite au dessus de  $600^\circ C$  peut donner la sénarmontite.

### I.7.1.3. Propriétés physique de $Sb_2O_3$ :

Le trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. L'oxyde d'antimoine est vénéneux surtout à l'état de vapeur .Le produit commercial contient des traces d'arsenic comme des impuretés (moins de 1%, pouvant être ramené à moins de 0,1% dans certaines poudres). L'oxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement solubles dans l'eau. L'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  participe au réseau vitreux avec des unités structurales tétraédriques  $SbO_3$  avec l'oxygène placé à trois coins et la paire solitaire d'électrons d'antimoine ( $Sb^{3+}$ ) localisé au quatrième coin dans la troisième direction équatoriale des atomes de Sb. Cette caractéristique pourrait faire des verres à base de  $Sb_2O_3$

appropriés pour des applications potentielles dans les dispositifs d'optique non linéaire, comme commutateurs optiques, ultra-rapides, des limiteurs de puissance, etc... [15].

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- ✓ Masse molaire : 291,52 g/mol
- ✓ Point de fusion : 656 °C (en l'absence d'oxygène).
- ✓ Point d'ébullition : 1 425 °C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre cette température).
- ✓ Densité : 5,2 (cubique) ; 5,67 (orthorhombique).
- ✓ Tension de vapeur: 133Pa à 574 °C.

#### **I.7.1.4. Intérêt des verres de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :**

L'intérêt porté à la synthèse des verres d'oxyde d'antimoine réside essentiellement dans :

- Température de synthèse au alentour de 700-900°C, suffisamment basse comparativement aux verres d'oxyde de silice ou les températures atteignent 1700°C.
- Procédé de synthèse classique à l'air comparativement aux verres fluorés qui passe par plusieurs étapes et nécessite parfois l'utilisation de boites à gants.
- Durabilité chimique et pas d'effet de toxicité comparativement à ses rivaux  $\text{As}_2\text{O}_3$  ou  $\text{TeO}_2$ .
- Qualité optique optimale, puisque les verres de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sont transmissibles jusqu'à 8µm dans le spectre d'infrarouge et présentent des indices de réfraction supérieures à deux, ce qui laisse place à plusieurs applications.
- Application comme matériaux actifs ou passifs : Laser, amplificateur [18].



***Chapitre II***

*Etude spectroscopique des ions*

*terres rares*

**II.1.Introduction :**

Les éléments des terres rares (TR) regroupent de 17 éléments chimiques présents dans le tableau périodique. Ce groupe formé des 15 lanthanides ainsi que de l'yttrium et de scandium. Ils ont nombreuses propriétés en commun, ce qui explique pourquoi ils se retrouvent dans tous les éléments TR, mais sur leur distribution et leur concentration varient.

On les appelle des terres rares parce qu'elles ne sont pas fréquemment trouvées en concentrations commercialement rentables. Les TR sont généralement classés en deux catégories : les terres rares légères et les terres rares lourdes, possédant chacune divers niveaux d'utilisation et de demande [19].

Les ions terres rares sont connus pour leur propriétés magnétiques et surtout pour leurs propriétés de luminescence. Les transitions électroniques, qui se traduisent par des bandes d'absorption et d'émission. La richesse des spectres optiques des TR permet des applications comme luminophores des écrans de télévision, scintillateurs à usage scientifique ou matériaux lasers [4].

Dans la classification périodique des éléments, les atomes dont le numéro atomique est compris, entre  $Z(\text{La}) = 57$  et  $Z(\text{Lu}) = 71$  :

Cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium (voir la figure I.1), occupent la même case que le lanthane ( $Z = 57$ ), et on les appelle les lanthanides.

**Eléments terres rares**

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Lanthanides

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac																

*Figure II.1 : Tableau périodique des éléments*

## II.2. La configurations électronique :

La configuration électronique des éléments terres rares (TR) (lanthanides) est caractérisée par  $[Xe] 4f^n 6s^2$ , où  $n$  varie de 1 à 14. Toutes les TR ont la même enveloppe externe de configuration  $5s^2 5p^6 6s^2$ , 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.

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.

Les électrons de la couche  $4f$  sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions lanthanides. Comme les électrons de cette couche sont écartés de l'environnement par les couches externes  $5s$  et  $5p$ , les spectres optiques des ions trivalents sont peu variés d'une matrice à une autre. Les électrons de la couche  $4f$ , appelés électrons optiques, sont responsables de l'absorption ou de l'émission de lumière [20].

### II.3. Niveaux d'énergie:

La position des niveaux d'énergie et le recensement peuvent être déterminés par le calcul, connaissant la configuration électronique décrivant pour chaque électron de l'ion à quelle couche et sous-couche il appartient, Il est possible de recenser tous les niveaux d'énergie de l'ion terre rare [23].

Les niveaux d'énergie des terres rares correspondent la configuration électronique de la couche 4f et leur désignation est faite par convention selon les propriétés du moment angulaire de leur atomes ou ions.

Les différents niveaux énergétiques sont symbolisés par des termes spectroscopiques notés  $^{2S+1}L_J$ , aura un spin S, un moment angulaire totale J et un moment angulaire orbitale L représenté par les lettres S, P, D, F, G, H, ..., correspondent à  $L=0,1,2,3,\dots$  respectivement. Cette configuration dans laquelle chaque niveau est caractérisé par le triple (L, S, J) ou chaque atome se compose d'un moment angulaire totale J résultent de la somme vectorielle du moment angulaire orbitale L et du moment angulaire de spin S de tous les électrons le constituant :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{II.1}$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{II.2}$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \text{II.3}$$

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

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{II.4}$$

Où  $\Psi$  est la fonction d'onde associée à l'atome, E est l'énergie du niveau et H l'Hamiltonien d'interaction.

Pour un ion libre possédant N électrons, et un noyau Ze, de masse supposée infinie, l'Hamiltonien H peut se décomposer sous la forme de trois termes.

$$H = H_0 + H_{E-S} + H_{S-O} \quad \text{II.5}$$

Avec :

$H_0$ : l'Hamiltonien d'ordre zero, ou l'Hamiltonien de configuration. Dans l'approximation du « champ central », qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de manière indépendante dans le champ du noyau auquel s'ajoute le potentiel moyen créé par les autres électrons, ce terme présente la somme des énergies cinétique et potentielles des électrons. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \quad \text{II.6}$$

$H_{E-S}$ : reflète les interactions coulombiennes entre les électrons. Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux électroniques 4f, en terme spectroscopique notés  $^{2s+1}L_J$  et elle est en fonction de la distance entre les électrons i et j :

$$H_{E-S} = \sum_{i,j(i>j)}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{II.7}$$

Avec  $r_{ij}$  : la distance entre les électrons i et j.

$H_{S-O}$  : décrit les interactions entre le spin et le moment orbitale de chaque électron i. il est connu sous le nom de couplage Spin–Orbit . Les moments S et L se couplent pour obtenir à une deuxième levée de dégénérescence en sous-niveaux  $^{2s+1}L_J$ , défini par leur nombre quantique J. Il définit par :

$$H_{S-O} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{S}_i \quad \text{II.8}$$

$\xi(r_i)$ : les coefficients de couplage Spin-Orbite [22].

Les ions de terres rares dont les transitions optiques ont lieu entre les différents niveaux d'énergies de la configuration 4f (figure II.2) se caractérisent par :

- De nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet.
- Des bandes d'émission et d'absorption étroites.
- Des niveaux d'énergies avec des durées de vie longues.

