



Université Mohamed Khider de Biskra.  
Faculté des sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie.  
Département des Sciences de la matière.

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine de Sciences de la matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :

***Berhail Rawiya & Seghier Afaf***

Le : Jeudi 24 juin 2021

---

## ***Propriétés spectroscopiques des ions terres rares dopé les verres $Sb_2O_3-B_2O_3-K_2O$ .***

---

### **Jury :**

Dr. BELAMRI Djamel	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Présidente
Dr. HAMZAOUI Majda	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Dr. BAAZOUZI Mourad	M.C.B	Université Med Khider- Biskra	Examineur

# *Dédicace*

*Par le soin d'Allah et tout le courage et la patience qu'il m'a apporté  
de ces années d'étude que j'arrive aujourd'hui à voir le fruit de mon  
travail ce modeste mémoire.*

*Je dédie ce travail.*

*À ma mère mon idole de vie qui le paradis est ses les pieds, à  
l'exemple pour l'amour, tendre, sacrifice et dévouement.*

*À toute ma famille Je dédie aussi tous mes respectes et toutes mes  
appréciations a ceux qui m'ont aidé pendant toute ma carrière. Vous  
étiez tous de grand soutien pour moi.*

*Merci infiniment.*

*Berhail Rawiya*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

*A mes **chers parents** qui m'ont éclairé le chemin de la vie par leur grand soutien et leurs encouragements, et les énormes sacrifices qu'ils m'ont consentis durant mes études et qui ont toujours aimé me.*

*À mon **cher frère** Hamza .*

*À mes **frères** et mes **Sœurs** .*

*À toute ma **famille** .*

*À mes amis ( Rawiya. Hanane. Mouna. Marwa. Asma )*

*À mon chat .*

*À tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin .*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu .*

*Seghier Afaf*

# Remerciements

*Nous remercions Dieu Tout Puissant pour la volonté et la santé qu'il nous a données et surtout la patience de pouvoir durant toutes ces longues années d'études atteindre ce que nous sommes aujourd'hui et incarner tous nos efforts dans cet humble travail.*

*Nous remercions notre encadreur, **Dr, Hamzaoui Majda**, pour l'attention qu'elle nous a accordée, ainsi que pour sa méthodologie et ses précieux conseils. Nous la remercions pour sa présence et les conversations régulières que nous avons eues sur ce travail, et ses conseils scientifiques et techniques qui ont guidé ce travail si efficacement.*

*Nous remercions également le Professeur **Soltani Mohamed Toufik**, Responsable du Laboratoire (LPPNM) pour l'assistance qu'il nous a apportée tout au long de ce travail.*

*Nous adressons également nos respectueux remerciements aux membres de jury de l'Université de Biskra, **Dr, Belamri Djamel**, pour nous avoir fait l'honneur de présider le Jury et **Dr, Baazouzi Mourad**, d'avoir examiné ce travail et participé au jury.*

*Enfin et surtout, nous remercions **Lina Beghdadi** pour ces conseils et aides scientifiques.*

# **Sommaire**

# Sommaire

Dédicaces .....	i
Remerciements .....	iii
Sommaire .....	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des Tableaux.....	ix
Introduction générale :.....	1
Bibliographie.....	4

## Chapitre I :Généralités sur les verres.

I.1.Introduction :.....	5
I.2.Les verres :.....	5
I.2.1. Qu'est-ce que le verre ?.....	5
I.2.2. Définition de verre :.....	5
I.3.La structure des verres :.....	6
I.3.1. Les oxydes formateurs de la maille de verre :.....	7
I.3.2. Les oxydes modificateurs de la maille de verres : .....	7
I.3.3. Les oxydes intermédiaires :.....	7
I.4. L'état vitreux (amorphe) et l'état cristallin :.....	8
I.5.Familles des verres :.....	10
I.5.1.Les verres naturels :.....	10
I.5.2.Les verres artificiels : .....	11
I.6. L'oxyde d'antimoine : .....	12
I.6.1.Définition : .....	12
I.6.2.Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine : .....	12
I.6.3.Structure des verres d'antimoine :.....	14
I.6.4.Propriétés des verres d'antimoine :.....	15
I.6.5.Intérêt de verre d'oxyde d'antimoine :.....	15
I.7. Le trioxyde de bore: .....	16
Bibliographie.....	17

## **Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation.**

II.1.Introduction :	19
II.2.Elaboration des verres:	19
II.2.1.Matériaux de travail :	19
II.2.2.Choix du creuset :	20
II.2.3. Synthèse de verre :	21
II.2.4. La fusion de verre :	22
II.2.5. Le coulage de verre :	22
II.2.6. Recuit de verre :	23
II.2.7 .Polissage des verres :	23
II.3 .Les méthodes de caractérisation des verres :	26
II .3.1. Analyse mécanique :	26
a) La densité :	26
b) Méthode de poussée d'Archimède :	26
c) Dispositif expérimental :	27
II .3.2.Analyse thermique :	27
a) Calorimétrie différentielle à balayage « DSC » :	27
II .3.3. Analyse optique :	30
II .3.3.1.Spectroscopie UV-Visible :	30
II .3.3.2.Dispositif expérimental :	32
II .3.3.3.Transmission infrarouge:	32
II .3.3.4. Mesure de photoluminescence :	33
a) Le principe	34
b) Dispositif expérimental :	34
Bibliographie.....	36

## **Chapitre III: Résultats et discussions.**

III.1.Introduction :	37
III.2.Système ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ) :	37
III.3.Domaine vitreux :	37
III.4.Analyse thermique :	38
III.4.1. La densité et le volume molaire :	40

III.5. Analyse optique : .....	42
III.5.1.Spectroscopie UV-VIS :.....	42
a) Détermination du gap optique : .....	42
III.5.2. Spectroscopie infrarouge :.....	45
Bibliographie.....	48

## **Chapitre IV : Étude spectroscopiques des ions terres rares dopé les verres**

### **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

IV.1.Introduction : .....	49
IV.2.Spectroscopie des ions de terres rares: .....	49
IV.3.Configuration électronique 4f : .....	50
IV.4.Transitions électroniques : .....	51
IV.4.1.Transitions radiatives :.....	51
IV.4.1.1.Absorption :.....	52
IV.4.1.2 Emission:.....	52
a) Emission spontanée : .....	52
b) Emission stimulée : .....	52
IV.5.Diagramme d'énergie : .....	53
IV.6. Spectroscopie d'absorption du Ho <sup>3+</sup> :.....	54
IV.7 .Spectroscopie d'émission de Ho <sup>+3</sup> :.....	55
IV.8. Spectroscopie d'absorption du Sm <sup>3+</sup> : .....	58
IV.9 .Spectroscopie d'émission de Sm <sup>+3</sup> :.....	58
Bibliographie.....	61
Conclusion générale. ....	63

# **Listes des figures & des Tableaux**

## Liste des figures

N° des Figures	Titre des Figures	Pages
<b>Chapitre I</b>		
Figure 1	Verre multi composants	7
Figure 2	Fragments d'obsidienne.	10
Figure 3	Fragments de fulgurite.	10
Figure 4	Trioxyde d'antimoine.	12
Figure 5	Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite	14
<b>Chapitre II</b>		
Figure 1	Les produits commerciaux utilisés dans l'expérience.	19
Figure 2	Creuset en silice.	20
Figure 3	Balance de précision de type Kern.	21
Figure 4	Mortier.	21
Figure 5	Bec benzène utilisé dans la synthèse des verres.	22
Figure 6	Les moules de coulage.	22
Figure 7	Four Nabertherm.	23
Figure 8	polisseuse Minitech 233.	24
Figure 9	Photographie des verres massifs polis non dopés $Sb_2O_3$ - $B_2O_3$ - $K_2O$ et dopés par $Ho^{+3}$ et $Sm^{+3}$ .	25
Figure 10	Balance de mesure la densité (de type OHAUS).	27
Figure 11	Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM labsys evo.	28
Figure 12	Schéma d'une cellule DSC.	29
Figure 13	Courbe de DSC typique d'un verre.	30
Figure 14	le principe de fonctionnement d'UV-visible.	31
Figure 15	Principe de fonctionnement dispositif spectrophotomètre PerkinElmer UV-Vis Lambda35.	32
Figure 16	Principe de fonctionnement dispositif spectrophotomètre infrarouge (PerkinElmer).	33
Figure 17	Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence.	34

Figure 18	Schéma du spectrofluorimètre utilisé pour l'enregistrement des spectres d'excitation, d'émission et durée de vie.	35
<b>Chapitre III</b>		
Figure 1	Domaine vitreux du système ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .	38
Figure 2	Courbes d'analyse thermique.	39
Figure 3	Variation de température caractéristique et Stabilité.	39
Figure 4	A, la densité (expérimentale et théorique) et B, volume molaire (expérimentale et théorique).	41
Figure 5	Spectre de transmission UV-Vis des verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .	43
Figure 6	Courbes $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ pour les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .	44
Figure 7	Spectre de transmission infrarouge pour les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .	45
<b>Chapitre IV</b>		
Figure 1	position des lanthanides dans le tableau périodique avec leur numéro atomique.	49
Figure 2	Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie.	52
Figure 3	Diagramme partiel de niveau d'énergie de $\text{Sm}^{3+}$	53
Figure 4	Diagramme partiel de niveau d'énergie de $\text{Ho}^{3+}$	54
Figure 5	Spectres d'absorption des ions $\text{Ho}^{3+}$ dans les verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ .	55
Figure 6	Spectre d'émission obtenu entre 480 et 800 nm par excitation à 452 nm dans le verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{B}_2\text{O}_3-20\text{K}_2\text{O}$ dopé $\text{Ho}^{3+}$ .	56
Figure 7	Position des niveaux d'énergie de l'ion $\text{Ho}^{3+}$ dans le verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ .	57
Figure 8	Spectres d'absorption des ions $\text{Sm}^{3+}$ dans les verres $60\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ .	58
Figure 9	Spectre d'émission obtenu entre 500 et 750 nm par excitation à 402 nm dans le verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ dopé $\text{Sm}^{3+}$ .	59
Figure 10	Position des niveaux d'énergie de l'ion $\text{Sm}^{3+}$ dans le verre $60\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ .	60

## Liste des Tableaux

N° de tableau	Titre des tableaux	Page
<b>Chapitre I</b>		
Tableau 1	L'état cristallin et l'état vitreux	8
Tableau 2	Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine	15
<b>Chapitre II</b>		
Tableau 1	Masse molaire et température de fusion des produits de départ.	20
<b>Chapitre III</b>		
Tableau 1	les pourcentages des oxydes formateur de système de verre ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ).	37
Tableau 2	Températures caractéristiques des verres ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ).	38
Tableau 3	Densité et volumes molaires des verres ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ).	40
Tableau 4	Les valeurs du bord d'absorption et l'énergie du gap optique pour différents échantillons Sbk.	44
Tableau 5	Les valeurs du coefficient d'absorption de bondes OH différentes échantillons Sbk.	47
<b>Chapitre IV</b>		
Tableau 1	Nombre d'électrons sur chacune des configurations électroniques.	51

# **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 ....

Le verre est un solide transparent, sensible aux chocs et aux rayures. Il est électriquement neutre. Cette matière peut sembler banale, mais elle est en vérité complexe. Les verres d'oxyde lourds se caractérisent par un indice de réfraction plus élevé que les verres ordinaires et leur fenêtre optique s'étale du visible jusqu'à l'infrarouge. Récemment, les recherches se sont tournées vers l'étude des verres à base d'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  qui prédit par Zachariasen.

L'énorme intérêt pour les métaux lourds (poids atomique  $>100$ ) verres à oxyde (HMO) et vitrocéramiques est due à leurs avantages inhérents par rapport aux systèmes de verre conventionnels contenant du  $SiO_2$ , du  $GeO_2$ , du  $B_2O_3$  et du  $P_2O_5$ . Ils possèdent des propriétés intéressantes telles qu'une densité élevée, des indices de réfraction linéaires et non linéaires élevés, une dilatation thermique élevée, une faible température de ramollissement, une grande fenêtre de transmission (UV vers IR), un temps de réponse ultrarapide et une faible énergie de phonons [2,3]. Cela les rend adaptés à plusieurs applications scientifiques telles que les composants de l'optique non linéaire (NLO), les matériaux laser à conversion ascendante à l'état solide dopés aux terres rares (RE), les amplificateurs optiques, etc [2,3]. Bien que de nombreuses recherches aient été effectuées sur les verres HMO multi-composants à base d'oxydes Ga, Bi, Pb et Te [2,4], les études sur les verres à base d'oxyde d'antimoine et les vitrocéramiques sont relativement très limitées.

Les oxydes d'antimoine (poids atomique = 122) sont connus pour exister dans une large gamme de compositions et présentent un polymorphisme interconvertible. Il est difficile d'obtenir du  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  vitreux en raison de sa faible intensité de champ  $z/a^2$  (0,73) qui en fait un mauvais formateur de verre [5]. Un tour d'horizon des études sur les verres d'antimoine concède que les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  purs sont chimiquement instables [6]. L'ajout d'un second composant tel que  $\text{B}_2\text{O}_3$  [6],  $\text{SiO}_2$  [7],  $\text{P}_2\text{O}_5$  [8,9], ou  $\text{M}_2\text{O}$  (où  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [10,11] permet de stabiliser le réseau  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mais le rendement est principalement de petites quantités de verres pulvérisés. Néanmoins des efforts persistants ont été faits par plusieurs chercheurs pour incorporer de l'antimoine dans les verres soit sous forme d'oxydes, d'halogénures, de phosphates ou de sulfures et étudier leurs propriétés physiques [7,12]. Les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{SbPO}_4$  sont suggérés pour des applications technologiques en tant que supports d'enregistrement optiques [13] et appareils NLO en raison de leur photosensibilité, de leur structure non centrosymétrique et de leurs temps de réponse rapides en raison des ions  $\text{Sb}^{3+}$  hautement polarisables avec une paire d'électrons isolée fortement localisée et stéréochimiquement active ( $5s^2$ ) [3]. Cependant, la volatilité des masses fondues, la cristallisation et la dévitrification intenses lors du refroidissement des masses fondues, et surtout la difficulté de préparation de verre monolithique à très haute teneur en  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (50-90%), indispensable pour les applications pratiques, ont limité l'étude des systèmes à l'antimoine. notamment dans les domaines de l'optique et de la photonique.

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 [14].

Dans cette mémoire, nous expliquons la préparation d'une nouvelle série de verres d'antimoine homogènes dans le système  $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ , dopé avec des ions terre et examinant leurs différentes propriétés physiques par spectroscopie infrarouge et UV-visible...etc.

Le mémoire est composé de quatre chapitres :

➤ Au premier chapitre, nous donnerons quelques généralités sur les verres, en rappelant la définition, leur structure, leurs familles et l'oxyde d'antimoine.

➤ le second chapitre, nous présentons la description des différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour la synthèse des verres et les différentes méthodes de caractérisation des verres.

➤ Le troisième chapitre, rassemble les résultats des mesures et leurs interprétations.

➤ Dans le quatrième chapitre, Nous étudierons les propriétés spectroscopiques des ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  dans la série des verres élaborées. Cette étude prend en compte l'effet de Concentration en ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  sur les propriétés optiques et radiatives (absorption dans le domaine UV-Vis, spectres d'émission dans la photoluminescence).

## 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.
- [3] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchnio, S. Kim, T. Yoko, J. Ceram. Soc. Jpn. 104(1996) 1008
- [4] D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain, J. Zavadil, J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 288.
- [5] W. Vogel, Glass Chemistry, Springer, Berlin, 1992.
- [6] H. Hasegawa, M. Sone, M. Imoaka, Phys. Chem. Glasses 19 (1978) 28.
- [7] J.F. Bednarik, J.A. Neely, Phys. Chem. Glasses 23 (1982) 204.
- [8] M. Nalin, Y. Messaddeq, S.J.I. Ribeiro, M. Poulain, V. Briois, G. Brunlkaus, C. Rosenhahn, B.D. Mosel, H. Eckert, J. Mater. Chem. 14 (2004) 3398.
- [9] B. Zhang, Q. Chen, L. Song, H. Li, F. Hou, J. Zhang, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1948.
- [10] W.H. Heden, B.W. King, J. Am. Ceram. Soc. 3 (1967) 387.
- [11] M.T. Soltani, A. Boutarfaia, R. Makhloufi, M. Poulain, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 2307.
- [12] R. Makhloufi, A. Boutarfaia, M. Poulain, J. Alloys Compd. 398 (2005) 249.
- [13] M. Nalin, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M. Poulain, V. Briois, J. Optoelectron. Adv. Mater. 3 (2001) 553.
- [14] M. Hamzaoui, Thèse de doctorat, université Mohammed khaidr Biskra , (2013).

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les verres.**

## **I.1.Introduction :**

Les verres représentent la catégorie la plus importante des solides amorphes, qu'on appelle aussi parfois désordonnée ou non cristallisés. Il y a beaucoup de types de verre comprenant des oxydes lourds tels que  $Sb_2O_3$ . L'oxyde d'antimoine a été considéré comme formateur de verre d'après Zacharyen en 1928 [1].

Utilisé par l'homme depuis plusieurs millénaires, le verre est un matériau dont les propriétés ont pu être considérablement améliorées au cours du temps en jouant d'abord sur la composition, la microstructure et la maîtrise de la surface puis, plus récemment, grâce à la mise au point de produits de plus en plus complexes (revêtements superficiels, matériaux vitreux hybrides...). Ce sujet, qui présente les grandes tendances actuelles des développements technologiques des produits vitreux industriels, montre que le verre reste un matériau d'une grande modernité et de grand avenir [2].

Ce chapitre présente une définition du verre et une description de sa structure générale. Enfin, nous fournissons un bref rappel sur l'oxyde d'antimoine.

## **I.2.Les verres :**

### **I.2.1. Qu'est-ce que le verre ?**

On classe les solides en deux catégories : les solides cristallins et les solides amorphes. 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 [3].

### **I.2.2. Définition de verre :**

On peut définir le verre comme suit le dictionnaire indique le mot « verre » vient du mot latin « vitrum » et désigne « une substance minérale transparente et isotrope ». Les verres sont des solides fragiles et généralement transparents préparés par fusion d'un mélange complexe contenant de la silice. Ils se trouvent également sous forme d'obsidienne, de tectites, de fulgurites à l'état naturel [4].

### a- 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.

### b- 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 englobe tous les produits des opérations décrites précédemment. 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 (mais qui peut parfois conduire à un verre par un traitement approprié) [5].

## I.3.La structure des verres :

En raison de sa structure amorphe, le verre est soumis à très peu de contraintes stoechiométriques. De ce fait, un verre peut inclure en son sein une très grande variété d'éléments et présenter des compositions très complexes.

Dans un verre d'oxydes, ces différents éléments sont sous une forme cationique, afin de former des oxydes avec l'anion oxygène  $O^{2-}$ .

Les cations intervenant dans la composition de verres peuvent être classés en trois catégories selon le rôle structural qu'ils jouent lors de la vitrification (formation du verre) :

Des oxydes **formateurs** s'ils forment des tétraèdres ou des triangles reliés les uns aux autres par des oxygènes.

Des oxydes **modificateurs** s'ils restent sous forme d'ions libres liés aux oxygènes par des liaisons ayant un certain caractère ionique et non dirigées dans l'espace.

Des oxydes **intermédiaires** s'ils jouent l'un ou l'autre des deux rôles [6].

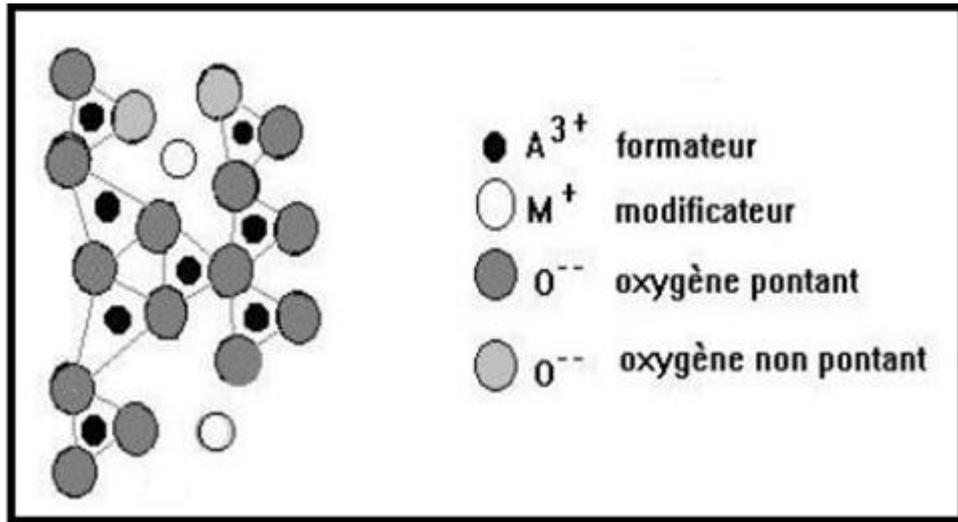


Figure I.1 : Verre multi composants [7].

### I.3.1. Les oxydes formateurs de la maille de verre :

Dans les oxydes qui forment la structure de base de la maille du verre complexe. Les oxydes formés se distinguent par leur grande énergie de liaison et une température de fusion très élevée, ces oxydes sont classés en fonction de la structure vide en deux classes : oxydes avec une architecture structurale plane et oxydes avec une architecture structurale spatiale. Parmi les oxydes constitués on peut citer :  $V_2O_5$ ,  $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ,  $PO_5$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ .

### I.3.2. Les oxydes modificateurs de la maille de verres :

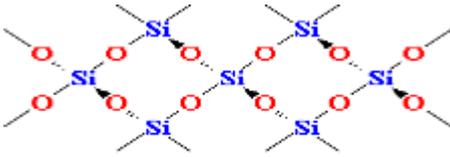
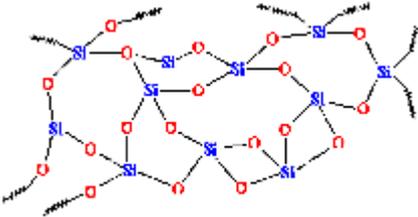
Sont ajoutés à la structure primaire du verre pour modifier la structure de sa maille de verre afin d'obtenir certaines propriétés physico-chimiques. Parmi les oxydes modifiés, on peut citer:  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $CaO$ ,  $Li_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ .

### I.3.3. Les oxydes intermédiaires :

Ce sont des oxydes qui peuvent remplir les deux fonctions précédentes, soit sous forme d'oxydes formés soit forme d'oxydes modifiés, en fonction de la proportion ajoutée à la composition du verre, et nous mentionnons les éléments suivants :  $TiO_2$ ,  $CdO$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $PbO$  [8].

**I.4. L'état vitreux (amorphe) et l'état cristallin :**

Le tableau suivant résume les différences entre les deux états :

L'état Propriétés	Etat cristallin	Etat vitreux (amorphe)
L'ordre d'arrangement des motifs : ions, molécules, atomes	<p>L'arrangement des motifs est régulier périodiquement dans les trois directions de l'espace, définit avec l'ordre à courte distance. « structure ordonnée »</p>  <p style="text-align: center;"><b>Structure cristalline</b></p>	<p>Caractérisée par une absence d'ordre dans l'arrangement des motifs. « structure désordonnée »</p>  <p style="text-align: center;"><b>Structure vitreuse</b></p>
Variation des propriétés en fonction de la direction	<p>Essentiellement caractérisé par homogénéité et « anisotropie » de ces propriétés, anisotropie que se traduit en particulier par l'existence de faces planes privilégiées constituant les formes polyédriques des monocristaux. Dépendance des propriétés du ceps avec la direction de mesure.</p>	<p>Le désordre à moyenne et longue distance implique une indépendance des propriétés du ceps de la direction de mesure, on parle « d'isotropie »</p>

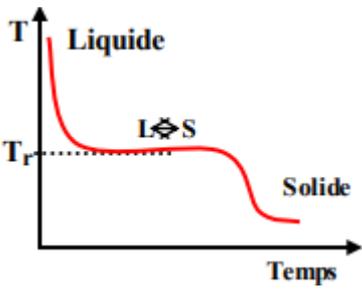
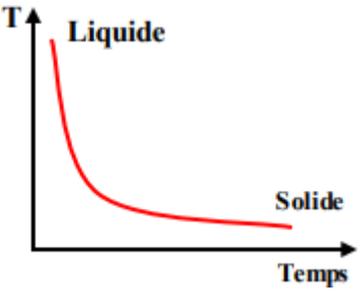
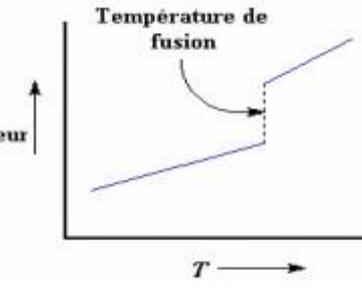
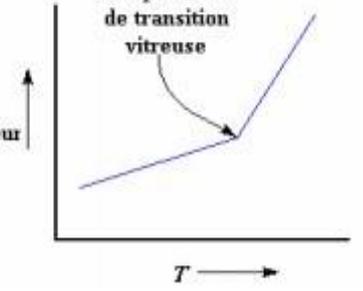
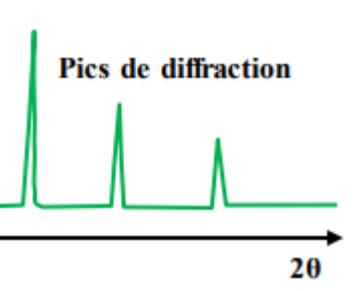
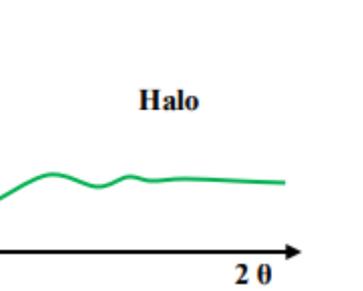
<p>Courbe de refroidissement</p>		
<p>Température de fusion</p>	<p>Température de fusion est bien déterminée.</p> 	<p>L'absence de température de fusion</p> 
		

Tableau I.1 : L'état cristallin et l'état vitreux [9].

## I.5.Familles des verres :

### I.5.1.Les verres naturels :

Les verres naturels sont formé dans la nature soit des processus qui engendrant 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 croute terrestre et subit refroidissement brutal ou trempe rapide. Parmi les roches éruptives qui peuvent contenir les proportions plus ou moins élevées de phases vitreuses ou trouvent 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  $900^{\circ}$ - $1000^{\circ}$  elles perdent ce contenu gazeux ce qui entraine en même temps un gonflement du produit avec formation d'une roche spongieuse, la pierre ponce [10].

D'autre part il ya 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 [11].



**Figure I.2 :** Fragments d'obsidienne.



**Figure I.3 :** Fragments de fulgurite.

**I.5.2.Les verres artificiels :**

<b>Verres d'oxydes</b>	Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que: $\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ [12].
<b>Verres de chalcogènes</b>	On appelle Le calogène les éléments Te, Se, S, ou ils peuvent former du verre seul ou avec d'autres éléments du quatrième groupe (Sn, Si, Ge) et du cinquième groupe (As, Sb), et elles forment un verre binaire tel que $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{As}_2\text{Se}_3$ , $\text{GeS}_2$ et ternaire tel que $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ , $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$ .Dans le domaine du vitrage plus largement [13].
<b>Verres métalliques</b>	Le premier verre métallique obtenu par une hypertrempe de liquide fut décrit en 1960 et c'est un alliage Or-Silicium. Les verres métalliques se partagent en deux classes principales : <b>a) Alliage métal-métalloïde :</b> où le métal est métal de transition : Au, Pd, Pt, Fe, Ni, Mn et le métalloïde : Si, Ge, P, B. On trouve par exemple $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ et le verre commercial $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . <b>b) Alliage métal-métal :</b> On a $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{35}$ , $\text{Au}_{55}\text{Cu}_{45}$ , $\text{Sn}_{90}\text{Cu}_{10}$ , $\text{Zr}_{72}\text{Co}_{28}$ , $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ , $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ . On a également $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{30}\text{P}_{20}$ . Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison des leurs propriétés mécaniques remarquables. L'une de ces propriétés le plus intéressantes est leur haute résistance à la corrosion; c'est pour quoi ils peuvent être utilisés comme revêtement anticorrosion [12].
<b>Verres d'halogènes</b>	C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore, le bromure, l'iode ou le fluor. On connaît les verres chlorés comme : $\text{ZnCl}_2$ , $\text{BiCl}_3$ , ou $\text{ZnBr}_2$ , $\text{PbI}_2$ [14].
<b>Verres de chlorures</b>	On connaît $\text{ZnCl}_2$ vitreux qui est très hygroscopique, ainsi que des verres dérivés de $\text{BiCl}_3$ . Récemment, des verres dérivés de $\text{CdCl}_2$ ont été découverts à Rennes. Les applications industrielles de ces verres sont encore hypothétiques [15].

<b>Verres de fluorures</b>	Fait partie des verres halogènes. Parmi ces on cite essentiellement les fluorozirconates, les fluoroaluminates ou les fluorindates ainsi que les verres dérivés de $\text{ThF}_4$ $\text{UF}_4$ $\text{MnF}_2$ $\text{ScF}_3$ [16].
----------------------------	---

## I.6. L'oxyde d'antimoine :

### I.6.1.Définition :

Le trioxyde d'antimoine est un composé inorganique se produit lorsqu'on chauffe de l'antimoine ou du sulfure d'antimoine au contact de l'air.



**Figure. I.4 :** Trioxyde d'antimoine.

C'est une poudre blanche très fine sans odeur, qui, lorsqu'on la chauffe, prend une couleur jaune, mais redevient blanche en se refroidissant. Il fond au rouge sombre en un liquide jaunâtre, qui se solidifie en une masse grise analogique à l'amiante [17].

### I.6.2.Rappel historique sur les verres d'oxyde d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine a été connu depuis longtemps comme un agent de finition et de coloration dans les verres de silice et borosilicates pour améliorer leurs transparences dans l'infrarouge [18], comme un retardateur de flamme et catalyseur dans les usines de polyptères

et de matières plastiques et également comme un opacifiant dans la céramique et l'émail [19].

En 1928, Zachariassen a prédit que cet oxyde est un formateur de verre [20].

Kordes en 1939 fut le premier qui a obtenu des fragments des verres de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , par usage d'une hypertrempe d'un bain rapidement amené à la fusion [21].

Depuis, plusieurs tentatives de vitrification d'oxyde d'antimoine pur effectuées par plusieurs auteurs avaient abouti sans l'ajout de formateur classique de verre principalement la silice. On cite par exemple les travaux de Masuda et al qui ont échoué d'obtenir aucun verre de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pure [22].

Brogen et Kigh. Moe [23] en 1956 on pu former un verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  pure, mais aucune explication sur la méthode de préparation; sauf que le verre est formé par la coulée d'oxyde liquide sur l'eau. Cody et al ultérieurement n'ont pas abouti à reproduire la procédure. La vitrification avait pu être causée par la présence de certains polluants préalablement dans l'eau.

Hedden et Kind [21] ont obtenu des systèmes ternaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  avec ( $\text{R}=\text{Na}, \text{K}$ ).

D'autre système ternaire virent le jour avec l'utilisation de 5% mol de bore tels que  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$ ). Des binaires tels que  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{O}_3$  ont démontré leur qualité dans l'optique infrarouge.

Depuis 1984, les verres d'oxyde d'antimoine halogénés furent attribués à Dubois avec la mise en œuvre des systèmes binaires  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-R}_m\text{X}_n$  (avec  $\text{R}$  : cation monovalent ou divalent,  $\text{X}:\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  ou  $\text{I}$ ); dont le verre  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2$  possède des qualités meilleures.

Simultanément Ahmed et Holland présentèrent les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ . Quant à la contribution du laboratoire des matériaux photoniques dirigé par le Pr. Marcel Poulain plusieurs compositions de verres d'oxyde d'antimoine ont été mises en évidence. Ainsi, Michel Poulain pour sa part a mis en évidence  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-CuI-PbCl}_2$  (ou  $\text{PbBr}_2$ , ou  $\text{PbI}_2$ ), ou d'autres combinaisons d'oxyde d'antimoine et les halogènes incluant  $\text{PbCl}_2$  et d'autres chlorures, les phosphates de sodium et d'antimoine.

Des recherches ont été aussi menées sur la combinaison  $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  qui ont mis en évidence les performances de ces verres dans l'optique non linéaire et l'amplification optique [24].

Récemment M.T Soltani a présenté et étudié de nouveaux verres à base d'oxyde d'antimoine avec l'addition d'oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux et un troisième oxyde comme ( $\text{ZnO}, \text{CdO}, \text{WO}_3, \text{MoO}_3$ , ou  $\text{PbO}$ ) [24]. D'autres systèmes alkali-antimoniate comme  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$  a été exploré pour l'optique infrarouge et présente une bonne stabilité

thermique.

M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, études caractérisations de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire  $(90-x) \text{Sb}_2\text{O}_3$ - $10\text{M}_2\text{O}$ - $x \text{MoO}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$ ), ces verres ont été synthétisés au laboratoire recherche de l'Université de Biskra [25].

A raison de leur bonne solubilité aux terres rares, des investigations sur le dopage des verres d'antimoine ont été mené pour la possibilité d'utiliser ces verres dans les amplificateurs optique [26].

### I.6.3. Structure des verres d'antimoine :

L'oxyde d'antimoine existe sous plusieurs formes incluant : le trioxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  le tétra oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  et le pentoxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . L'étude cristallographique montre que l'oxyde d'antimoine apparaît soit sous forme cubique ou bien orthorhombique, lesquels on appelle respectivement sénarmontite et valentinite. Tandis que  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  peut être monoclinique (clinocervantite) ou souvent orthorhombique (cervantite); le tétra oxyde d'antimoine est un mélange de composants d'entre-valence contenant les ions:  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{Sb}^{+5}$  dans son réseau cristallin, il est stable jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ . La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  occupant les positions habituelles des atomes de carbones. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces bi- chaînes sont pontées entre elle par des atomes d'oxygène situés entre deux atomes d'antimoine [26].