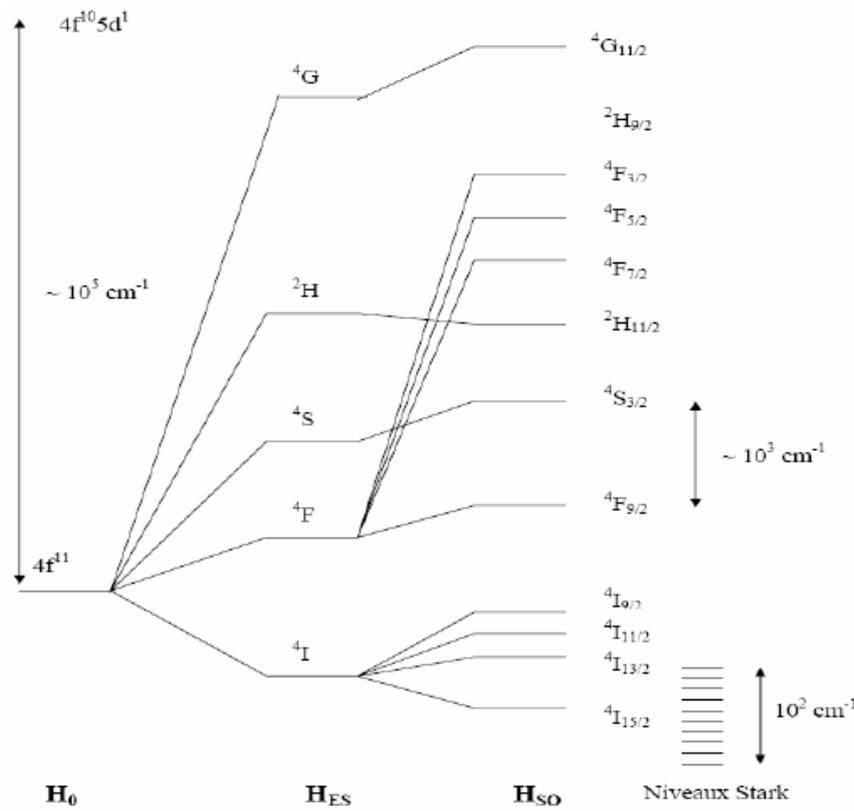


Figure II.2 : Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion de terre rare  $Er^{+3}$

Chaque ion de terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie comme celui de l'ion erbium présenté sur la Figure II.2, se construit en considérant que chaque niveau d'énergie, correspondant à une configuration électronique particulière de la couche 4f, est désigné par un terme spectroscopique noté  $^{2s+1}L_J$  (notation de Russel-Saunders).

D'une manière générale, lorsqu'un ion est introduit dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est soumis au champ cristallin créé par les atomes de la matrice sur ses électrons 4f. Cette faible perturbation permet une levée partielle de la dégénérescence des niveaux J en  $M_J$  sous niveaux appelés sous niveaux Stark. Le nombre de sous-niveaux Stark résultant du champ cristallin est fonction de la symétrie du site dans lequel se trouve l'ion de terre rare.

L'Hamiltonien résultant de cette perturbation peut alors s'écrire :

$$H = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad \text{II.9}$$

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

#### II.4. Les transitions électroniques :

Il existe dans les matériaux dopés aux ions de terre rare deux types de transitions électroniques : les transitions radiatives et non radiatives.

##### II.4.1. Les transitions radiatives :

###### II.4.1.1. Absorption :

L'absorption de la lumière par les électrons d'ions terre rares induit une transition entre deux niveaux d'énergie. Les photons absorbés sont ceux qui ont une énergie correspondant exactement à la différence d'énergie  $\Delta E = h\nu$  entre deux niveaux, ce qui se traduit par le passage de la terre rare à l'état excité [20]. Le processus d'absorption est décrit à la figure II.3.

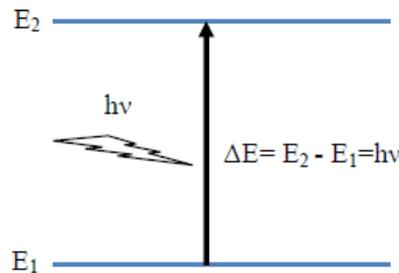
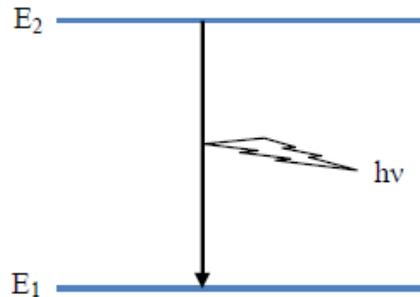


Figure II.3 : Absorption d'un photon

Un électron ne peut pas rester indéfiniment dans un état excité. Après un court moment, il revient à son état fondamental (état non excité) et émet lui-même un rayonnement électromagnétique.

**II.4.1.2 : Emission :****➤ Emission spontanée :**

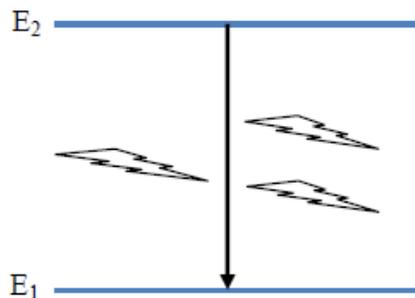
L'ion situé dans l'état excité n'est pas stable, et après un certain temps il se désexcite spontanément vers son état fondamental en émettant un photon d'énergie. Le phénomène décrit à la figure II.4.



*Figure II.4 : Emission spontanée d'un photon*

**➤ Emission stimulée :**

L'émission stimulée ou l'émission induite est produite par l'interaction entre un ion dans un état excité et un rayonnement électromagnétique présentant des photons d'énergie correspondant à la transition  $2 \rightarrow 1$  (voir la figure II.5). Au passage de ces photons, un ion initialement dans l'état excité, se désexcite en émettant un photon identique au photon excitateur (même longueur d'onde, même direction, même phase et même polarisation) [20].



*Figure II.5 : Emission stimulée d'un photon*

**II.4.2. Les transitions non radiatives :**

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, un ion de terre rare présent dans une matrice va absorber ce rayonnement et faire passer des électrons d'un état fondamental  $E_1$  à

niveau excité  $E_2$ . Une fois dans son état excité, l'électron peut retrouver son état initial par deux processus :

- Radiatif comme décrite ci-dessus.
- Non radiatif

Lorsqu'un ion se désexcite de façon non radiative, l'énergie de la transition est transférée à la matrice. Cette énergie est absorbée par les vibrations des atomes présents dans le milieu [23].

## II.5. L'ion Erbium :

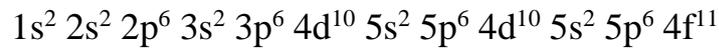
En 1843, l'Erbium a été découvert par Carl Gustav Mosander à Ytterby en Suède. L'Erbium est un élément chimique de la famille des lanthanides (terre rare), avec le symbole Er et de numéro atomique  $Z=68$ . L'erbiu est un métal blanc argenté lorsqu'il est artificiellement isolé, en effet, l'erbiu naturel est toujours trouvé en combinaison chimique avec d'autres éléments sur terre.



*Figure II.6 : Bloc d'erbiu*

Il est couramment utilisé sous sa forme d'ion trivalent  $Er^{3+}$ , en particulier pour l'amplification optique. En effet, pour régénérer un signal lumineux, les amplificateurs optiques utilisant les propriétés spectroscopiques des ions de terre rare. L'ion trivalent Erbium c'est naturellement imposé grâce à sa transition  $^4I_{3/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$ , à la longueur l'onde de  $1.55\mu m$ , correspondant au minimum d'atténuation des fibres de silice.

Ces propriétés intrinsèques de l'ion Erbium  $\text{Er}^{3+}$  s'expliquent par la configuration électronique suivante :



La configuration électronique de l'ion Erbium  $\text{Er}^{3+}$  nous montre que l'orbitale 4f contient 11 électrons. Cette sous couche s'avère être écrantée par les sous couches externe  $5s^2$  et  $5p^6$ . Cet effet est dû à la « contraction lanthanide », le phénomène caractéristique des terres rares, qui est causé par la contraction de l'orbitale 4f.

Un même niveau d'énergie n peut correspondre à plusieurs états d'un ion, on a donc l'apparition de niveaux dit dégénérer. La spectroscopie établit une suite de tous les états que peut prendre un ion (ou un atome) en fonction de son moment angulaire total J, de la somme sur l'ensemble des électrons qui le composent des moments angulaires L, et des spins S. La figure II.7 montre la levée de dégénérescence successive du niveau  $4f^{11}$  de l'ion Erbium  $\text{Er}^{3+}$  [21].

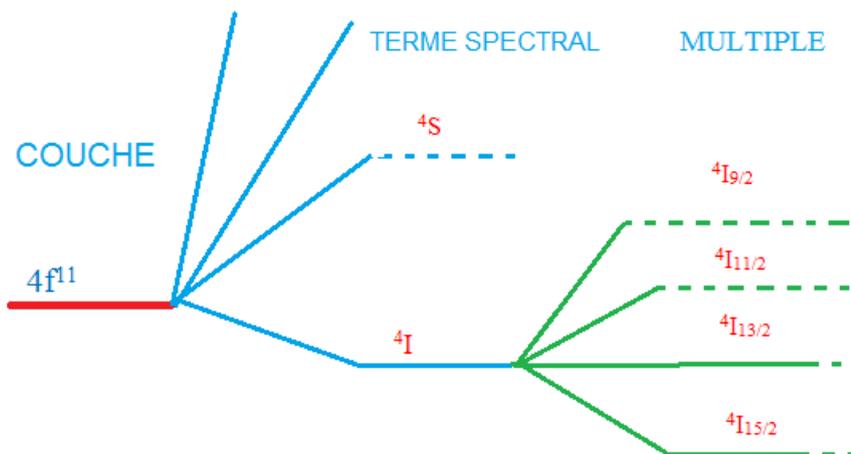


Figure II.7 : Levée de dégénérescence  $\text{Er}^{3+}$

L'inclusion de ces ions erbium dans une matrice (comme la silice) fait que chaque ion erbium subit le champ électrique des atomes voisins. Ce champ modifie les propriétés de l'ion erbium par effet Stark et lève la dégénérescence des états d'énergie, la transition entre le niveau  ${}^4I_{13/2}$  et  ${}^4I_{15/2}$  présente une émission à  $1.53\mu\text{m}$ , la longueur d'onde correspondante au minimum d'atténuation d'une fibre de silice (de l'ordre de  $0.2\text{dB/Km}$  à  $1.55\mu\text{m}$ ). L'analyse spectroscopique de l'ion erbium dans la matrice de verre conduit au diagramme d'énergie représenté en Figure II.8. Les longueurs d'onde des transitions entre niveaux y sont données en nanomètres [21].



**II.6. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les notions de base de la spectroscopie des ions terres rares, et quelque propriété caractérisée, et la position de ces ions dans le tableau périodique. Nous avons vu la configuration électronique des atomes et des ions terres rares. L'interaction avec un rayonnement électromagnétique, qui peuvent être apparaitre l'absorption et l'émission spontanée et stimulée d'un photon. D'autre part nous avons vu l'insertion de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans une matrice vitreuse permet de modifier les propriétés spectrales à cause des transitions entre les niveaux d'énergie.

### *Chapitre III*

*Propriétés physiques des verres dans  
le système  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$*

### III.1.Introduction :

Des verres d'oxyde métalliques lourds (HMOG) ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés spécifiques qui peuvent être séduisantes tant aux buts fondamentaux et pour les applications potentielles [4]. Ce chapitre concerne la caractérisation des verres du système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$  (SPZ), ont étudiant les propriétés physiques et mécaniques des échantillons vitreux dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ , pour objectif de mettre en évidence l'effet de l'oxyde de zinc. A cet effet, la série d'échantillon vitreuse a été préparée suivant la formule générale :



Les échantillons seront soumis à des mesures physiques variées. Nous présenterons d'abord l'ensemble des températures caractéristiques qui peuvent nous renseigner sur la stabilité des verres vis-à-vis de la dévitrification. Nous quantifierons l'influence de  $\text{ZnO}$  sur les principales caractéristiques physiques, à savoir la température de transition vitreuse, la masse volumique, le coefficient de dilatation thermique et la dureté Vickers.

### III.2.Etude expérimentale :

#### III.2.1.Préparation des verres :

Les verres avec les compositions de départ de  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$ , ou  $x=0.5-3.0$  % mol sont synthétisés par la méthode conventionnelle. Les produits commerciaux de départ utilisés sont l'oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 \geq 99\%$  (Acros)), l'oxyde de plomb ( $\text{PbO} \approx 99\%$  (Alfa Aesar)), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO} > 99\%$  de Sigma Aldrich). Les poudres sont mélangées dans des proportions appropriées pour donner une masse de 5g dans un tube de silice. Une fusion rapide a été réalisée par chauffage à la flamme jusqu'à ce qu'un liquide transparent soit obtenu. Suite à cela, la masse fondue a été coulée sur une plaque de laiton ou aplatie entre deux plaques de métal. Le moule de coulée est habituellement préchauffé au dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g-20^\circ\text{C}$ ).

Un recuit thermique des échantillons vitreux est réalisé pendant six heures afin d'éliminer les contraintes mécaniques résultants des gradients de températures induits lors de la coulée. Enfin, les verres sont polis à l'eau avec des papiers abrasifs pour les mesures physiques.

Le tableau III.1 ci-dessous rassemble les compositions molaires des échantillons étudiés dans notre travail.

Nom $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$	% molaire en $\text{Sb}_2\text{O}_3$	% molaire en $\text{ZnO}$	% molaire en $\text{PbO}$
SPZ00	70	0	30
SPZ0.5		0.5	29.5
SPZ1.0		1	29
SPZ1.5		1.5	28.5
SPZ2.0		2	28
SPZ2.5		2.5	27.5
SPZ3.0		3	27

**Tableau III.1 : Compositions des échantillons**



**Figure III.1 : Photographie des échantillons de verres du système**

Les échantillons sont transparents avec une couleur jaune, le verre de base  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$  est de couleur jaune. Tous ces verres sont stables dans l'atmosphère ambiante, même humide.

### III.2.2. Analyse thermique :

#### ➤ Les températures caractéristiques :

Les températures caractéristiques des échantillons de verre (la température de transition vitreuse  $T_g$ , la température de début de cristallisation  $T_x$  et la température de pic de cristallisation  $T_p$ ) ont été mesurées par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*).

Les mesures sont réalisées par un appareil DSC 2910 (*TA Instruments*) entre la température ambiante et 500°C avec une vitesse de chauffage de 20 K.min<sup>-1</sup>[3]. Avec la sensibilité meilleure que 0.1°C, l'exactitude évaluée de température est  $\pm 2$  K pour la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> et  $\pm 1$ K pour la température du sommet de cristallisation T<sub>p</sub>. La différence  $\Delta T = T_x - T_g$  donne une évaluation de stabilité contre la dévitrification. Les échantillons vitreux sont broyés en poudre, puis introduit dans une capsule en aluminium.