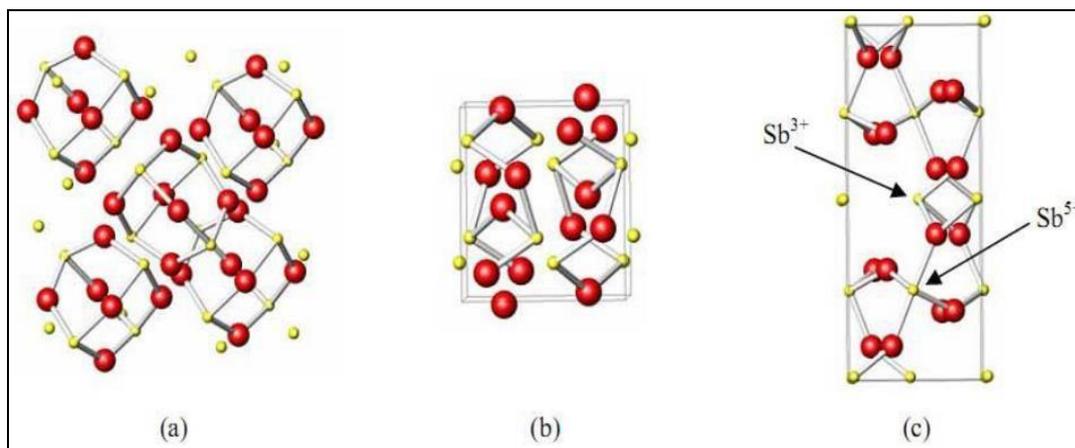


Figure I.5: Structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite [26].

**I.6.4.Propriétés des verres d'antimoine :**

Le trioxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur moins de 1% pouvant être ramené à moins de 0.1% dans certaines qualités). Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organique et très faiblement soluble dans l'eau (0.014 g/l à 30° C) [14]. Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivants :

masse molaire	point de fusion	point d'ébullition	densité	Tension de vapeur	Densité de vapeur
<b>291.52 g/mol</b>	<b>656° C</b>	<b>1425° C</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>5,2g/cm<sup>3</sup> (cubique)</b></li> <li>• <b>5,67g/cm<sup>3</sup> (orthorhombique).</b></li> </ul>	<b>133Pa à574°C</b>	<b>(air=1) : 19.8 à 1560°C</b>

**Tableau I.2 :** Caractéristique physique d'oxyde d'antimoine [27].

Le trioxyde d'antimoine est amphotère; dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly-antimoniates complexes, dans les solutions basiques il se dissout avec la formation d'antimoniates. Il est cependant facilement réductible en antimoine et en tri-hydrure d'antimoine  $SbH_3$ , gaz trop toxique [28].

**I.6.5.Intérêt de verre d'oxyde d'antimoine :**

L'intérêt porté à la synthétisation 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  $As_2O_3$  ou  $TeO_2$ .
- ❖ Qualité optique optimale, puisque les verres de  $Sb_2O_3$  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 [29].

### I.7. Le trioxyde de bore:

$B_2O_3$  est l'un des formateurs de verre les plus importants incorporés dans divers types de systèmes verriers en tant que matériau de flux afin d'obtenir des matériaux ayant des propriétés physiques et chimiques spécifiques adaptées aux applications de haute technologie. L'atome de bore dans les cristaux et les verres de borate se coordonne généralement avec trois ou quatre atomes d'oxygène formant des unités structurales  $[BO_3]$  ou  $[BO_4]$ . Ces deux unités fondamentales peuvent être arbitrairement combinées pour former ce qu'on appelle la superstructure ou différents groupes structuraux  $B_xO_y$  comme le cycle boroxol, le pentaborate, le tétraborate, les groupes diborate, etc. Dans les systèmes de verre borate alcalin, chaque oxyde alcalin est associé à une quantité proportionnelle de  $B_2O_3$  ; de sorte que le nombre d'unités structurales dépend de la nature et de la concentration totale des modificateurs ajoutés et peut souvent donner lieu à des structures étroitement organisées résultant en un ordre intermédiaire [30–31].

## Bibliographie

- [1] S.Satta, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2014.
- [2] M. Hamzaoui , Thèse de doctorat de l'université de Biskra, ( 2013).
- [3] J. Barton et C. Guillemet, Le verre Science et technologie, EDP Sciences (2005).
- [4] W. Fertas , Etude structurale des verres quaternaire a base se  $Sb_2O_3$  ,These de l'universite de Biskra ,2013.
- [5] N. Guesmia, mémoire de master de l'université de Biskra. (2014).
- [6] Imed Eddine HASSEN, Chimie Inorganique, 2005.
- [7] S. Saidi, Mémoire de magister, université de Biskra, 2007.
- [8] مدخل أمانة "دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالإربيوم ( $Er^{+3}$ )", مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرياح – ورقلة , 2014.
- [9] K. Djemmal, N Lounissi 'SYNTHESE ET CHARACTERISATION DES VERRES A BASE D'OXYDE D'ANTIMOINE'', Mémoire de master en chimie, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, 2019.
- [10] L.R.Vaslin, Thèse de doctorat, Université de Lyon,(2008).
- [11] J.N.Cachia, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (2005).
- [12] Hanane. Guezoun, Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres  $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ . Physique. Mémoire Magister : Université KASDI MERBAH - OUARGLA, 2012,69p.
- [13] R.Sayad,"Etude Spectroscopique des verres  $(90-x)Sb_2O_3_{10}Na_2O_xZnO$  Dopé d'erbium", Mémoire de Master , Université Mohamed Khider-Biskra,2015.
- [14] Kh.Mehenni, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2016.
- [15] Walid. Fertas, Etude structurale des verres quaternaire à base de  $Sb_2O_3$ , Physique des Matériaux. . Université Med Khider Biskra, 2012, 43p.
- [16] A.Boucq,G.Quinif,Y.Quinif" Matière et Beauté,Verre-Reflet de feu ", Polytechnique de Mons,2004.
- [17] D.Telli ,Université Mohamed Khider-Biskra, 2018.
- [18] L. Koudelka, J. Subcik, P. Mosner, L. Montagne, L. Delevoye, J. Non-Cryst-Solids, 353 (2007) 1828-1833.

- [19] P. Pacal, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, (1958), pp.592-597.
- [20] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [21] M. T. Soltani, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2005).
- [22] M. P. Glémot, Thèse doctorat de l'université de Rennes, (1999).
- [23] S. Mellaoui, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2014).
- [24] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoele Advanced Materials, 1 (2009). 34-33.
- [25] M M.T. Soltani, M. Hamzaoui, S. Houhou, H. Touiri, L. Bediar, A.M. Ghemri, P. Petkova, Acta Phys. Pol. A 123 (2013) 227-229.
- [26] Belhadj Asma et Hassaine Atika, Mémoire de Master de l'université de Biskra (2019).
- [27] M.Ladaouri, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2016.
- [28] Malika Nouadji, Thèse de doctorat de l'université de Biskra, mai 2012.
- [29] R.Sayad, Mémoire de fin d'étude en Master, université de Biskra, 2014.
- [30] Shelby J E 1997 Introduction to Glass Science and Technology (UK: The Royal Society of Chemistry).
- [31] Kodama M 1991 J. Mater. Sci. 26 4048.

# **Chapitre II**

**Méthode d'élaboration et  
techniques de caractérisation.**

## **II.1.Introduction :**

Ce chapitre présente les étapes d'élaboration des échantillons vitreux ainsi que les principales techniques expérimentales de caractérisation utilisées lors de ce travail de mémoire :

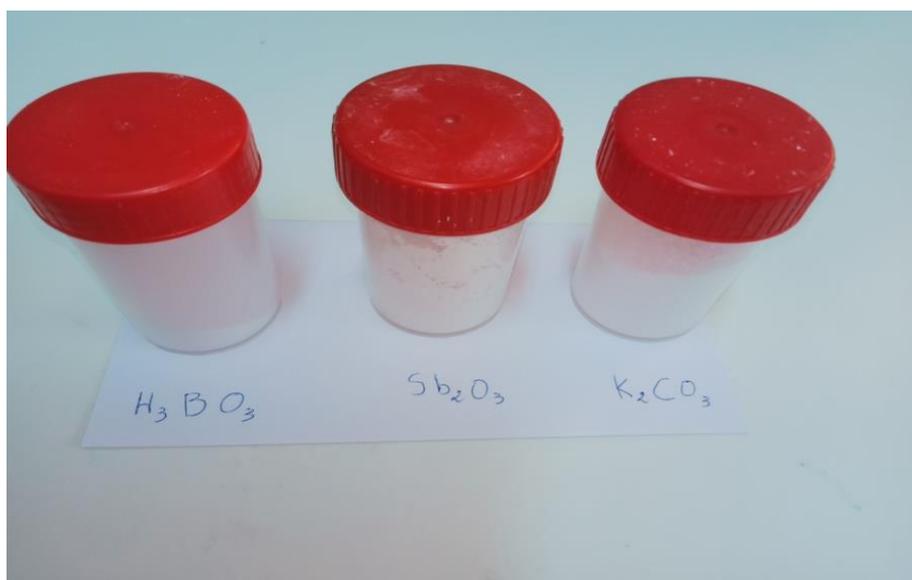
- DSC.
- Absorption dans L'UV-Vis.
- Spectroscopie infrarouge.
- Photoluminescence.

## **II.2.Elaboration des verres:**

### **II.2.1.Matériaux de travail :**

Les matériaux premières utilisées sont des produits commerciaux sous forme de poudre cristalline sans eau et sont les suivantes :

- Oxyde d'antimoine **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.
- Le trioxyde de bore **B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.
- Carbonate de potassium **K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.
- Samarium oxide **Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.
- Oxyde d'holmium **Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.



**Figure II.1** : Les produits commerciaux utilisés dans l'expérience.

	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion °C
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291.54	656
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.62	450
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.21	891
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	348,72	2335
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	377,8588	2330

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

### II.2.2.Choix du creuset :

Le choix de creuset dépend de la nature des composés utilisés et de leur température de fusion, ainsi que des réactions qui se produisent entre le creuset et les matériaux utilisés. La synthèse des verres d'oxyde d'antimoine est effectuée dans ce type de creuset :

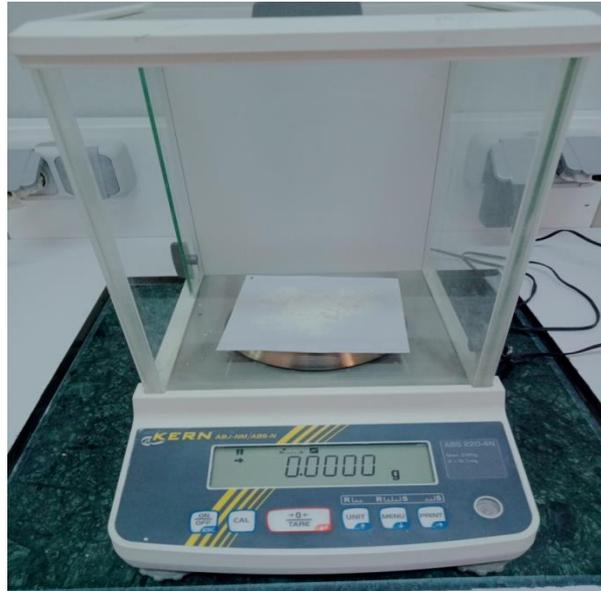
- Creuset en silice : peuvent résister à température de fusion supérieure à 1200°C.
- Creuset en sodocalcique: La température de ramollissement de ce creuset est voisine de 800°C [1].
- Creuset de carbone vitreux : synthèse des verres pour des mesures optiques.
- Creuset en alumine : peuvent résister à des températures de fusion supérieures à 1400°C [2].



**Figure II.2 :** Creuset en silice.

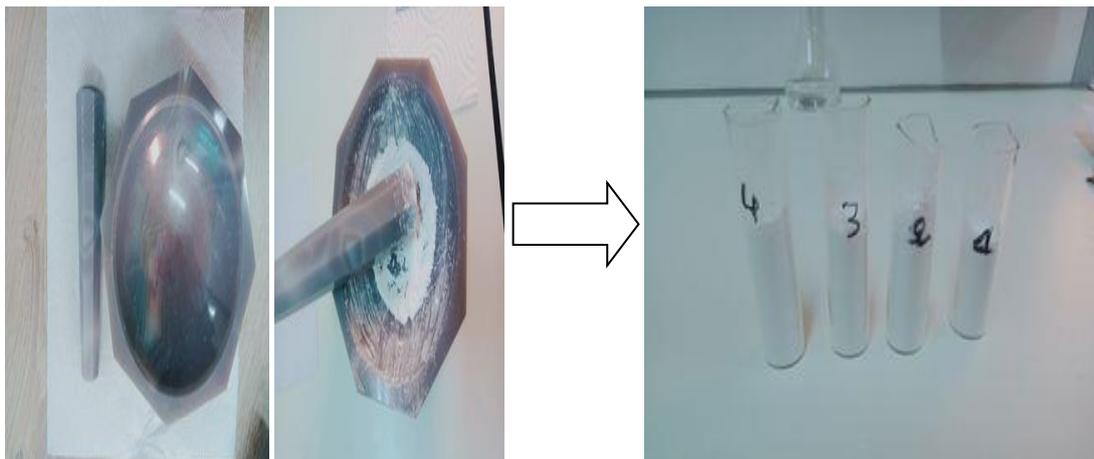
**II.2.3. Synthèse de verre :**

La masse de verre à élaborer est de 5 g. L'oxyde d'antimoine, le trioxyde de bore et carbonate de potassium, sont pesés selon leurs pourcentages stœchiométriques. À l'aide d'une balance automatique de type KERLPLS360-3.



**Figure II.3 :** Balance de précision de type Kern.

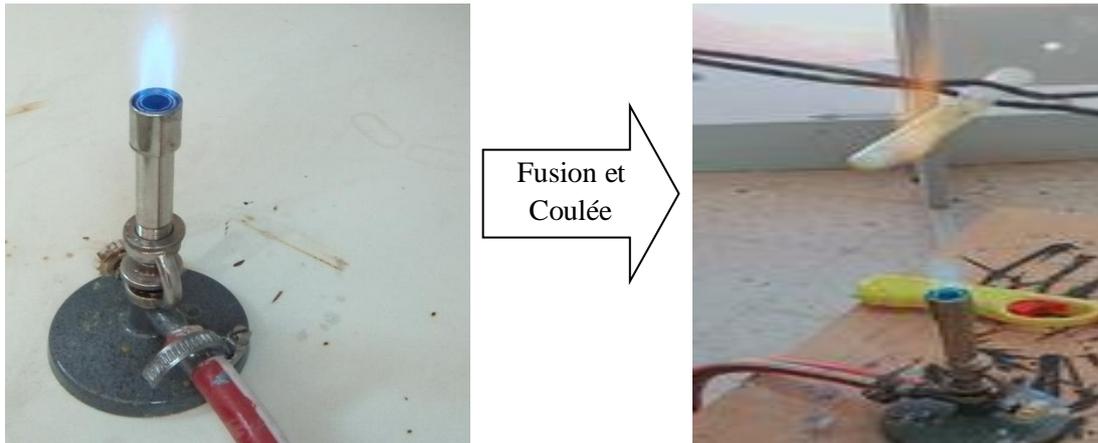
Broyer le mélange pour l'homogénéité des composants, le mélange est ensuite mis dans des creusets silice.



**Figure II.4 :** Mortier.

**II.2.4. La fusion de verre :**

La fusion de mélange de poudre s'effectue à une température voisinant 900°C sur une flamme d'un bec benzène. Pendant 5 jusqu'à 10 minutes en air, le dégagement de CO<sub>2</sub> est visible à travers les parois du creuset sous forme barbotage. En même temps, l'agitation mécanique permet l'homogénéisation de fondu et la disparition des bulles d'air visible et dissolution de toute la poudre collée sur les bords du creuset.



**Figure II.5 :** Bec benzène utilisé dans la synthèse des verres.

**II.2.5. Le coulage de verre :**

Le fondu est ensuite coulé sur une plaque de laiton, qui a été préchauffée à une température proche de la température ( $T_g - 10^\circ\text{C}$ ) qui se solidifie rapidement pour former un disque rond de verre [1].



**Figure II.6 :** Les moules de coulage.

### II.2.6. Recuit de verre :

Le recuit pendant plusieurs heures à la température voisinant à température de transition vitreuse est le traitement thermique qui permet d'éliminer les contraintes résiduelles dans le verre.

La méthode consiste à réchauffer le verre à l'état solide (c'est-à-dire au-dessous de  $T_g$ ), pendant un temps suffisant pour permettre l'élimination des contraintes initialement présentes. Puis on refroidit avec une vitesse suffisamment lente jusqu'à atteindre l'ambiante [3]. On a utilisé un four de type Nabertherm.



Figure II.7 : Four Nabertherm.

### II.2.7 .Polissage des verres :

Le polissage est une technique nécessaire pour donner la forme et l'épaisseur convenable pour les mesures optiques, à l'aide de la machine à polir de type Minitch 233 représentées sur la figure (II.8).



**Figure II.8 :** polisseuse Minitech 233.

En utilisant de papiers abrasifs calibres (différents grains), utilise respectivement (400 et 800 et 1200, 2400) de plus grossier au plus fin. Le polissage implique en placer l'échantillon sur un disque spin, recouvert de papier abrasif avec versement de l'eau.