Les résultats obtenus par analyse DSC de nos échantillons sont reportés dans le tableau suivant :

<i>Système 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x)PbO-xZnO</i>					
X(mol%)	T <sub>g</sub> ( C )	T <sub>x</sub> ( C )	$\Delta T = T_x - T_g$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	HV(N/mm <sup>2</sup> )
0.5	285	497	212	5.817	303
1	271	417	146	5.813	316
1.5	271	399	128	5.786	326
2	272	400	128	5.805	326
2.5	273	409	136	5.750	328
3	278	446	168	5.729	351

**Tableau III.2 : Les propriétés physicochimiques des verres du système 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x) PbO- x ZnO**

Les données de DSC et les paramètres physicochimiques de base tels que la densité ( $\rho$ ) du système est résumée dans le Tableau III.2. Les températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) et de début de cristallisation (T<sub>x</sub>) varient de manière négligeable et ne montre presque aucune dépendance à la concentration ZnO. La composition avec 0.5% mol ZnO a une valeur maximale de T<sub>g</sub>=285°C, semblable à celui de verre 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30PbO (286°C), la stabilité thermique, déterminée de la différence  $\Delta T = T_x - T_g$ , présente la valeur la plus élevée pour l'échantillon avec x=0.5% mol ZnO comme cela représenté sur la Figure III.2. La dépendance de  $\Delta T$  dans la composition ZnO conduit au différent comportement pour le système 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x) PbO- x ZnO. En particulier la diminution à 1.0 % mol de ZnO et l'augmentation au 1.5% mol ZnO est observée.

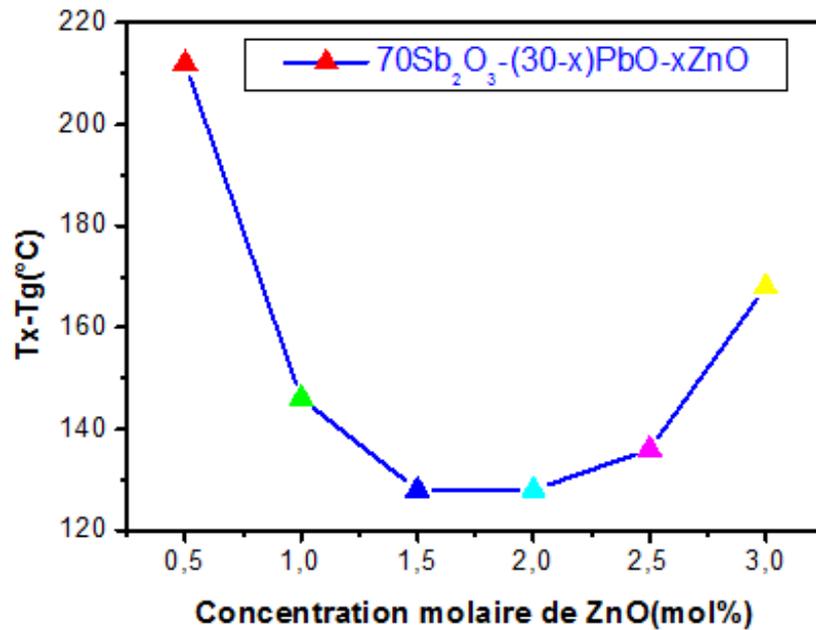


Figure III.2 : Variation des facteurs de stabilité thermique dans le système 70Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x) PbO- xZnO

➤ **Le coefficient de dilatation thermique (CTE) :**

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) a été mesuré dans une configuration à partir de TMA 2940 de TA en utilisant des échantillons cylindriques de 4mm de diamètre et de 6mm de hauteur. On caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  à partir de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{l-l_0}{l_0 \Delta T} \quad \text{III.1}$$

Avec :

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

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

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

Avant la mesure, les échantillons ont été recuits à 250°C pendant 8h et refroidis dans le four de recuit.

La dépendance compositionnel du coefficient de dilatation (CTE) est représentée sur la figure III.3. Il s'avère que la dépendance de CTE n'est pas monotone l'augmentation de ce paramètre jusqu'à 1.5% mol ZnO est suivie en diminuant.

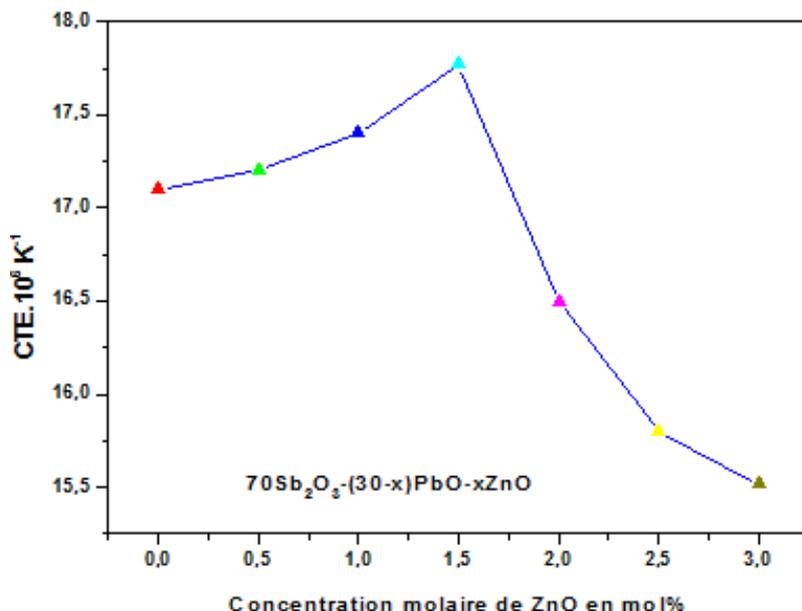


Figure III.3: Variation du coefficient de dilatation thermique dans le système  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$

### III .2.3.Analyse mécanique :

Les propriétés mécaniques du verre dépendent de l'énergie de cohésion, elle même liée aux forces de liaison chimique. Afin de vérifier l'effet de la concentration molaire de composant du système vitreux sur le comportement mécanique, nous avons réalisé des mesures de la densité et du volume et de la micro dureté Vickers.

#### ➤ Densité et volume molaire :

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

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

Avec :

$m$  : La masse exprimée en g.

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

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

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

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

$M$ : masse molaire du verre.

La densité a été déterminée en utilisant un pycnomètre à hélium (*Micrometrics.AccuPyc1330*), avec  $\pm 0.001\text{g}/\text{cm}^3$  exactitude. Les valeurs de densité diminuent négligeable dans la gamme de 5.82-5.73  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Tableau III.1), comme s'attend à l'esprit pour avoir la petite variation de concentrations de ZnO. L'influence de la substitution de ZnO sur ce paramètre est illustrée sur la figure III.4.

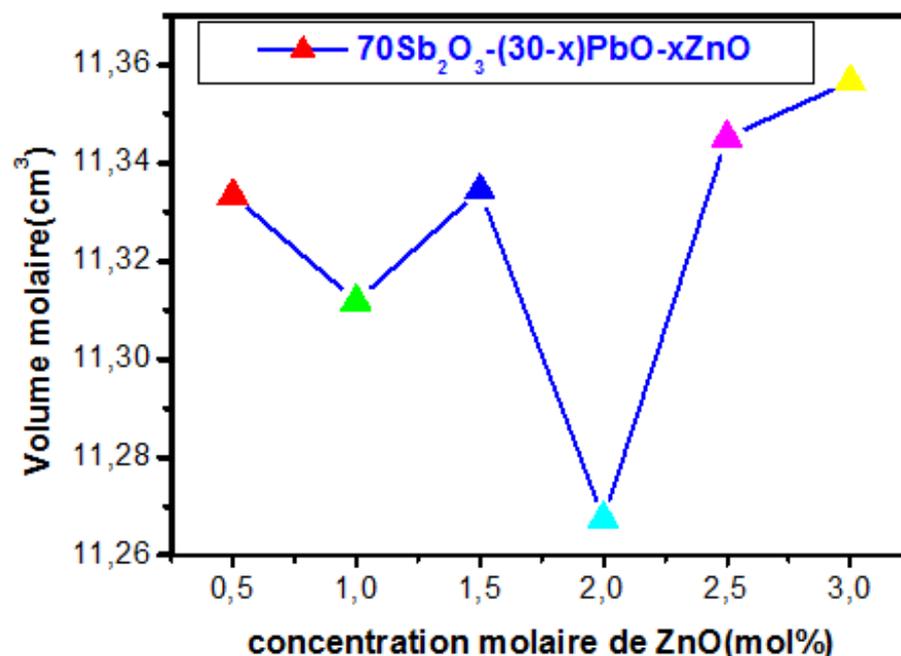


Figure III .4: Variation du volume molaire dans le système  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$

➤ **La micro durezza :**

La micro durezza est une propriété physique permettant de caractériser la résistance d'un matériau à la pénétration, elle est mesurée par le testeur de micro durezza numérique *Matzuzawa MXT 70* en utilisant la charge 50g. Dans notre cas on a utilisé la micro durezza Vickers. Cet essai est appliqué principalement aux métaux et aux céramiques. La mesure de la micro durezza Vickers est effectuée avec une pointe de forme d'une pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre deux faces opposées égale à  $136^\circ$ . Sous une charge donnée  $F$ , durant 15 secondes, l'empreinte obtenue aura une forme carrée à l'aide d'un microscope on mesure les deux diagonales de l'empreinte  $d_1$  et  $d_2$ .

$d$  est la valeur moyenne entre  $d_1$  et  $d_2$ . La durezza Vickers est calculée à l'aide de la formule suivante:

$$HV = \frac{F}{9.81S} = \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{9.81d^2} = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad \text{III.4}$$

HV: durezza Vickers

$d_1, d_2$ : les deux diagonales du carré de l'empreinte en [mm].

$F$ : charge d'essai [N].

$g$ : accélération de la pesanteur [ $\text{m/s}^2$ ].

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

Les valeurs de HV sont calculées pour chaque échantillon en utilisant la zone résiduelle moyenne de 10 empreintes (Tableau III.1). Notez qu'ils augmentent de 303 à 351  $\text{kg/mm}^2$ .

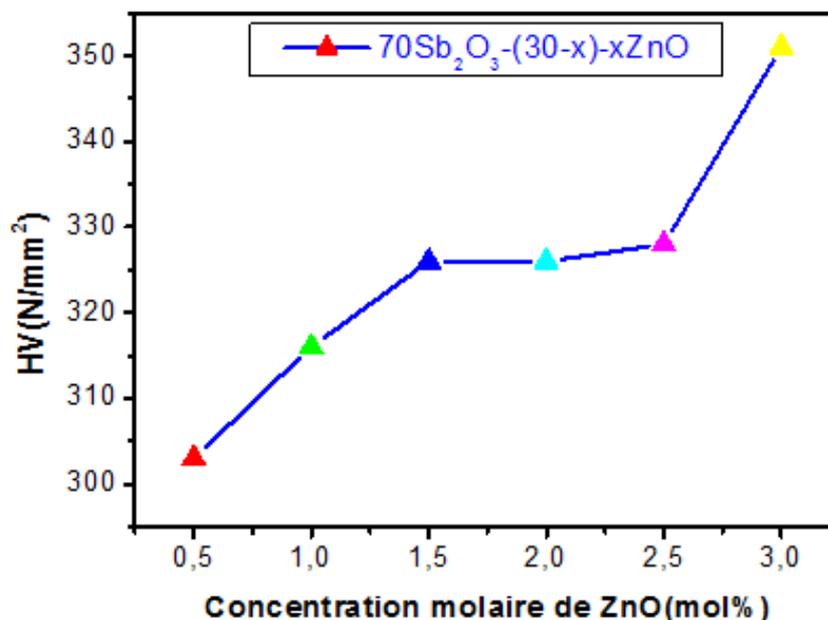


Figure III.5: Variation du micro dureté dans le système  $70\text{Sb}_2\text{O}_3-(30-x)\text{PbO}-x\text{ZnO}$

### III .3.Discussion :

On ne connaît pas parfaitement la structure des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$  étudié, mais il ya la preuve forte que le réseau vitreux consiste en pyramides  $\text{SbO}_3$  partageant des coins. On peut considérer ces pyramides comme des unités pseudo tetrahedrale comme les paires solitaires  $\text{S}^2$  des électrons des cations  $\text{Sb}^{3+}$  sont situées le long du quatrième axe du tétraèdre. En outre, il ya une possibilité pour une partie d'ions d'antimoine pour l'état oxyder  $\text{Sb}^{5+}$  dans les masses fondues de verre fond et participer au réseau de verre avec des unités structurales  $\text{SbO}_4$ [24]. La tendance des propriétés physicochimiques en ce qui concerne la composition chimique se rapporte à l'évolution de la force de liaison moyenne et aussi sur la structure de verre. Inversement, comme la structure de verre est mal connue, cette variation peut apporter de nouvelles informations structurelles.

Bien que des composés cristallins possèdent une structure bien définie qui ne change pas significativement quand les dimensions composantes varient d'une façon limitée, le système vitreux est soumis aux modifications structurelles quand la concentration molaire change. Depuis les propriétés physicochimiques examinées, telles que le coefficient de dilatation thermique, la densité, le volume molaire et la micro-dureté, sont sensibles structure, il est raisonnable d'évaluer l'effet de la concentration molaire de chaque composant sur leur changement.

### III .4.Conclusion

De nouveau verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ , on été préparés et étudiés par les propriétés physicochimique. Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), début de cristallisation ( $T_x$ ) le coefficient de dilatation thermique (CTE) ont été déterminées. Les mesures mises en œuvre par DSC montrent que la stabilité thermique  $\Delta T=T_x -T_g$  est beaucoup stable pour le système SPZ (128-212°C). Les paramètres tels que la densité ( $\rho$ ) et la micro dureté (HV) sont également étudiés par conséquent, on considère l'évolution en ce qui concerne la composition.

## *Chapitre IV*

*Etude spectroscopique d'ion  $Er^{3+}$  dans le  
système  $70Sb_2O_3-(30-x)PbO-xZnO$*

#### IV.1. Introduction :

L'incorporation des éléments de terres rares (TR) dans différentes verres d'oxyde a été une clé pour le développement de nombreux dispositifs optiques. Parmi les ions trivalents TR, l'erbium joue un rôle important dans le développement des amplificateurs à fibre haut débit à la troisième fenêtre de télécommunication opérant à  $1.5\mu m$  et leurs applications potentielles dans les lasers fonctionnant au processus up-conversion [4].

La photoluminescence (PL) est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux. Son principe est simple: on excite le matériau à analyser à l'aide d'un rayonnement électromagnétique (généralement à une longueur d'onde monochromatique) et on détecte la lumière émise par ce dernier. Dans le cas des terres rares par exemple l'énergie du rayonnement doit être égale à un niveau d'absorption de la terre rare. Les électrons situés dans les niveaux excités vont se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués [20].

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés radiatives et spectroscopiques des ions  $Er^{3+}$  dans le nouveau système vitreux  $70Sb_2O_3-(30-x)PbO-xZnO$ .