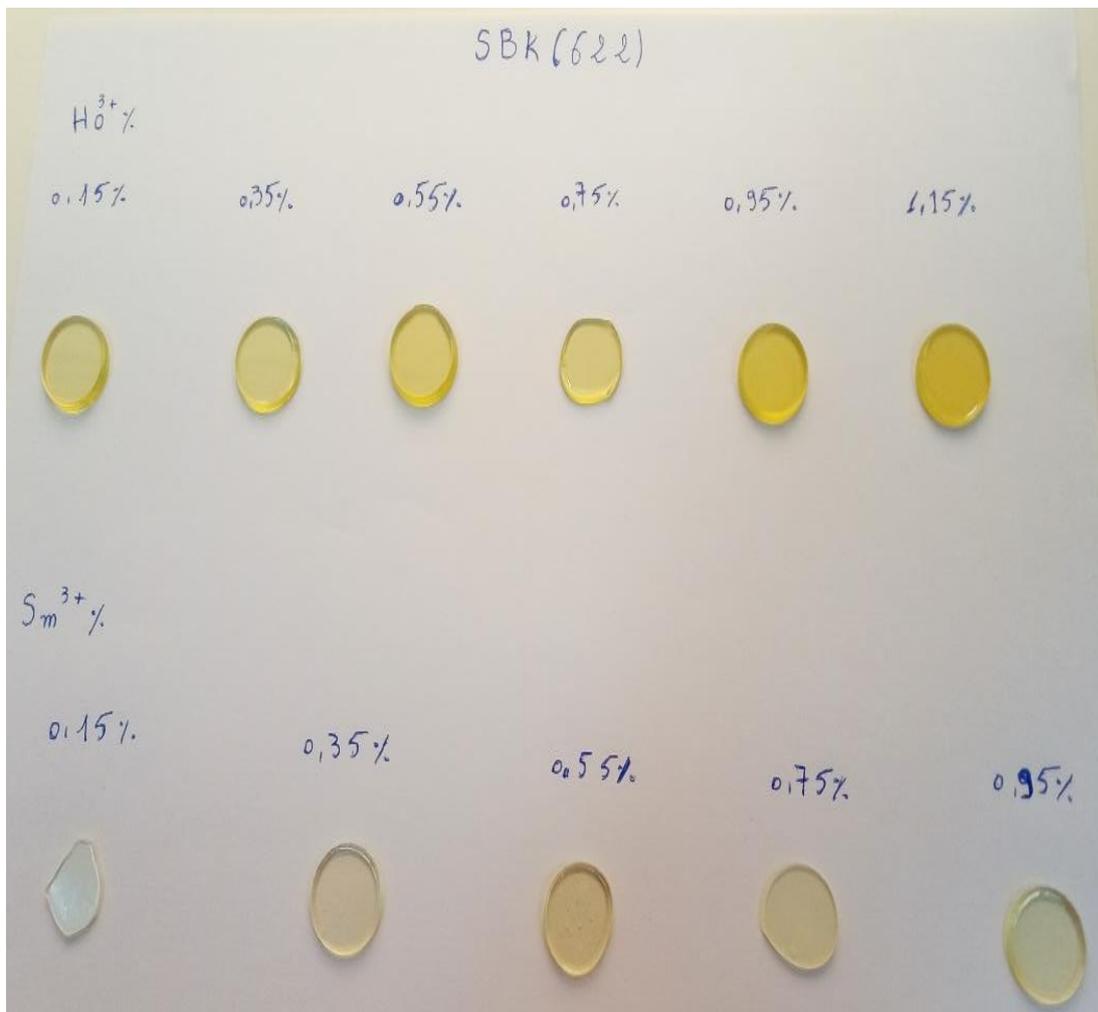
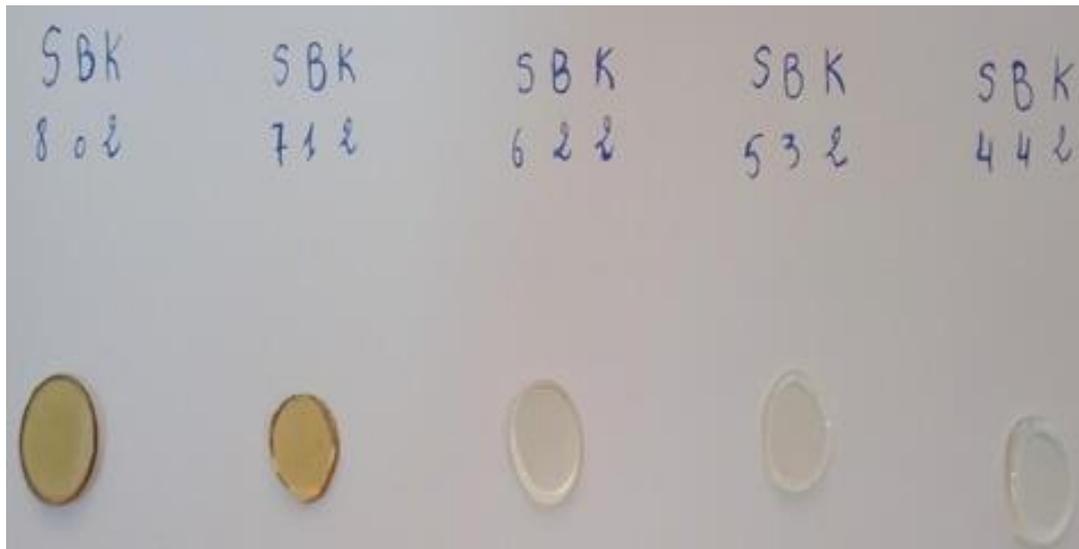


Figure II.9: Photographie des verres massifs polis non dopés  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  et dopés par  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Sm}^{3+}$ .

## II.3 .Les méthodes de caractérisation des verres :

### II .3.1. Analyse mécanique :

#### a) La densité :

La densité d'un verre ou masse volumique représente la masse par unité de volume de ce verre exprimée en  $\text{g/cm}^3$ . Cette grandeur permet de contrôler de façon simple la constance de la composition d'un verre. Dans la pratique, un verre contient souvent des défauts intrinsèques, des bulles ou encore des inclusions qui vont modifier les valeurs de la densité. Au lieu d'une valeur réelle de la densité, on parlera de « densité apparente ». Il existe deux méthodes principales de mesure de la densité : soit par poussée hydrostatique dans du tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ) (par immersion), soit par la méthode du pycnomètre à Hélium [4].

#### b) Méthode de poussée d'Archimède :

L'échantillon est pesé à l'air ( $M_{\text{air}}$ ), puis dans l'eau distillée ( $M_{\text{eau}}$ ). L'échantillon immergé dans l'eau distillée subit une poussée ( $M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}$ ), proportionnelle à son volume. La masse volumique du l'échantillon est donné par l'expression :

$$\rho = \frac{M_{\text{air}} * \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \quad (\text{II.1})$$

Avec

$M_{\text{air}}$  : Masse de l'échantillon dans l'air.

$\rho_{\text{eau}}$  : Densité de l'eau distillée.

$M_{\text{eau}}$  : Masse de l'échantillon dans l'eau distillée [5].

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

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{II.2})$$

$m$  : la masse exprimée en g

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

$\rho$  : la densité ou masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ ) [6].

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

$$V_M = \frac{\bar{M}}{\rho} \quad (\text{II.3})$$

M : masse molaire du verre [6].

### c) Dispositif expérimental :

Les mesures de densité ont été effectuées selon la méthode d'Archimède, pour chaque densité Résultats d'une moyenne calculée sur 4 mesures consécutives effectuées sur le même un échantillon. La figure (II.10) illustre la procédure de densitomètre. Les mesures ont été mesurées avec une erreur de  $\pm 0,0001 \text{ g / cm}^3$ .

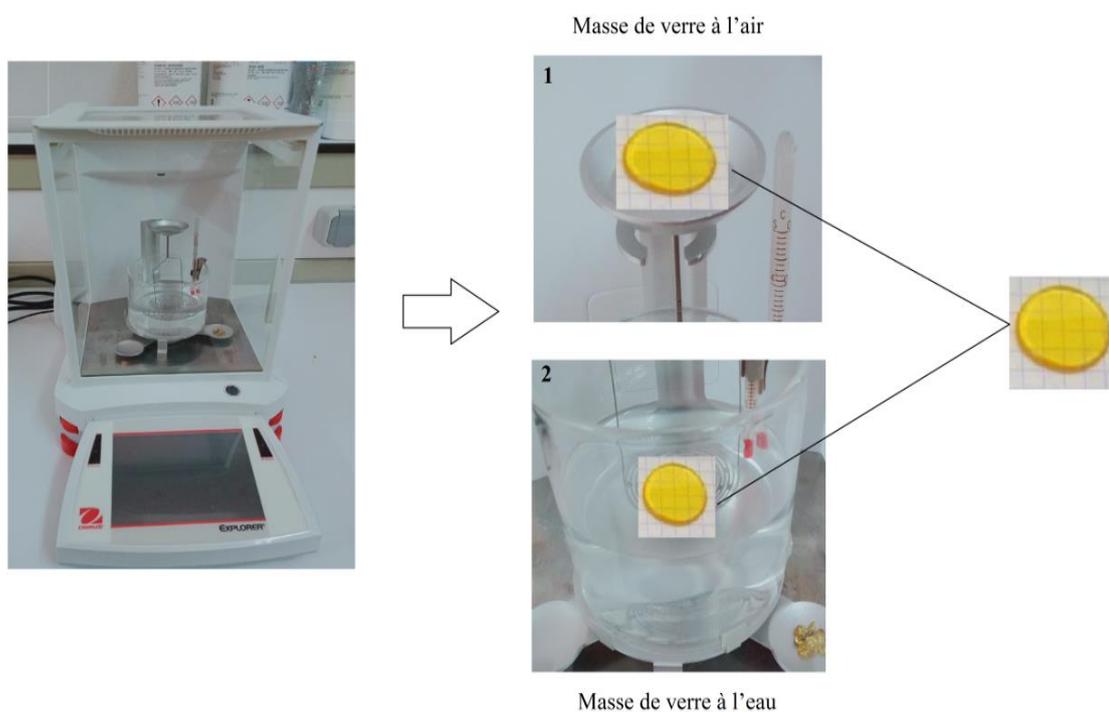


Figure II.10 : Balance de mesure la densité (de type OHAUS).

### II .3.2.Analyse thermique :

#### a) Calorimétrie différentielle à balayage « DSC » :

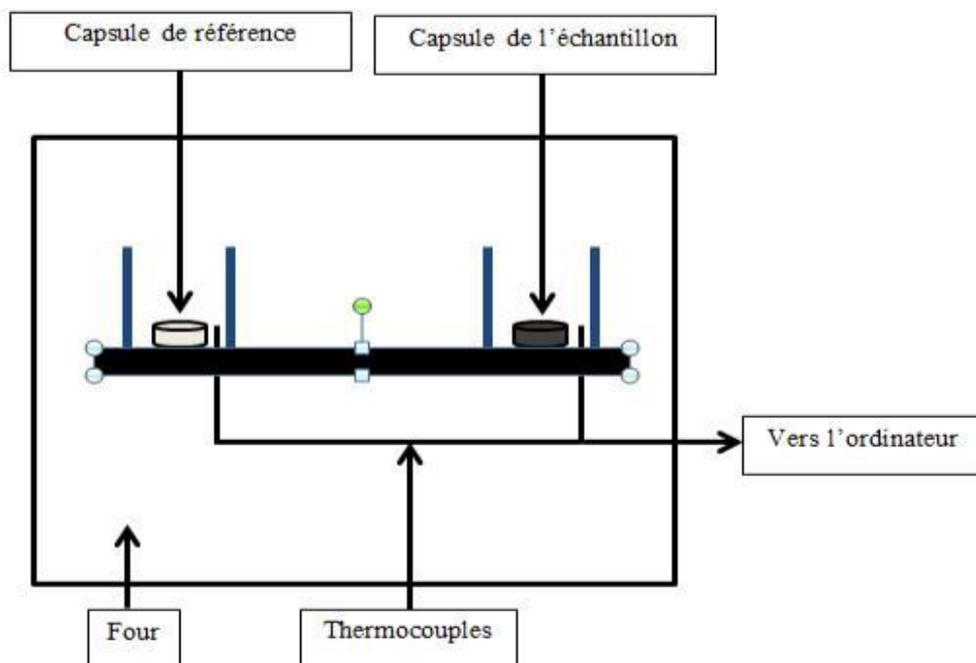
La DSC est un instrument qui permet de déterminer le comportement thermique des matériaux par absorption ou dégagement de chaleur. Cette technique est basée sur le principe de mesurer le flux thermique pour que la température de l'échantillon augmente d'une façon régulière. (vitesse de chauffe =  $10^\circ\text{C}$ ); ce flux

thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du verre  $C_p$  à une température donnée.

En effet, l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil (voir figure II.11). Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée en température régulière sous une atmosphère contrôlée. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte d'argon pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Les données quantitatives de cette technique peuvent être seulement obtenues si l'appareil est proprement calibré. Nous avons utilisé cette technique pour l'analyse thermique de nos échantillons vitreux.



**Figure II.11** : Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC SETARAM labsys evo.



**Figure II.12:** Schéma d'une cellule DSC [5].

On enregistre alors le flux thermique dégagé ou absorbé par l'échantillon. Dans un premier temps l'échantillon ne subit aucune transformation en absorbant la chaleur du four de façon continue (fonction de son  $C_p$ ), de même que la référence. Comme il n'y a aucun flux thermique, le thermo gramme présente un palier appelé ligne de base. A une certaine température, le verre atteint la température de transition vitreuse  $T_g$ , traduite par un phénomène endothermique ce qui signifie que l'échantillon doit absorber la chaleur. On enregistre donc sur le thermo gramme une déviation par rapport à la ligne de base sur un palier plus bas que celui de départ et le verre se trouve dans un état mou ou la mobilité atomique devient importante et les atomes constituant le verre peuvent donc migrer les uns par rapport aux autres. On atteint alors une température pour laquelle le réarrangement cristallin devient possible et le verre se cristallise. On observe alors un pic exothermique caractérisé par deux températures importantes : La température de début de cristallisation  $T_x$  et la température de cristallisation  $T_p$  au sommet du pic [7].

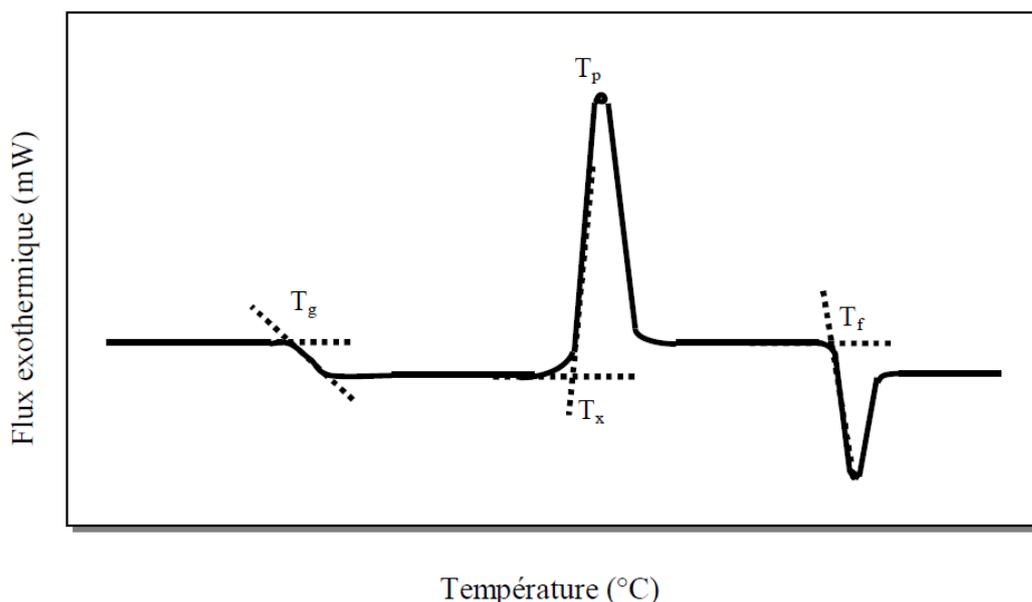
La courbe DSC d'un verre nous permet de déterminer les quatre températures caractéristiques du matériau  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  et  $T_f$  [8,9]. (Voir la figure(II.13))

$T_g$  : Température de transition vitreuse.

$T_x$  : Température de début de cristallisation

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

$T_f$  : Température de fusion.



**Figure II.13** : Courbe de DSC typique d'un verre.

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

- La différence [9] :  $\Delta T = T_x - T_g$  (II.4)

- Facteur de Saad et Poulain [10] définit par :  $S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g}$  (II.5)

### II .3.3. Analyse optique :

#### II. 3.3.1.Spectroscopie UV-Visible :

L'absorption optique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine spectral de l'UV-visible [11]. Pour un verre dopé et codopé, l'étude de l'absorption optique met en évidence les transitions électroniques d'absorption dans le domaine de transparence du matériau. Cependant, l'absorbance de la matière dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de B er- Lambert [12,13]. L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer certaines propriétés optiques du verre analys e : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la queue de bande de valence et l'indice de réfraction [11].

La limite de transmission dans le domaine UV-Visible est due à des transitions d'ordre électronique que de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grandes donc le verre n'est alors plus transparent [14].

Pour déterminer la valeur de l'énergie de bande interdite il suffit d'appliquer la formule :

$$E_g = hc/\lambda \quad (\text{II.6})$$

$E_g$  : l'énergie du gap.

$h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  j. s : constante de Planck.

$C = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> : vitesse de la lumière le visible.

$\lambda$ : longueur d'onde de la radiation électromagnétique exprimée en mètre.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (II.14).