#### IV.2. Etude expérimental :

La composition du verre choisi pour cette étude est :  $70Sb_2O_3-27PbO-3ZnO$ . Elle a été choisie du faite que ce verre possède une grande stabilité thermique. Les échantillons dopés à l'Er, obtenus par introduction d' $ErCl_3$  à 0.25, 0.5 et 1 mol%, ont également été étudiés par spectroscopie à photoluminescence (PL) à température ambiante et à basse température. L'effet observé de la réabsorption de la luminescence du verre hôte à basse température a été discuté en termes de transitions ascendantes  $4f - 4f$  dans les ions  $Er^{3+}$ .

Les spectres de photoluminescence (PL) et d'excitation de photoluminescence (PLE) ont été mesurés à température ambiante en utilisant un fluorolog fluorimetre *FL3-22 SPEX* de Jobin Yvon. Les spectres PL à basse température ont été mesurés à l'aide d'un cryostat à cycle fermé He optique permettant des mesures dans la plage de 3.5 à 300 K. le monochromateur de 1m de longueur focale associé à un système de détection refroidi au Ge de haute pureté permettent des mesures sensibles et de résolution élevée dans le domaine spectral de 800 à 1800 nm en utilisant la technique du verrouillage et la collecte de données commandée par ordinateur. La résolution spectrale typique dans les expériences rapportées était comprise entre 0.04 et 0.08 nm et 20 mesures ont été généralement collectées pour chaque longueur d'onde du spectre. Des lignes laser He – Ne ( $632.8\text{ nm}$ ) et Ar ion ( $514.5\text{ nm}$ ) ont été utilisées pour l'excitation.

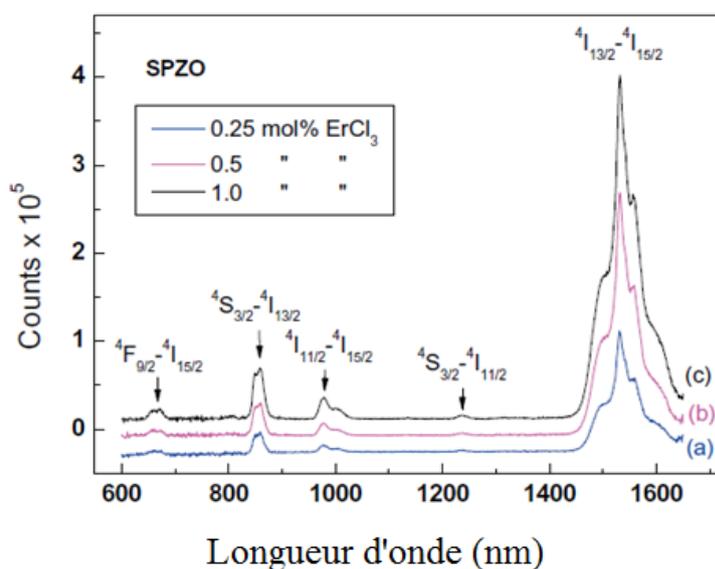
### IV.3. Interprétation des résultats :

#### IV.3.1. Emission à température ambiante :

Les spectres PL de système de verres  $70Sb_2O_3-27PbO-3ZnO$ , ont été étudiés à la température ambiante.

Les échantillons dopés à l'Er présentent toutes les transitions radiatives de la couche interne  $4f - 4f$  qui se situent dans la plage étudiée de 600 à 1600 nm. Les spectres à la température ambiante de  $70Sb_2O_3-27PbO-3ZnO$ , dopés à 0,25, 0,5 et 1,0% en moles d' $ErCl_3$  et excités à 522 nm sont représentés à la figure IV.1 et figure IV.2, respectivement.

Les cinq bandes à environ 655, 847, 977, 1220 et 1530 nm correspondent à  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  et  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , transitions respectivement.



*Figure IV.1 : Les spectres PL à la température ambiante de verres SPZ, dopés à 0,25, 0,5 et 1,0 mol% d' $ErCl_3$  sont représentés par les courbes (a) - (c), respectivement. Les transitions radiatives  $4f - 4f$  sont indiquées par des flèches.*

La bande d'émission la plus forte à 1530 nm a également été étudiée par spectroscopie d'excitation à photoluminescence. Le spectre d'émission excité à 522 nm avec le spectre PLE pour la bande de 1530 nm est donné à la figure IV.2.

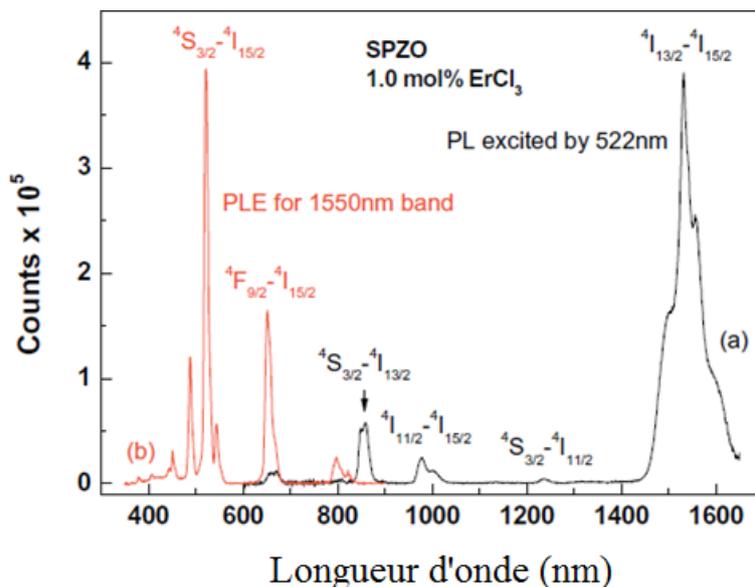


Figure IV.2 : Le spectre d'émission d'un échantillon de SPZ dopé à 1,0 mol% d' $ErCl_3$  et excité à 522 nm est représenté avec le spectre PLE pour la bande des 1530 nm par les courbes (a) et (b), respectivement.

Les résultats des spectres de PLE sont présentés à la figure IV.2 que les transitions radiatives observées  $4f - 4f$  émises par les ions  $Er^{3+}$  sont directement excitées par l'absorption de raies laser sur les ions  $Er^{3+}$  dans tout l'échantillon de verre. Les spectres de transmission mesurés indiquent que les verres étudiés sont assez transparents pour un rayonnement visible supérieur à 500 nm.

#### IV.3.2. Emission à basse température :

Les spectres de photoluminescence à basse température de  $70Sb_2O_3-27PbO-3ZnO$ , dopés par 0,25 et 1,0% en moles de  $ErCl_3$  et mesurés dans une plage de longueurs d'onde relativement étroite, où la luminescence du verre hôte présente son maximum, sont représentés sur la figure IV.3 par des courbes (a) - (c), respectivement.

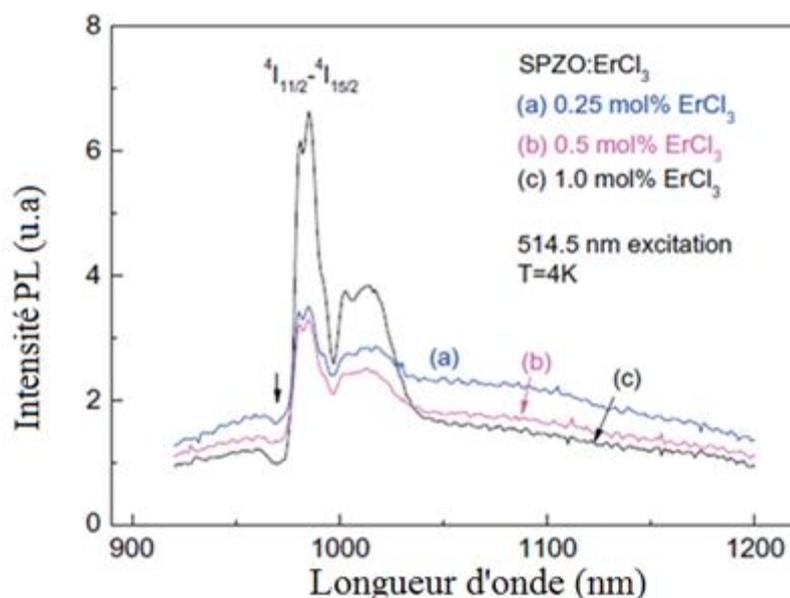


Figure IV.3 : Les courbes PL (a) - (c), respectivement, montrent les spectres PL à basse température de verres SPZ dopés à 0,25 et 1,0 mol% d' $ErCl_3$ . La réabsorption de la luminescence du verre hôte est marquée par une flèche.

La bande d'émission  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  à environ 977 nm est superposée à l'émission à large bande centrée sur 1000 nm due à la luminescence du verre hôte. L'intensité de cette bande, centrée autour de la moitié de la bande interdite, dépend fortement de la température et ne peut généralement être observée que pour des températures inférieures à 70 K [24].

Nous voudrions souligner deux effets liés à la luminescence du verre hôte en présence de dopage Er. La figure IV.3 montre que l'intensité de l'émission de verre hôte diminue avec l'augmentation du dopage Er. La réabsorption de la luminescence du verre hôte [24] est observée à environ 970 nm. Cette observation est une preuve directe de l'interaction entre la structure électronique du verre hôte et celle des dopants Er.

Les spectres PL à basse température présentés à la figure IV.3 que nous avons pu observer simultanément la bande d'absorption faible, ainsi que la bande d'émission  $4f - 4f$ , superposées à la luminescence du verre hôte. Cette réabsorption de la luminescence du verre hôte due aux transitions  $4f - 4f$  des ions  $Er^{3+}$  est la preuve directe de l'interaction entre la structure électronique du verre hôte et celle des ions  $Er^{3+}$ . Cette interaction représente un autre canal de transfert d'énergie par rapport à celui rapporté précédemment [24].

---

**IV.4. Conclusion :**

Toutes les bandes d'émission des ions  $Er^{3+}$   $4f - 4f$  comprises entre 600 et 1 700 nm ont été retrouvées dans les spectres de PL mesurés à température ambiante. Une large bande centrée à 1000 nm a été observée à basse température en tant que caractéristique du verre hôte. Cette luminescence à large bande est due aux transitions des queues de bande aux états profonds proches du milieu de l'espace. La réabsorption de la luminescence du verre hôte due aux ions  $Er^{3+}$  a pu être observée simultanément aux transitions radiatives  $4f - 4f$  à basses températures dans la gamme de longueurs d'onde, où elle chevauche les transitions de la coque interne  $4f - 4f$ .

Cette bande d'absorption est une preuve directe de l'interaction entre la structure électronique du verre hôte et celle des ions  $Er^{3+}$ . La plage largement transparente, la stabilité thermique élevée et la luminescence  $4f - 4f$  améliorée des ions  $Er^{3+}$  font de ces verres de bons matériaux pour les applications potentielles dans les champs photoniques actuels.



*Conclusion générale*

### Conclusion générale

L'originalité de ce sujet réside dans l'étude et la mesure d'une série du système ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ , avec toutes les propriétés thermiques et mécaniques afin de mieux comprendre la relation existant entre ces propriétés physico-chimiques.

Dans ce mémoire, les notions de base sur les verres et les verres d'oxyde lourds, l'analyse thermique, mécanique, ainsi que l'étude des propriétés spectroscopique des ions terres rares ont été décrits. De plus, les résultats obtenus sur l'étude spectroscopique de l'ion  $\text{Er}^{+3}$  dans la matrice vitreuse  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}27\text{PbO}\text{-}3\text{ZnO}\text{-}x\text{ErCl}_3$  ont également étaient présentés.

Les résultats obtenus de ce travail pour la matrice vitreuse étudiée peuvent se résumer comme suit :

L'étude de propriétés physiques avait confirmé que l'addition de ZnO donne une grande stabilité thermique (augmentation de la température de transition vitreuse), ainsi que l'incorporation de ZnO provoque la diminution de la masse volumique du verre, donc la densité ( $\rho$ ) contenant ZnO est plus basse de 5.817 à 5.729 ( $\text{g/cm}^3$ ), la micro dureté (HV) augmente de 303 à 351 $\text{kg/mm}^2$ , ainsi que Les valeurs de coefficient de dilatation thermique entre 1,5 et 19,5.10<sup>6</sup> ( $\text{K}^{-1}$ ) montrent que les verres d'antimoine sont des verres tendres, peu rigide, avec une inter-connectivité réduite et des énergies de liaisons relativement faibles.

L'analyse des spectres d'émission de  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}27\text{PbO}\text{-}3\text{ZnO}\text{-}x\text{ErCl}_3$  dopés à 0.25, 0.5, 1.0% en moles de  $\text{ErCl}_3$  montre la présence de cinq bandes d'émission centrées 655, 847, 977, 1220 et 1530 nm qui sont attribué aux transitions optiques d'ion  $\text{Er}^{3+}$  de son état fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  aux différents états excités  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  et  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  respectivement.

Les spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 522 \text{ nm}$ ) des verres  $(70-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}27\text{PbO}\text{-}3\text{ZnO}\text{-} x\text{ErCl}_3$  dopé à 1.0% en moles  $\text{Er}^{+3}$  donne une émission de niveau excité  $^4\text{I}_{13/2}$  vers le niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  ce qui affirmer la présence de l'erbium dans ces échantillons, ces résultats donne une idée sur son importance dans l'optique tel que les amplificateurs optique.

## Bibliographie

- [1] R.W. Douglas & S. Frank, "A History of Glassmaking", Foulis & Co (Londres), (1972).
- [2] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 2315–2326.
- [3] S.Mellaoui, mémoire de fin d'étude de Master, Université Mohammed Khaider Biskra ,2013.
- [4] M. Hamzaoui, Thèse de doctorat, université Mohammed Khaider Biskra , (2013).
- [5] J. Barton et C. Guillemet, Le verre Science et technologie, EDP Sciences (2005).
- [6] J.Zarzyki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [7] A.Ayadi, Technologie du verre, Office de Publication Universitaire, Alger,(2004).
- [8] K.Ouanes, Thèse de doctorat, Université mohammed Khaider Biskra, (2015).
- [9] L.R.Vaslin, Thèse de doctorat, Université de Lyon,(2008).
- [10] J.N.Cachia, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (2005).
- [11] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002).
- [12] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYON1, 7 juin 2006.
- [13] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. Ma, C. Boussard-Plèdel
- [14] V. Nazabal, M. Cathelinaud, F. Charpentier, H. Lhermite, M-L. Anne, A. Moreac, Appl Opt, 47 (13), (2008), C114-C123
- [15] M. Nalin, M.J. Poulain, M.A. Poulain, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 110.
- [16] M.Baazouzi, Thèse de doctorat, Université Mohammed Khaider Biskra, (2014).
- [17] E. A. Davis, N.F.M., Electronic processus in non crystalline materials (1979), Oxford Clarendon Press.
- [18] S.Houhou, mémoire de magister, Université Mohammed Khaider Biskra, (2012).