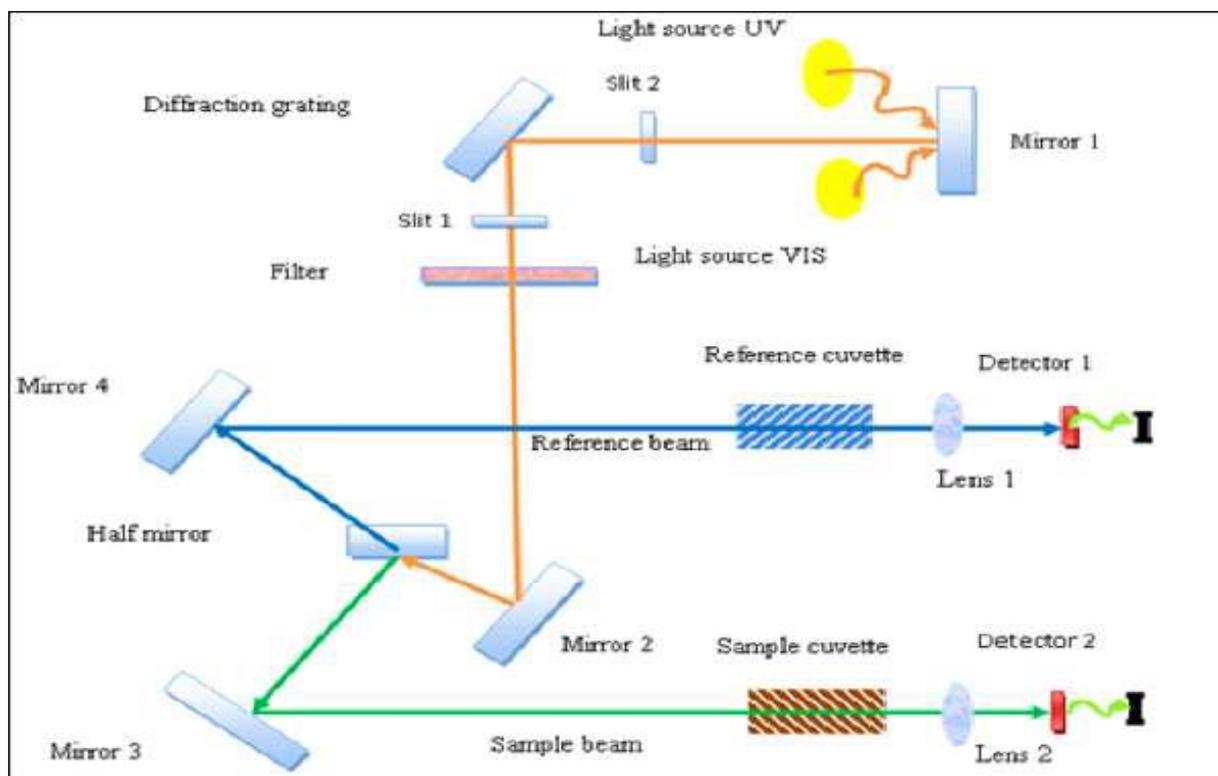


Figure II.14 : le principe de fonctionnement d'UV-visible [15].

### II. 3.3.2. Dispositif expérimental :

Les mesures de la densité optique des verres sont été effectuées au moyen sont enregistrés en utilisant un spectrophotomètre PerkinElmer UV-Vis Lambda35. Cet appareil est piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab, permet d'étudier l'absorption sur un domaine spectral s'étendant de 200 nm jusqu'à 1100 nm. L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres (figure II.15).

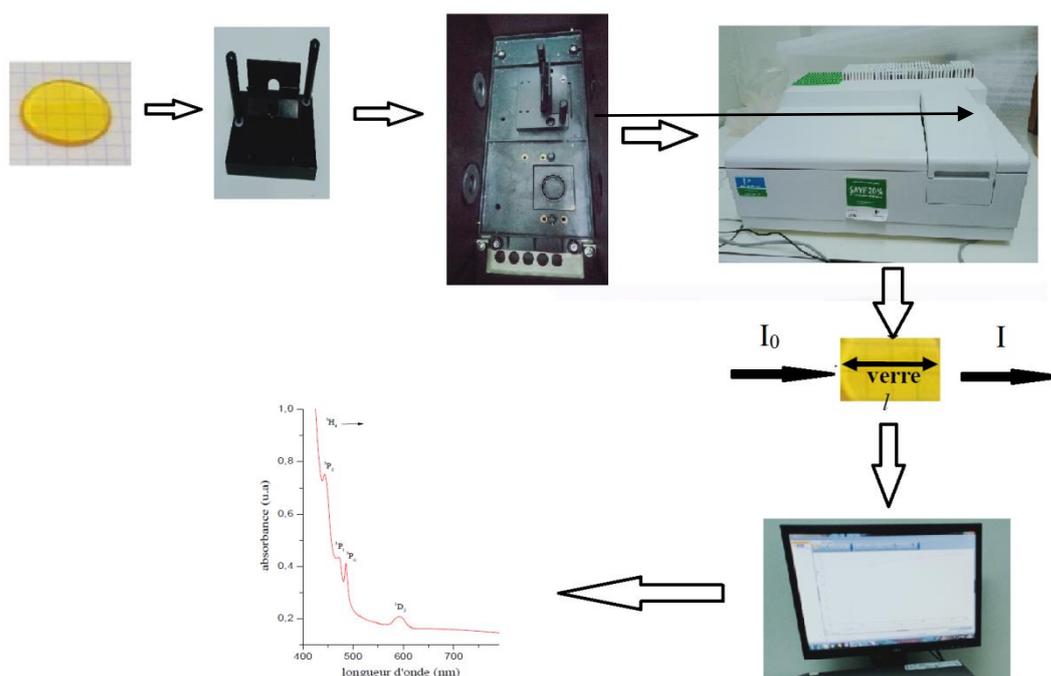


Figure II.15 : Principe de fonctionnement dispositif spectrophotomètre PerkinElmer UV-Vis Lambda35.

### II .3.3.3. Transmission infrarouge:

Dans les verres, la limite de transmission infrarouge appelée coupure multiphonon est due aux vibrations des liaisons chimiques ou à leurs harmoniques, c'est-à-dire à des énergies qui sont des multiples des énergies de vibration fondamentale de ces liaisons. La longueur d'onde d'absorption  $\lambda$  d'une liaison s'exprime par:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{K}} \quad (\text{II.7})$$

Avec

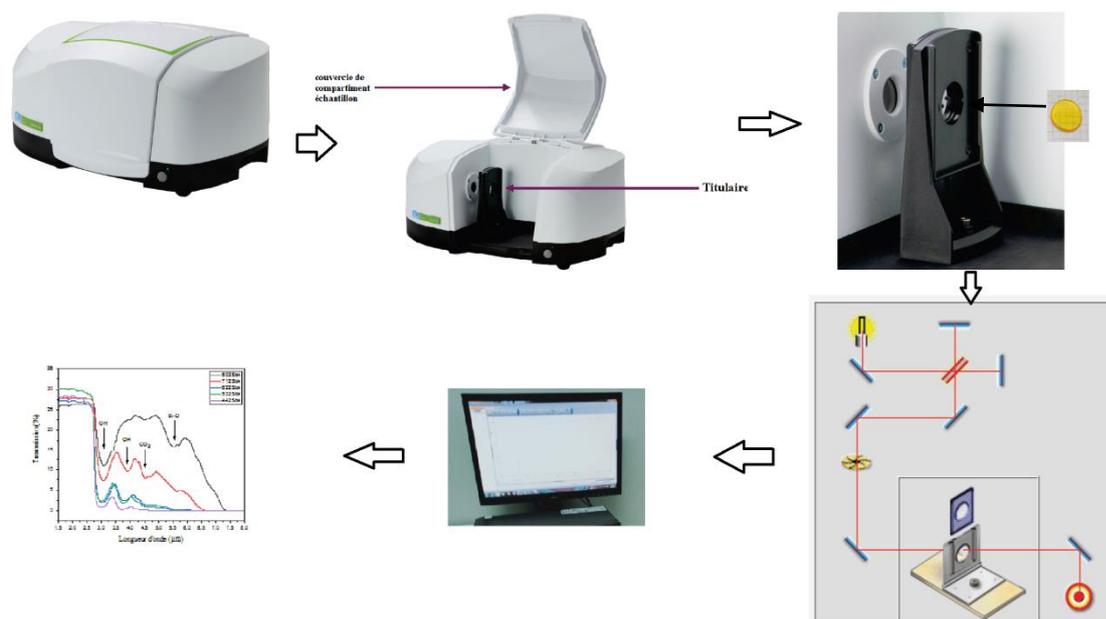
$c$  : vitesse de la lumière dans le vide.

$\mu$  : masse réduite des vibreurs ou des groupements atomiques concernés (pour un vibreur diatomique de masse  $m_1$  et  $m_2$ , on a  $(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2})$ ).

$k$  : constante de force de la liaison interatomiques.

Donc pour augmenter la transparence du matériau, il faut diminuer l'énergie de phonon en augmentant la masse réduite de la liaison. Par conséquent, la longueur d'onde de coupure est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Il faut donc synthétiser des verres comportant des éléments lourds et de faibles charge.

Les mesures en spectroscopie IR ont été réalisées à la température ambiante en transmission à l'aide d'un spectromètre BRUKER vector 22 entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 et 25  $\mu\text{m}$ ) sur des échantillons à face parallèles de 2 mm d'épaisseur [6].



**Figure II.16 :** Principe de fonctionnement dispositif spectrophotomètre infrarouge (PerkinElmer).

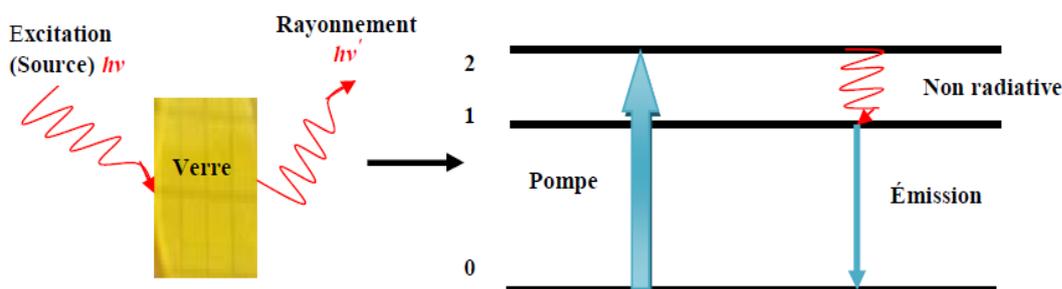
### II .3.3.4. Mesure de photoluminescence :

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 [16].

### a) Le principe :

Considérons un schéma de principe à trois niveaux 0, 1 et 2 (voir figure(II.16)). Un faisceau de lumière intense, accordé avec la transition  $0 \rightarrow 2$ , excite le système. Des électrons sont alors promus sur le niveau 2. Ces électrons relaxent jusqu'au niveau 1. Enfin, ces électrons retournent vers le niveau 0 en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 0. On observe alors une émission de lumière, appelée photoluminescence, à une énergie plus basse que l'énergie de l'onde excitatrice. Il est possible que les électrons retournent directement du niveau 2 vers le niveau 0 en émettant des photons d'énergie égale à celle de la transition  $0 \rightarrow 2$  [17].



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

### b) Dispositif expérimental :

Les spectres d'émission, d'excitation et durée de vie ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre de type FluoroMax®-4 (figure (II.18)) piloté au moyen du programme origin®. La source d'excitation est une lampe au xénon de 450 W qui permet des excitations en continu de 200 nm à 850 nm.



## **Bibliographie**

- [1] I. Bouaiche , W. Farhat, mémoire de master en physique, univ- Med Khaider Biskra, (2020).
- [2] Belkhir Tioua, Thèse de doctorat, Université mohammed Khaider Biskra, (2019).
- [3] I. Kharchi, B. Hafayed, mémoire de master en physique, univ- Med Khaider Biskra, (2020).
- [4] Houhou Salima, thèse de magister université de Biskra, (2012).
- [5] M. Baazouzi , Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2014) .
- [6] M. Hamzaoui , Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2013) .
- [7] Belhadj Asma & Hassaine Atika mémoire de mester Science de la matière Physique (2019).
- [8] N. Ghribi, Thèse doctorat, Université de Limoges et de Sfax, 2015.
- [9] M. Çelikbilek Ersundu, A. E. Ersundu, Journal of Non-Crystalline Solids 453 (2016) 150-157.
- [10] M. Saad and M. Poulain, Mat. Sci. Forum, 19-20 (1987) 11-18.
- [11] A. Taabouche, Thèse doctorat, Université Constantine, 2015.
- [12] J. H. Van Der Maas et Heyden, Second édition, (1972).
- [13] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, De Boeck, 1991.
- [14] C. Svensson, Acta Crystallogr. B 30 (1974) 458–461.
- [15] M. Boubeche, «Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited by ultrasonic spray technique », mémoire de master en physique, univ- Med Khaider Biskra, (2010).
- [16] K. Ouanes, Thèse de doctorat, Université mohammed Khaider Biskra, (2015).
- [17] Aissa Harhira, Université Paul Verlaine- Metz, 2007.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

### III.1.Introduction :

Ce chapitre présente les propriétés physiques du verre manufacturé mesurables dont ces propriétés dépendent de la structure et de la composition de celui-ci.

L'objectif de ce travail est l'obtention de nouveaux verres à base d'antimoine et contenant d'autres oxydes ( $B_2O_3$ ,  $K_2O$ ).

Les différentes mesures et caractérisations étudiées concernent :

- La densité et le volume molaire.
- Les températures caractéristiques des verres et leurs critères de stabilité thermique.
- Analyse optique (Spectroscopie infrarouge et Spectroscopie UV-VIS).

### III.2.Système ( $Sb_2O_3 - B_2O_3 - K_2O$ ) :

La série des verres du système ternaire  $Sb_2O_3 - B_2O_3 - K_2O$  choisie pour notre étude a été préparée avec des concentrations molaires différentes de  $Sb_2O_3$ ,  $B_2O_3$  et un rapport  $K_2O$  constant de 20% (voir le tableau au-dessous).

Série des verres	Fraction molaire %		
	$Sb_2O_3$	$B_2O_3$	$K_2O$
Sbk1	80	0	20
Sbk2	70	10	20
Sbk3	60	20	20
Sbk4	50	30	20
Sbk5	40	40	20

Tableau III.1 : les pourcentages des oxydes formateur de système de verre ( $Sb_2O_3 - B_2O_3 - K_2O$ ).

### III.3.Domaine vitreux :

Notre étude consiste à explorer des nouveaux domaines vitreux pour cela nous avons choisi le système ternaire  $Sb_2O_3 - B_2O_3 - K_2O$ .

La figure (III.1) montre le domaine vitreux. C'est un domaine très large, On permettant de choisir n'importe quel point sans restrictions.

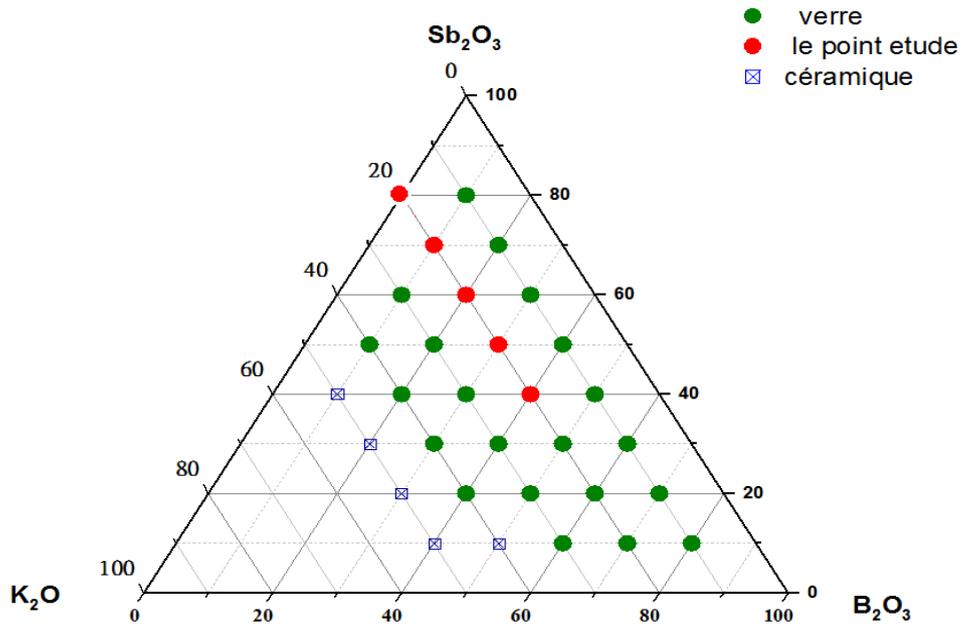


Figure III.1 : Domaine vitreux du système ternaire  $Sb_2O_3 - B_2O_3 - K_2O$ .

### III.4. Analyse thermique :

Pour déterminer la stabilité d'un matériau vitreux, on procède à une analyse thermique par DSC (Differential Scanning Calorimetry). Cette méthode permet de déterminer les températures caractéristiques de la transformation du verre étudié. On peut ainsi déterminer la température de transition vitreuse  $T_g$ , la température de début de cristallisation  $T_x$ , la température de cristallisation totale  $T_p$  et la température de fusion  $T_f$ .

Ces différentes données permettent d'évaluer la stabilité de chaque composition vis-à-vis de la dévitrification pour en déduire la plus stable.

Echantillons	$T_g$	$T_x$	$T_p$	$T_x - T_g$	S
Sbk1	265.50	/	/	/	/
Sbk2	262	365	412	103	18.47709
Sbk3	268	369	417	101	18.08955
Sbk4	265	366	411	101	17.15094
Sbk5	266	369	415	103	17.81203

Tableau III.2 : Températures caractéristiques des verres ( $Sb_2O_3 - B_2O_3 - K_2O$ ).

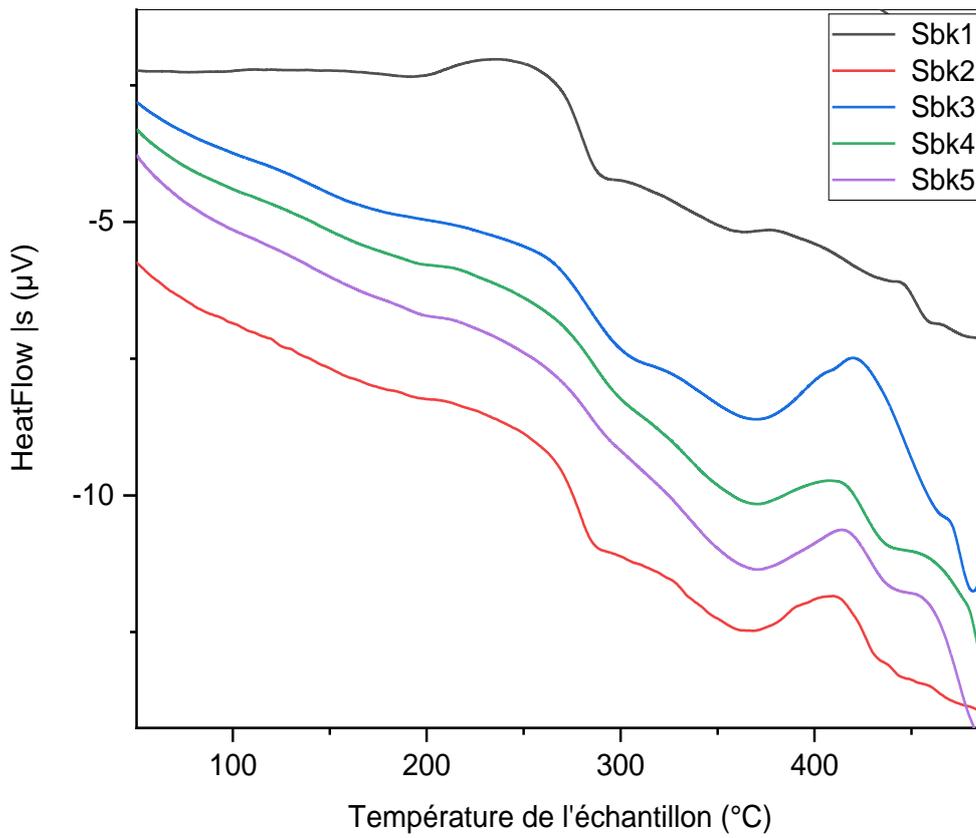


Figure III.2 : Courbes d'analyse thermique.

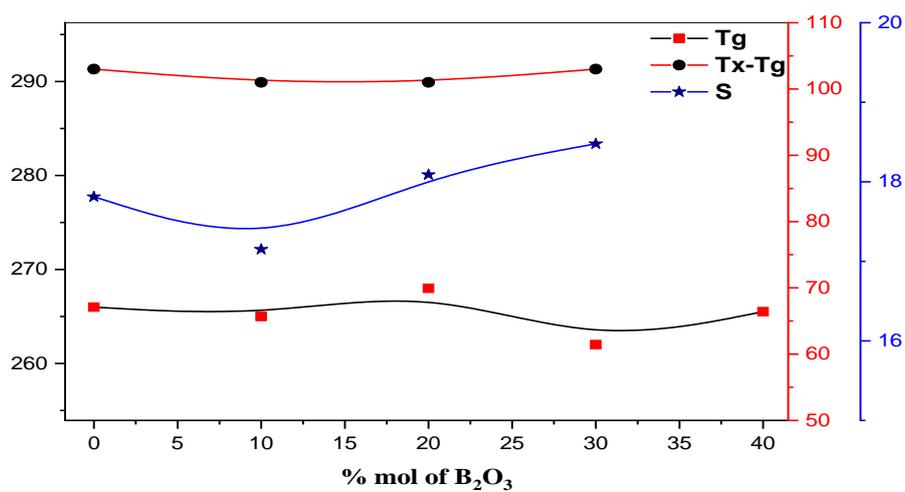


Figure III.3 : Variation de température caractéristique et Stabilité.

Le critère de stabilité des verres est un paramètre important. En effet, les verres possédant de larges intervalles de températures entre la transition vitreuse et la cristallisation, permettent la conception de préformes pour le fibrage sans avoir le risque de provoquer une recristallisation. On admet généralement qu'un verre peut être façonné commodément si l'intervalle de stabilité thermique défini par la relation  $(T_x - T_g)$  est supérieur à  $100^\circ\text{C}$  [1].

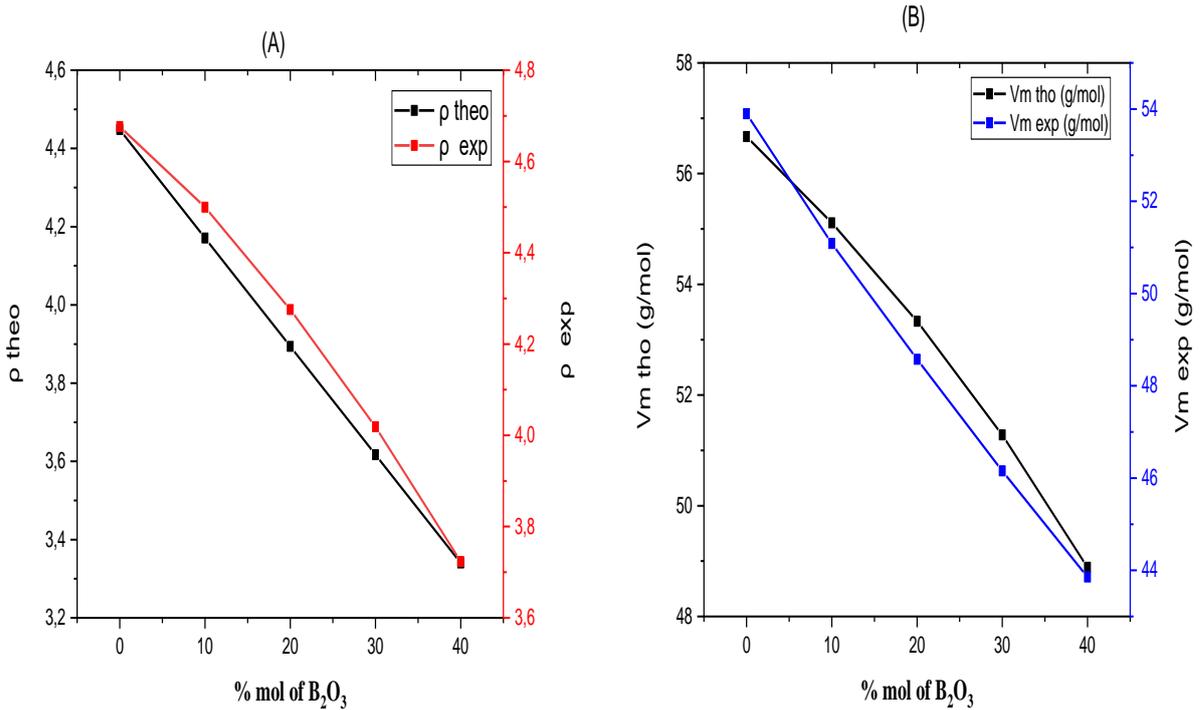
Les valeurs de  $T_g$  sont en relation avec la force et la densité des liaisons. Elles sont autant plus fortes et leur nombre est important, autant que la mobilité des atomes sera difficile, et par conséquent, la viscosité du verre en surfusion augment ce qui fait accroître  $T_g$ . Une valeur élevée de la température de transition vitreuse correspond à une grande connectivité du réseau vitreux [2].

#### **III.4.1. La densité et le volume molaire :**

Le tableau (III.3) contient toutes les valeurs de la densité et du volume molaire du système ternaire obtenus.

<b>Échantillons</b>	<b>Densité (<math>\rho</math>)</b>	<b>Volume molaire (<math>V_m</math>)</b>
<b>Sbk1</b>	4.6765	53.8984
<b>Sbk2</b>	4.4996	51.0854
<b>Sbk3</b>	4.2755	48.5725
<b>Sbk4</b>	4.0187	46.1542
<b>Sbk5</b>	3.7234	43.8545

**Tableau III.3 :** Densité et volumes molaires des verres ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ ).



**Figure III.4 :** A, la densité (expérimentale et théorique) et B, volume molaire (expérimentale et théorique).

La densité du verre est une propriété intéressante car elle reflète toutes les différences structurales d'un réseau de verre. En plus, la densité mesurée du verre est généralement utilisée dans le calcul de plusieurs constantes physiques du verre. Elle peut également être utilisée pour confirmer la nature amorphe des verres en comparant les résultats expérimentaux et théoriques des valeurs de densité et de volume molaire. Cependant, la figure (III.4) (A) montre la variation expérimentale et Théorique de la densité en fonction de la teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol%. Les graphes A et B montrent une diminution incrémentale, des valeurs expérimentales comme les valeurs théoriques, approximativement linéaire avec l'augmentation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol% dont les densités théoriques sont généralement inférieures à celles calculées expérimentalement. Autrement dit, les deux lignes semblent convergées et se croisent lorsque B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atteint environ 40 mol%. Par contre la diminution de densité peut être attribuée au remplacement d'une molécule plus lourde (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 291,518 g / mol) par une autre molécule plus légère (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 69,619 g / mol) d'autre part, et pour l'aspect.

Le volume molaire peut être considéré, car il est directement lié à la structure spatiale interne du matériau. La figure (III.4) (B) montre le changement progressif des valeurs de volume molaire expérimental et théorique lorsque B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est introduit progressivement, car une diminution linéaire progressive peut être facilement observée et les valeurs théoriques sont

généralement inférieures à celles mesurées expérimentalement. De plus, les deux lignes de décalage de volume molaire expérimental et théorique semble convergées et pointées vers un croisement dans  $B_2O_3$  contenant 40mol%. On peut supposer que certains matériaux céramiques sont produits. Le nombre d'ions oxygène dans le réseau est approximativement constant, et la diminution progressive observée des deux valeurs volume molaire peut être principalement attribuée au remplacement progressif de l'ion Sb ( $r = 138$  pm) par l'ion B ( $r= 82$  pm). On peut également supposer que la diminution progressive du poids moléculaire moyen des verres étudiés est bien supérieure à l'augmentation de la densité expérimentale correspondante [3].

### III.5. Analyse optique :

#### III.5.1.Spectroscopie UV-VIS :

##### a) 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 à fin de comprendre leurs transitions induites optiquement. Le principe suivant à cette technique est qu'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite sera absorbé. L'augmentation rapide du coefficient d'absorption est appelée le bord d'absorption fondamental. Normalement, le bord d'absorption optique pour les matériaux amorphes est interprété en termes de transitions indirectes à travers une bande interdite [4].

La loi de Béer-Lambert :

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

Avec

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

$I$  : Intensité du rayonnement transmis.

$l$  : Épaisseur de verre traversé.

En convertissant l'énergie de Joules en électron-volts avec  $1\text{eV} = 1,6.10^{-19}$  J, on obtient alors :

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1241.25}{\lambda_g(\text{nm})} \quad (\text{III.2})$$

Selon Tauc [5], il est possible de considérer 3 régions distinctes dans la limite d'absorption pour les semi-conducteurs amorphes :

\* La zone de faible absorption, induite par les défauts et les impuretés ;

\* La région exponentielle ( $1\text{cm}^{-1} < \alpha < 10^4\text{cm}^{-1}$ ) dans laquelle la loi de variation dépend fortement du degré d'ordre de la structure du matériau vitreux ;

\* Et la zone de forte absorption, qui détermine le gap optique.

Au niveau élevé d'absorption,  $\alpha > 10^4\text{cm}^{-1}$ , le coefficient d'absorption des matériaux non cristallins obéit la relation suivante [6]:

$$\alpha = \frac{B[h\nu - E_{opt}]^r}{h\nu} \quad (\text{III.3})$$

Où **B** est une constante qui dépend de la probabilité de transition [7], **v** est la fréquence angulaire du photon incident, **r** un exposant qui peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 1/2 ou 3/2 selon la nature des transitions électroniques responsables de l'absorption optique entre deux états d'énergie définis par le band gap optique. Lorsque la densité des états énergétiques a la forme parabolique (Pour beaucoup de verres et matériaux amorphes), **r** prend la valeur 2 désignant les transitions indirectes de type : interaction électron - phonon. La relation prend la forme de Tauc [8]. En général pour les verres **r** est égal à 2, 3 ce qui correspond à des transitions permises indirectes et **r** = 1/2, 3/2 correspond à des transitions permises directes.

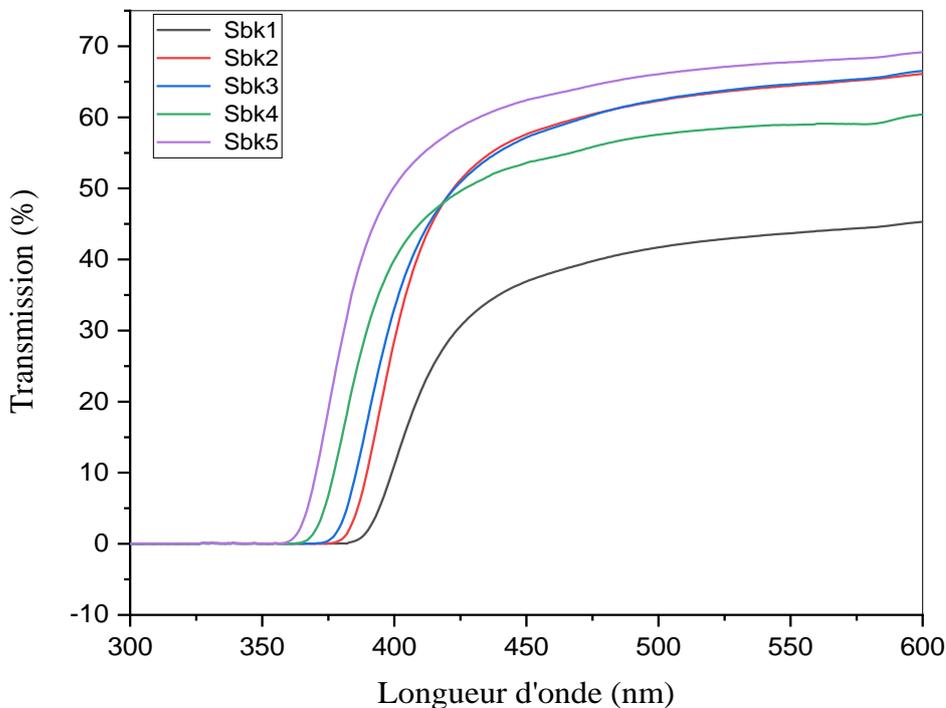
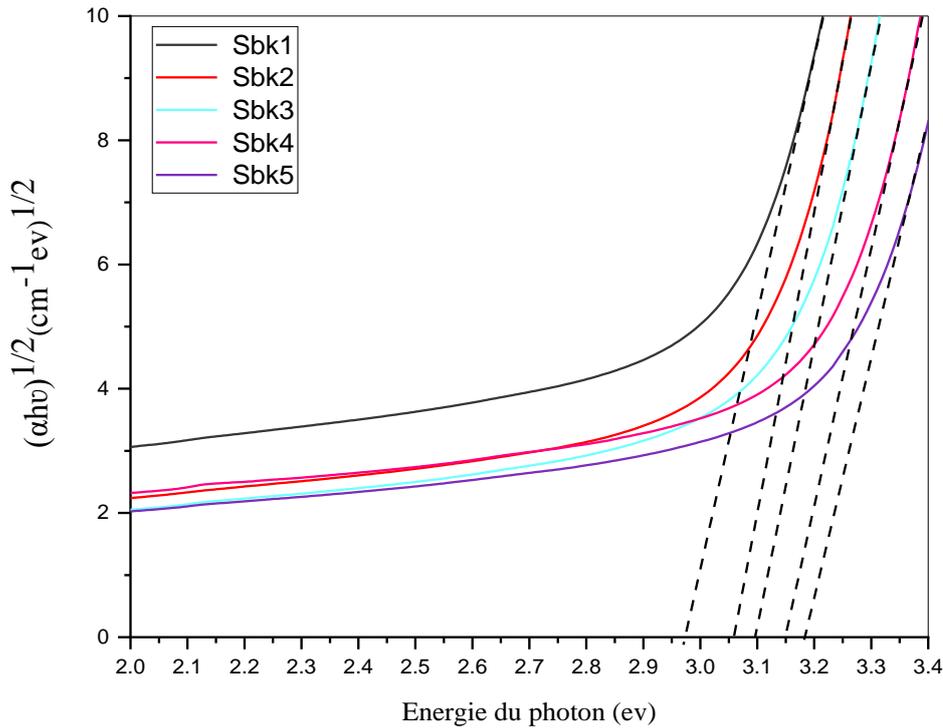


Figure III.5: Spectre de transmission UV-Vis des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .



**Figure III.6:** Courbes  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  pour les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ .  
Donnant accès aux valeurs du gap optique par la méthode de Tauc [8].