- [19] Y.Geoffrey, B.Bouw.The race for rare metals, the Globe and mail, (2011).
- [20] K.Ouanes, Thèse de doctorat, Université mohammed khaidr Biskra, (2015).
- [21] N.Guesmia , mémoire de fin d'étude en Master, Université de Biskra, (2013).
- [22] O.Bntouila, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah de Ourgla, (2005).
- [23] M. GHOUMAZI, mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (2009).
- [24] M. Nouadji, Z.G. Ivanova, M. Poulain, J. Zavadil, A. Attaf . Alloys and Compounds 549 (2013) 158-162.

## Résumé

### *Etude spectroscopique d'ion $Er^{3+}$ dans le système vitreux $Sb_2O_3-PbO-ZnO$*

Ce travail s'inscrit dans l'étude d'une série du système ternaire  $Sb_2O_3-PbO-ZnO$ , avec toutes les propriétés physique, afin de mieux comprendre la relation existant entre ces propriétés physico-chimiques et les modifications structurales qui interviennent, et la recherche des verres stables dopés à l'erbium pour l'utilisation dans plusieurs domaines optiques. Plusieurs mesures physiques des verres  $70 Sb_2O_3-(30-x)PbO-xZnO$ , ont été déterminées, il s'agit de la température de transition vitreuse, la densité, le coefficient de dilatation thermique et la micro dureté Vickers. Etude spectroscopique des ions erbium des verres  $(70-x)Sb_2O_3-27PbO-3ZnO-xErCl_3$ , dopés par 0.25, 0.5 et 1.0 d' $ErCl_3$ , ont été étudiés en utilisant les spectres d'émission dans le domaine IR à température ambiante et à basse température.

**Les mots clés :** terre rare, verre, spectre d'émission, oxyde d'antimoine, propriétés physique.

## Abstract

### *Spectroscopic study of Er<sup>3+</sup> ion in the vitreous system Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-ZnO*

This work is part of the study of a series of the ternary system Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-ZnO, with all the physical properties, in order to better understand the relationship between these physico-chemical properties and the structural modifications involved, and the search for stable erbium-doped glasses for use in several optical domains. Several physical measurements of 70 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(30-x) PbO-xZnO glasses were determined, these are the glass transition temperature, the density, the thermal expansion coefficient and the microhardness Vickers. Spectroscopic study of erbium ions of (70-x) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27PbO-3ZnO-xErCl<sub>3</sub> glasses, doped by 0.25, 0.5 and 1.0 of ErCl<sub>3</sub>, were studied using emission spectra in the IR. At ambient and low temperature.

**Key words** : rare earth, glass, emission spectrum, antimony oxide, physical properties.

## ملخص

### دراسة طيفية لأيون $Er^{3+}$ في النظام الزجاجي $Sb_2O_3-PbO-ZnO$

هذا العمل هو جزء من دراسة أجريت على زجاج النظام الثلاثي  $Sb_2O_3-PbO-ZnO$  ، من بينها الخصائص الفيزيائية و هذا من أجل فهم العلاقة الموجودة بين الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و التغيرات البنيوية الناتجة، و البحث عن الزجاجيات المستقرة المطعمة بالأربيوم من أجل تطبيقاتها في مجال البصريات. تم تعيين العديد من الخصائص الفيزيائية للزجاجيات  $70Sb_2O_3-(30-x)PbO-xZnO$  ، منها درجة حرارة التحول الزجاجي، الحجم المولي، معامل التمدد الحراري و صلادة فيكرز. تمت دراسة طيفية لأيونات الأربيوم في الزجاجيات  $(70-x)Sb_2O_3-27PbO-3ZnO-xErCl_3$  ، المطعمة بتركيز 0.25، 0.5، و 1.0 من  $ErCl_3$ ، و قمنا بدراسة أشعة الانبعاث في مجال الأشعة تحت الحمراء.

**الكلمات المفتاحية:** الأتربة النادرة، زجاج، طيف الانبعاث، أكسيد الأنتيموان، الخصائص الفيزيائية.

## Résumé

### *Etude spectroscopique d'ion $Er^{3+}$ dans le système vitreux $Sb_2O_3$ -PbO-ZnO*

Ce travail s'inscrit dans l'étude d'une série du système ternaire  $Sb_2O_3$ -PbO-ZnO, avec toutes les propriétés physique, afin de mieux comprendre la relation existant entre ces propriétés physico-chimiques et les modifications structurales qui interviennent, et la recherche des verres stables dopés à l'erbium pour l'utilisation dans plusieurs domaines optiques. Plusieurs mesures physiques des verres  $70 Sb_2O_3$ -(30-x)PbO-xZnO, ont été déterminées, il s'agit de la température de transition vitreuse, la densité, le coefficient de dilatation thermique et la micro dureté Vickers. Etude spectroscopique des ions erbium des verres  $(70-x)Sb_2O_3$ -27PbO-3ZnO-xErCl<sub>3</sub>, dopés par 0.25, 0.5 et 1.0 d'ErCl<sub>3</sub>, ont été étudiés en utilisant les spectres d'émission dans le domaine IR à température ambiante et à basse température.

**Les mots clés :** terre rare, verre, spectre d'émission, oxyde d'antimoine, propriétés physique.

## Abstract

### *Spectroscopic study of $Er^{3+}$ ion in the vitreous system $Sb_2O_3$ -PbO-ZnO*

This work is part of the study of a series of the ternary system  $Sb_2O_3$ -PbO-ZnO, with all the physical properties, in order to better understand the relationship between these physico-chemical properties and the structural modifications involved, and the search for stable erbium-doped glasses for use in several optical domains. Several physical measurements of  $70 Sb_2O_3$ -(30-x) PbO-xZnO glasses were determined, these are the glass transition temperature, the density, the thermal expansion coefficient and the microhardness Vickers. Spectroscopic study of erbium ions of  $(70-x) Sb_2O_3$ -27PbO-3ZnO-xErCl<sub>3</sub> glasses, doped by 0.25, 0.5 and 1.0 of ErCl<sub>3</sub>, were studied using emission spectra in the IR. At ambient and low temperature

**Key words :** rare earth, glass, emission spectrum, antimony oxide, physical properties.

## ملخص

### *دراسة طيفية لأيون $Er^{3+}$ في النظام الزجاجي $Sb_2O_3$ -PbO-ZnO*

هذا العمل هو جزء من دراسة أجريت على زجاج النظام الثلاثي  $Sb_2O_3$ -PbO-ZnO ، من بينها الخصائص الفيزيائية و هذا من أجل فهم العلاقة الموجودة بين الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و التغيرات البنوية الناتجة، و البحث عن الزجاجيات المستقرة المطعمة بالأربيوم من أجل تطبيقاتها في مجال البصريات. تم تعيين العديد من الخصائص الفيزيائية للزجاجيات  $70Sb_2O_3$ -(30-x)PbO-xZnO، منها درجة حرارة التحول الزجاجي، الحجم المولي، معامل التمدد الحراري و صلادة فيكرز. تمت دراسة طيفية لأيونات الأربيوم في الزجاجيات  $(70-x)Sb_2O_3$ -27PbO-3ZnO-xErCl<sub>3</sub>، المطعمة بتركيز 0.25، 0.5، و 1.0 من ErCl<sub>3</sub>، و قمنا بدراسة أشعة الانبعاث في مجال الأشعة تحت الحمراء.

**الكلمات المفتاحية :** الأتربة النادرة ، زجاج ، طيف الانبعاث، أكسيد الأنتيموان، الخصائص الفيزيائية.