Echantillons	$\lambda_g(\text{nm})$	$E_g(\text{ev})$
<b>Sbk1</b>	420	2,95486
<b>Sbk2</b>	405	3,06117
<b>Sbk3</b>	401	3,09398
<b>Sbk4</b>	393	3,15386
<b>Sbk5</b>	390	3,17601

**Tableau III.4:** Les valeurs du bord d'absorption et l'énergie du gap optique pour différents échantillons Sbk.

Les spectres UV-Visible peuvent être utilisés pour évaluer la bande interdite optique  $E_{\text{optique}}$  des matériaux où  $T\%$  peut être directement déterminé à partir des spectres de transmission et à mesure que la concentration de  $\text{B}_2\text{O}_3$  augmente, le bord d'absorption diminue  $\lambda_g$  car  $\text{B}_2\text{O}_3$  est transparent (Figure III.5).

La Figure (III.6) représente le tracé de  $T_{auc} [(\alpha h\nu)^{1/2} \text{ vs } h\nu]$  pour différents échantillons Sbk. Les énergies de bande interdite optique peuvent être déterminées à partir du tracé de  $T_{auc}$  en extrapolant la partie linéaire de la courbe à intersecté l'axe de l'énergie des photons à absorption nulle. L'intersection de la pente de la partie linéaire du tracé  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  donne les valeurs de l' $E_{optique}$  (en eV). On observe que la valeur  $E_{optique}$  augmente de 2,95 eV à 3,17 eV avec l'augmentation de la concentration  $B_2O_3$  peut être interprété en termes de changements structuraux dans le système de verre (Tableau III.4) [9].

### III.5.2 Spectroscopie infrarouge :

Des bandes d'absorption peuvent être présentes dans la fenêtre de transmission des verres. Elles 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. Les principales bandes d'absorption rencontrées dans les fenêtres des verres d'oxyde sont dues à l'eau ( $H_2O$ ), aux liaisons Si-O ou encore à la présence de carbone [10].

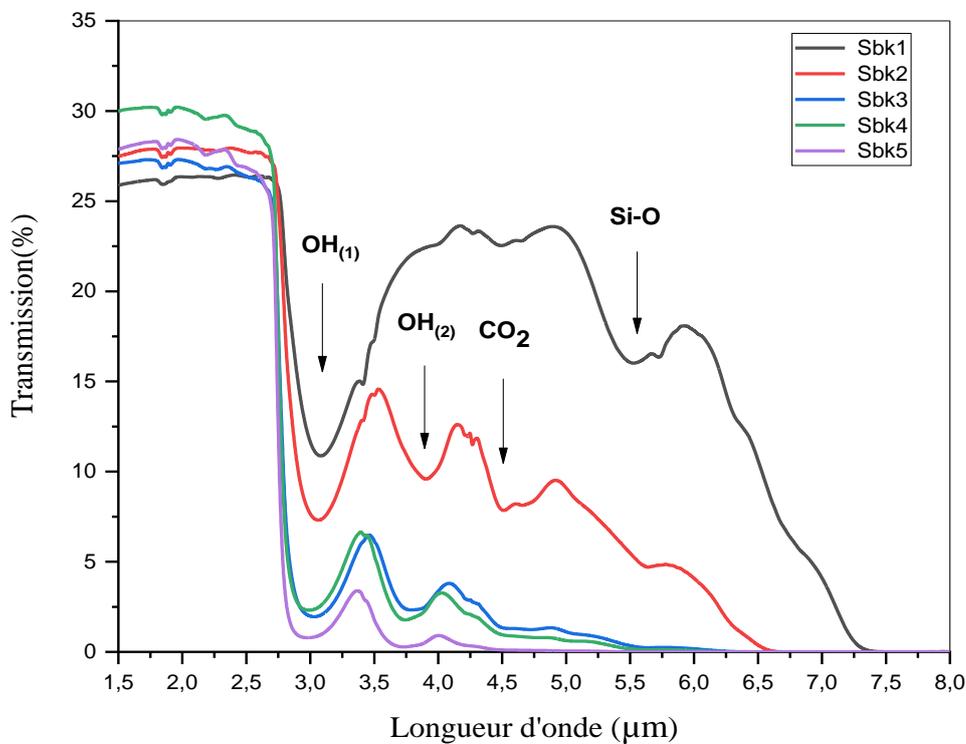


Figure III.7: Spectre de transmission infrarouge pour les verres  $Sb_2O_3 - B_2O_3 - K_2O$ .

Nous avons mesuré les spectres de transmission infrarouge de Sbk dans le domaine 1.5-8( $\mu\text{m}$ ), mais la gamme dans laquelle les impuretés apparaissent est de 2,5 à 6 ( $\mu\text{m}$ ) (figure III.7). Dans les verres, la vibration d'élongation fondamentale des groupements hydroxyles OH se situe aux alentours de (2,7 à 4  $\mu\text{m}$ ).

L'étude de nos spectres révélée la présence d'une bande d'absorption très intense centrée sur  $3260\text{ cm}^{-1}$  (3 $\mu\text{m}$ ) et l'aperçu le domaine  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  (3,33-2,77  $\mu\text{m}$ ) et une bande plus faible située à  $\sim 3.9\text{ }\mu\text{m}$ . La première correspond aux vibrations des groupements hydroxyles OH présente dans les verres Sbk où Leur présence se résume pour une part de l'humidité contenue dans les produits de départ et d'autre part à la contamination atmosphérique au cours de la synthèse. Cette bande parasite peut être fortement réduite par la mise en œuvre de procédures de synthèse adaptée [11].

La perturbation de la transmission à 4,5 $\mu\text{m}$  est due au  $\text{CO}_2$  présent dans la cellule de mesure. L'autre bande présente à 5,5  $\mu\text{m}$  est due aux vibrations Si-O, car la synthèse de ces verres a été réalisée dans un creuset en silice qui a contaminé le bain fondu. Il n'y a pas une grande différence entre ces verres [10].

Le coefficient d'absorption de la bande vibrationnelle de groupe OH ( $\alpha_{\text{OH}}$ ) est au alentour de  $\sim 2.75 - 3.25\mu\text{m}$ , reflétant la teneur des groupes OH dans les matériaux [12]:

$$\alpha_{\text{OH}} = \log(T_0/T_D) / d \quad (\text{III.4})$$

Où  $T_0$  est la valeur de la transmission la plus élevée à  $\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $T_D$  est la transmission de verre à  $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ , 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. Dans notre cas, nous utilisons l'équation suivante [12,13]:

$$\text{La teneur OH (en ppm)} = 30 \times \alpha_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{III.5})$$

Dans le cas présent, on voit que la teneur en OH augmente avec l'augmentation de la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans les verres [9].

Echantillons	T <sub>0</sub> (%)	T <sub>D(1)</sub> (%)	T <sub>D(2)</sub> (%)	d (cm)	$\alpha_{OH(1)}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha_{OH(2)}$ (cm <sup>-1</sup> )	La teneur OH <sub>(1)</sub> (en ppm)	La teneur OH <sub>(2)</sub> (en ppm)
Sbk1	26,2	11.65	22.42	0,167	2,107	0,405	63,229	12,155
Sbk2	27,89	7.66	9.59	0,162	3,464	2,861	103,929	85,857
Sbk3	27,3	1.98	2.51	0,19	5,997	5,455	179,920	163,656
Sbk4	30,21	2,32	2.32	0,185	6,025	6,025	180,756	180,756
Sbk5	28,31	0,79	0.52	0,177	8,781	9,807	263,442	294,226

**Tableau III.5:** Les valeurs du coefficient d'absorption de bandes OH différents échantillons Sbk.

Pour estimer la teneur en OH de verres à oxyde de métaux lourds. Dans le cas présent, on voit que la teneur en OH augmente avec l'augmentation de la teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les verres [9].

## Bibliographie

- [1] B.Abelkhdher, L. messaoud, CSC, Annaba 09-11-2014.
- [2] Guenfoud Djouhina, mémoire de master Science de la matière Physique(2018).
- [3] A.M. Zoufakar, A.M. Abdel-Ghany, T.Z. Abou-Elnasr, A.G. Mostafa, S.M. Salem, H.H. El-Bahnaswy, Applied Radiation and Isotopes (2017).
- [4] O. Ravi, C. Madhukar Reddy, B. Sudhakar Reddy, B. Deva Prasad Raju, Optics Communications 312 (2014) 263-268.
- [5] J. Tauc, J. Optical Properties of Solids, Edited by F. Abeles, North-Holland, (1969), 277.
- [6] N. F. Mott, E. A. Davies, Electronic Process in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, (1979).
- [7] D. Holland, M. R. Sahar, M. M. Ahmed, Mater. Sci. Forum 67, (1991), 257-262.
- [8] J. Tauc, J. Optical Properties of Solids, Edited by F. Abeles, North-Holland, (1969) 277.
- [9] T. Som, B. Karmakar / Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 987–999.
- [10] M. Baazouzi , Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2014) .
- [11] M. Baazouzi, M.T. Soltani, M. Hamzaoui, M. Poulain, J. Troles, J of Optical Materials 36, (2013), 500-504.
- [12] H. Ebendorff-Heidepriem, W. Seeber, D. Ehrt, J. Non-Cryst. Solids 163, (1993), 74-80.
- [13] H. Toratani, H.E. Meissner, T. Izumitani and S.E. Stokowski, J, Non-Cryst. Solids, Vol. 95-96, (1987), 701-708.

# **Chapitre IV**

**Étude spectroscopiques des  
ions terres rares dopé les  
verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ .**



### **IV.3. Configuration électronique 4f :**

La configuration électronique des éléments terres rares (TR) (lanthanides) est caractérisée par  $[Xe]4f^n6s^2$ , où n varie de 1 à 14[4].

Comme on peut le voir sur le tableau (IV.1), les ions terres rares correspondent au remplissage progressif de la couche interne 4f après que les couches les plus externes 5s, 5p et 5d aient déjà été remplies. 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, ne différant pas par leurs couches externes, ont des propriétés chimiques analogues car ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique.

Cette propriété qui est un inconvénient pour la séparation des terres rares par voie chimique, devient un avantage pour le dopage. En effet, les terres rares peuvent se remplacer facilement l'une par l'autre dans une composition chimique donnée. Leurs propriétés optiques, étant liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche 4f protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, ont un comportement plus proche de celui des atomes dans les gaz que de celui des atomes ordinaires dans un cristal [5]. Ainsi, dans un verre ou un cristal, les ions terres rares sont peu perturbés par le milieu qui les entoure et ont un comportement voisin de l'ion à l'état libre. L'ion, bien que peu perturbé, subit toutefois par l'intermédiaire de son champ électrostatique l'influence de son environnement proche. Pour des raisons historiques, ce champ est couramment appelé champ cristallin [6].

Couche		K			L			M			N				O				P		
Configuration		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d			
Numéro atomique Z	Élément																				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	<b>1</b>		2		2			
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>2</b>	2	6			2		2			
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>3</b>	2	6			2		2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>4</b>	2	6			2		2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>5</b>	2	6			2		2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>6</b>	2	6			2		2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>7</b>	2	6			2		2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>8</b>	2	6			2		2			
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>9</b>	2	6			2		2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>10</b>	2	6			2		2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>11</b>	2	6			2		2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>12</b>	2	6			2		2			
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>13</b>	2	6			2		2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	<b>14</b>	2	6			2		2			

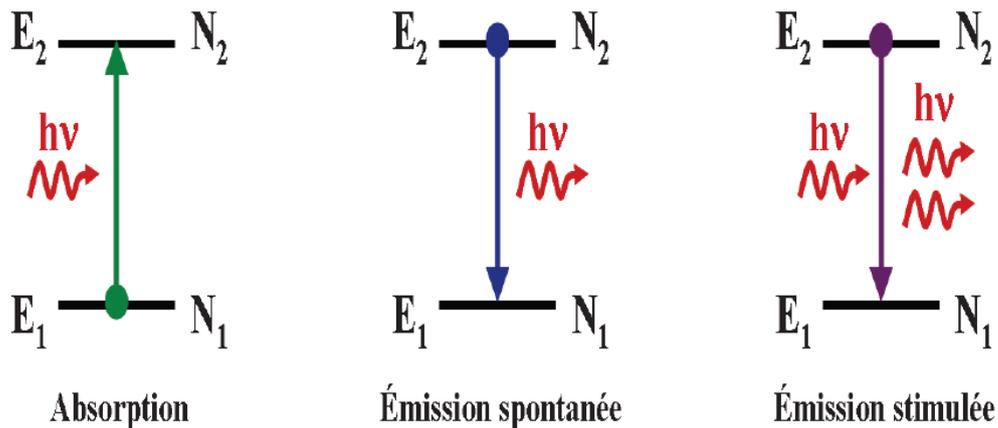
Les chiffres, **en gras**, montrent d'où sont pris les trois électrons participant à la liaison de l'ion lorsqu'il est trivalent. Par exemple, Nd<sup>3+</sup> perdant par rapport à l'atome neutre deux électrons 6s et un électron 4f, a une configuration 4f<sup>3</sup>.

**Tableau IV.1 :** Nombre d'électrons sur chacune des configurations électroniques [5].

## IV.4. Transitions électroniques :

### IV.4.1. Transitions radiatives :

Les trois types de transitions radiatives existants sont représentés sur la Figure(IV.2): deux de ces processus sont induits par un photon incident d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$  (absorption et émission stimulée) alors que le troisième a lieu indépendamment du flux lumineux incident (émission spontanée). L'émission spontanée donne naissance à un photon dont la direction de propagation, la phase et la polarisation sont aléatoires alors que dans le cas de l'émission stimulée, le photon émis est en tous points identique au photon incident (direction de propagation, phase et polarisation). Cette amplification de photons est utilisée dans l'effet laser [2].



**Figure IV.2 :** Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie.

( $N_1$  et  $N_2$  représentent les populations respectives des niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ ).

#### IV.4.1.1. Absorption :

Lorsqu'une onde électromagnétique composée de photons d'énergie  $E = hv$  pénètre dans un matériau contenant des ions TR, l'absorption des photons se traduit par le passage de l'ion TR de son niveau fondamental à un niveau excité. La différence d'énergie  $\Delta E$  entre les deux niveaux correspond à l'énergie des photons de l'onde électromagnétique. A partir du niveau excité, il peut y avoir absorption d'un second photon vers un niveau d'énergie supérieur (ESA). Ce processus provoque une diminution du rendement quantique pour ce niveau excité [7].

#### IV.4.1.2 Emission:

##### a) Emission spontanée :

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, les ions de terre rare reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière ; c'est le phénomène d'émission spontanée.

##### b) Emission stimulée :

Le passage d'un électron sur un niveau inférieur par émission stimulée est provoqué par l'arrivée d'un photon de même énergie que celle susceptible d'être libérée par l'atome excité. Pour obtenir l'émission stimulée d'atomes, la population  $N_2$  du niveau d'énergie  $E_2$  doit être supérieure à celle du niveau fondamental  $N_1$ . Ceci est obtenu en peuplant le niveau supérieur

par une excitation extérieure, appelée pompage, conduisant à un phénomène d'inversion de population ; l'équilibre thermique se trouve détruit [2].

#### IV.5. Diagramme d'énergie :

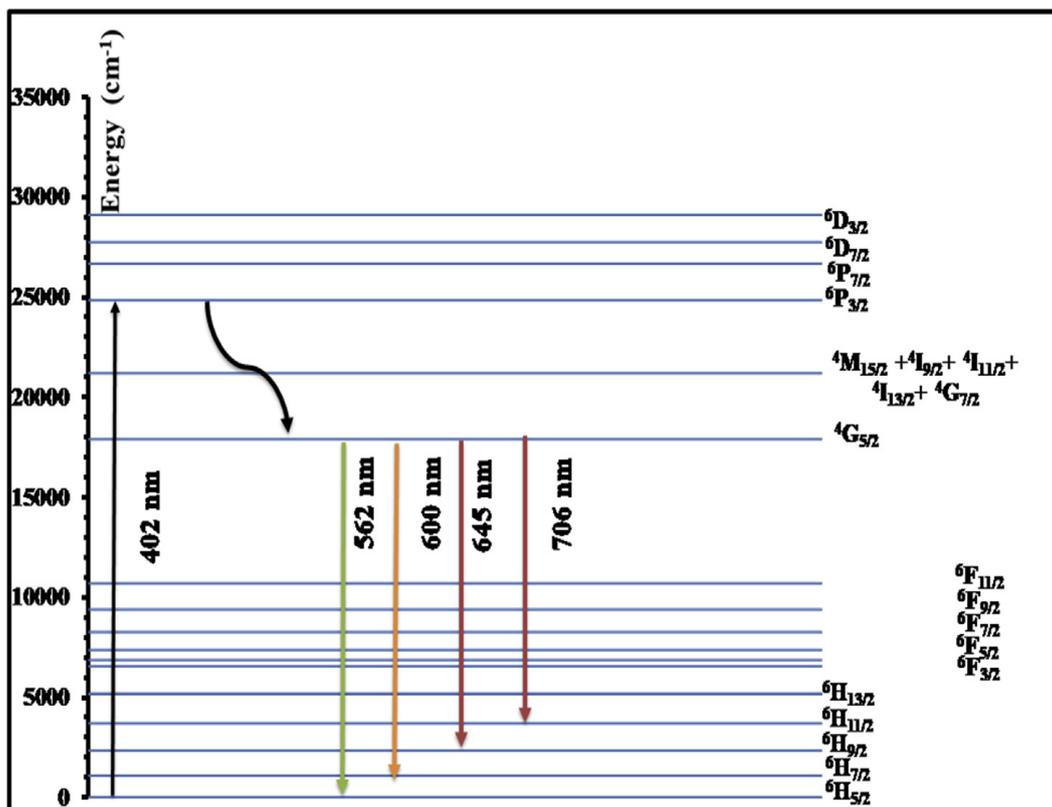


Figure IV.3 : Diagramme partiel de niveau d'énergie de Sm<sup>3+</sup> [8].

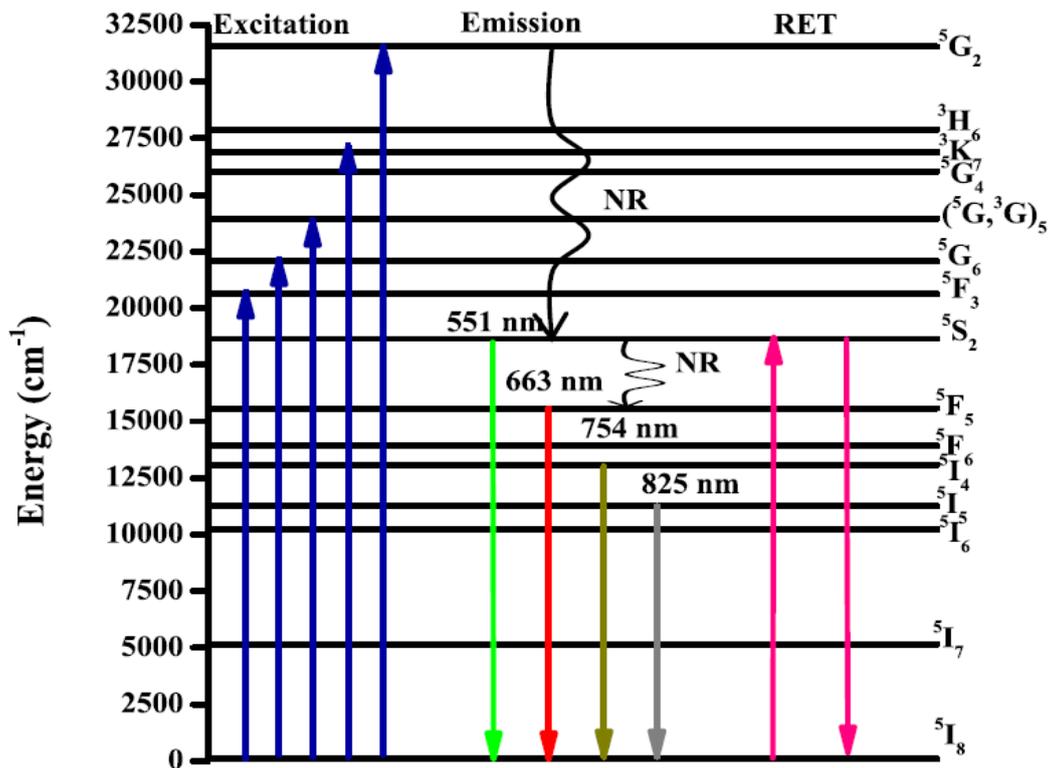
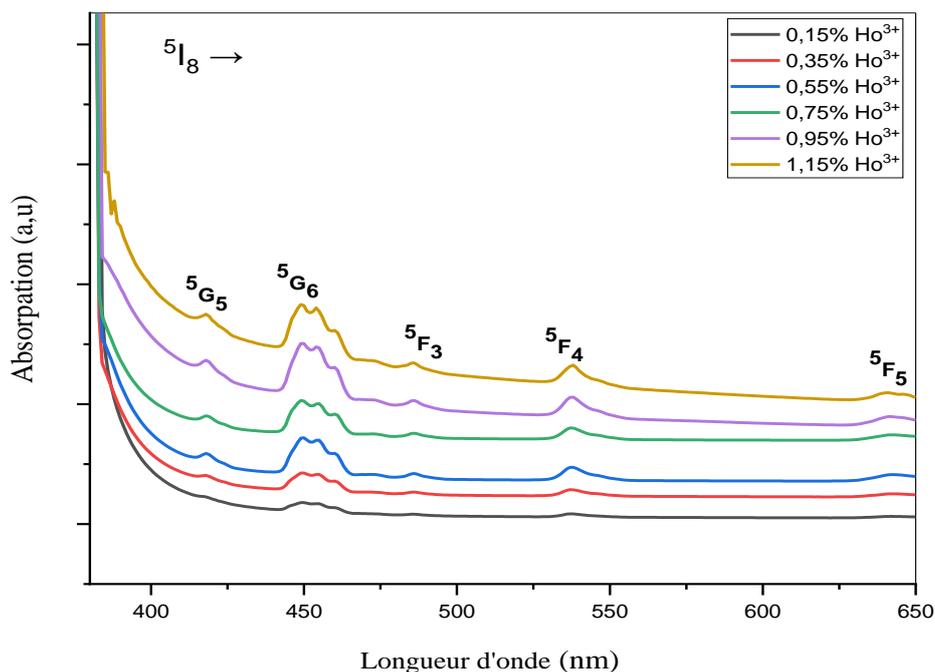


Figure IV.4 : Diagramme partiel de niveau d'énergie de Ho<sup>3+</sup> [9].

#### IV.6. Spectroscopie d'absorption du Ho<sup>3+</sup> :

La figure (IV.5) montre les spectres d'absorption des ions Ho<sup>3+</sup> dopés Sbk verres enregistrés dans la gamme 400-650 nm; il se compose de cinq bandes d'absorption observées à ~418 nm, ~448 nm, ~485 nm, ~537 nm, ~642 nm, correspondant aux transitions de l'état fondamental <sup>5</sup>I<sub>8</sub> à (<sup>5</sup>G<sub>5</sub>, <sup>5</sup>G<sub>6</sub>, <sup>5</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub>) états excités de Ho<sup>3+</sup> ions respectivement. De la figure (IV.5), il est évident que, les positions de bande des pics d'absorption ne changent pas alors que les intensités sont augmentant approximativement linéairement avec l'augmentation de la concentration en ions Ho<sup>3+</sup>. Cela est dû à la présence de l'effet de blindage des électrons sur les électrons 4f des ions TR. Parmi toutes les transitions d'absorption, La transition <sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>G<sub>6</sub> à environ 22 271 cm<sup>-1</sup> (499.01nm) est qualifiée d'hypersensible transition. Cette transition obéit aux règles de sélection |S|= 0, |L|≤ 2 et |J|≤ 2 et il est très sensible au milieu environnant des ions Ho<sup>3+</sup> [10]. Les spectres d'absorption se composent à la fois de fortes et des bandes faibles. Les transitions de <sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>G<sub>6</sub>, <sup>5</sup>F<sub>4</sub> et <sup>5</sup>F<sub>5</sub> sont fortes et pointus en raison des interactions dipolaires électriques, tandis que le reste sont des transitions faibles indiquant l'absence de dipôle magnétique. Lorsque les ions TR<sup>3+</sup> sont dopés dans les matrices de verre, un changement dans leurs positions de niveau d'énergie peut être observé en raison du chevauchement des orbitales électroniques 4f de l'TR [11].

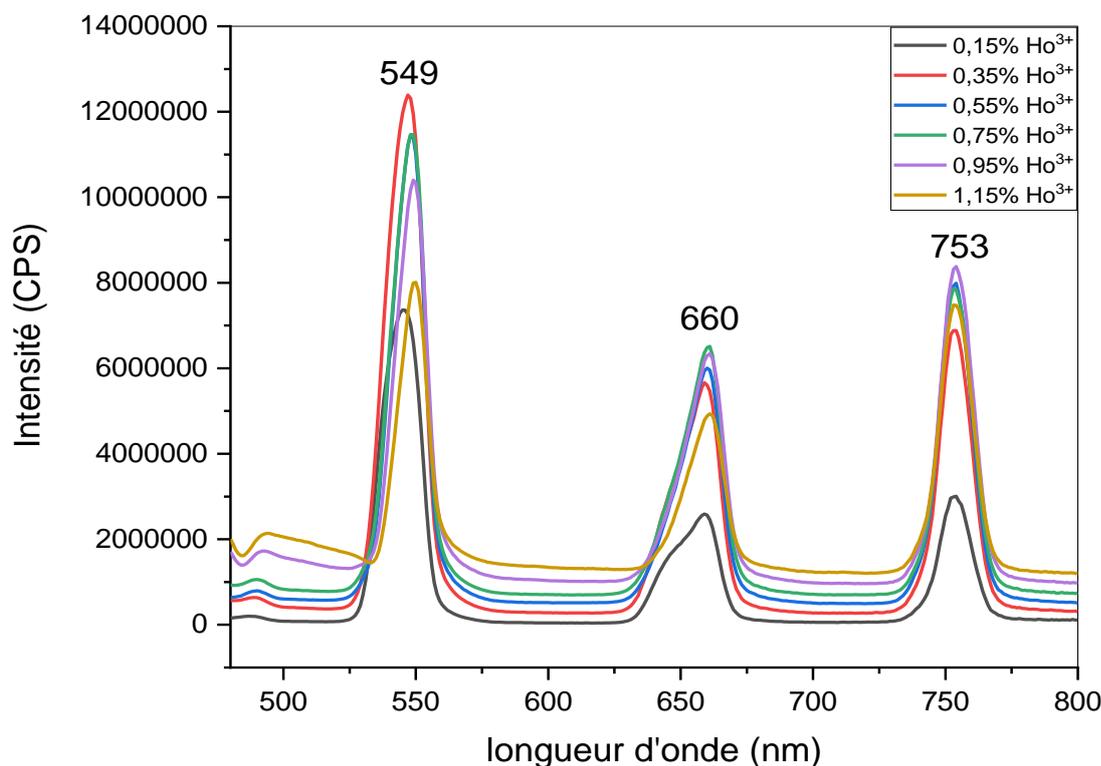


**Figure IV.5 :** Spectres d'absorption des ions Ho<sup>3+</sup> dans le verre



#### IV.7 .Spectroscopie d'émission de Ho<sup>+3</sup> :

La Figure (IV.6) présentes le spectre d'émission du verre dopé (0.15, 0.35, 0.55, 0.75, 0.95, 1.15)% Ho<sup>3+</sup> avec une longueur d'onde d'excitation de 452nm. Les spectres d'émission montrent trois bandes d'émission situées à 551 nm (vert), 663 nm (rouge), 754 nm correspondant respectivement aux transitions  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ . Parmi les trois bandes d'émission, celle observée dans la région verte (551 nm) est relativement plus intense que celle observée dans la région rouge (663 nm) et une bande observée à 754 nm. La variation d'intensité entre les transitions  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (vert) et  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  (rouge) des ions Ho<sup>+3</sup> est due à l'effet des énergies des phonons dans les verres d'oxyde. Il est bien connu que, dans l'holmium, il existe plusieurs états métastables entre ses niveaux d'énergie  $^5\text{F}_5$ ,  $^5\text{I}_4$ ,  $^5\text{I}_5$  et  $^5\text{I}_8$  avec moins d'écart énergétique entre eux et conduit à un effet de relaxation croisée. Cela conduit à une énergie de phonon élevée. Cette énergie de phonon minimisera l'intensité de la lumière émise. Ainsi, la lumière rouge émise a une transition faible par rapport à l'émission verte [12].



**Figure IV.6 :** Spectre d'émission obtenu entre 480 et 800 nm par excitation à 452 nm dans le verre 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O dopé Ho<sup>3+</sup>.

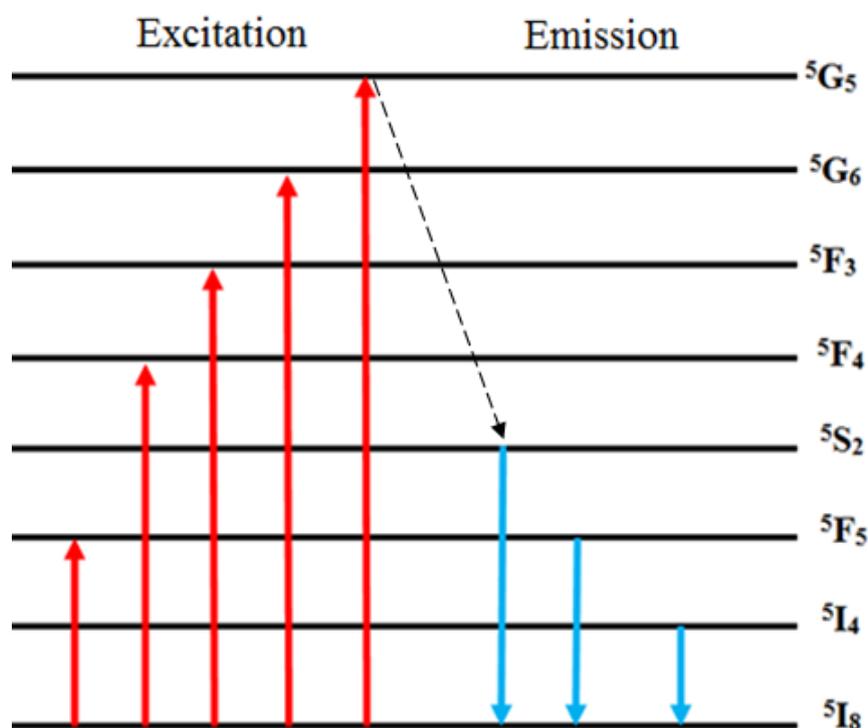
Parmi tous les ions terre rares, l'ion Holmium (Ho<sup>+3</sup>) est bien connu en raison de ses multiples niveaux métastables, qui peuvent présenter de multiples émissions laser à différentes longueurs d'onde allant du visible (550, 660 et 750 nm) à l'infrarouge (1200 et 2000 nm) [13,14]. Les ions Ho<sup>+3</sup> ont un niveau <sup>5</sup>I<sub>7</sub> à durée de vie relativement longue, ce qui accumule une bonne inversion de population [15]. En particulier, l'émission Ho<sup>+3</sup> autour de 2 m (<sup>5</sup>I<sub>7</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>) tombe dans la zone de sécurité oculaire et a d'énormes applications en médecine en tant que lasers sans danger pour les yeux.

De plus, cette émission NIR a également des applications dans les prévisions météorologiques, la télédétection, la détection militaire et la pollution atmosphérique [16,17]. De plus, les ions Ho<sup>+3</sup> sont des centres luminescents idéaux pour amplifier le signal de bande ~ 1,2 m en raison de la transition <sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> pour obtenir une section efficace d'émission stimulée élevée [18]. Par rapport aux autres ions terre rare, les ions Ho<sup>+3</sup> possèdent une durée de vie radiative plus longue, une longueur d'onde laser à fonctionnement étendu, une plus grande section efficace d'émission et large bande d'émission [14]. En plus de cela, la

population thermique des niveaux d'énergie des lasers Holmium est plus efficace que Tm<sup>+3</sup> et Er<sup>+3</sup>.

Par conséquent, il a été perçu que les lasers dopés Ho<sup>+3</sup> comprenant une section efficace d'émission stimulée plus élevée sont plus adaptables à l'extraction d'énergie de l'oscillateur Q-switch et de l'amplificateur pulsé [19]. Par contre les verres dopés aux ions Ho<sup>+3</sup> émettent du vert (<sup>5</sup>S<sub>2</sub>+ <sup>5</sup>F<sub>4</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>, à ~545 nm) et les longueurs d'onde rouges (<sup>5</sup>F<sub>5</sub>→<sup>5</sup>I<sub>8</sub>, à ~663 nm) dans la région visible qui ont d'énormes applications dans les systèmes de stockage de données optiques, les diagnostics médicaux, les systèmes de communication atmosphérique et les lasers [20]. Par conséquent, les verres dopés aux ions Ho<sup>+3</sup> sont les candidats les plus importants pour les régions visible et infrarouge moyen et sont utiles pour le développement de lasers à solide dans les régions visible et infrarouge moyen.

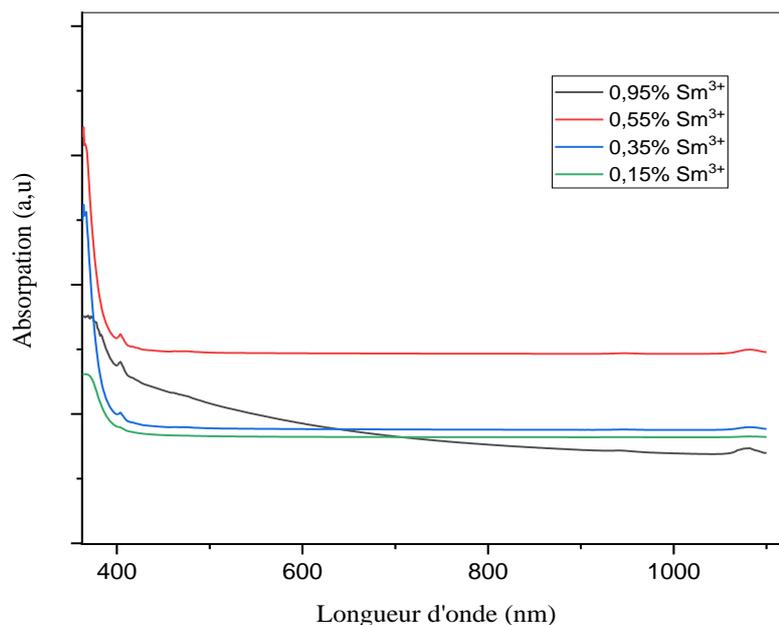
Le schéma des niveaux d'énergie pour l'excitation observée et les transitions d'émission des ions Ho<sup>+3</sup> sont présentés dans la Figure (IV.7):



**Figure IV.7:** Position des niveaux d'énergie de l'ion Ho<sup>3+</sup> dans le verre 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O.

### IV.8. Spectroscopie d'absorption du Sm<sup>3+</sup> :

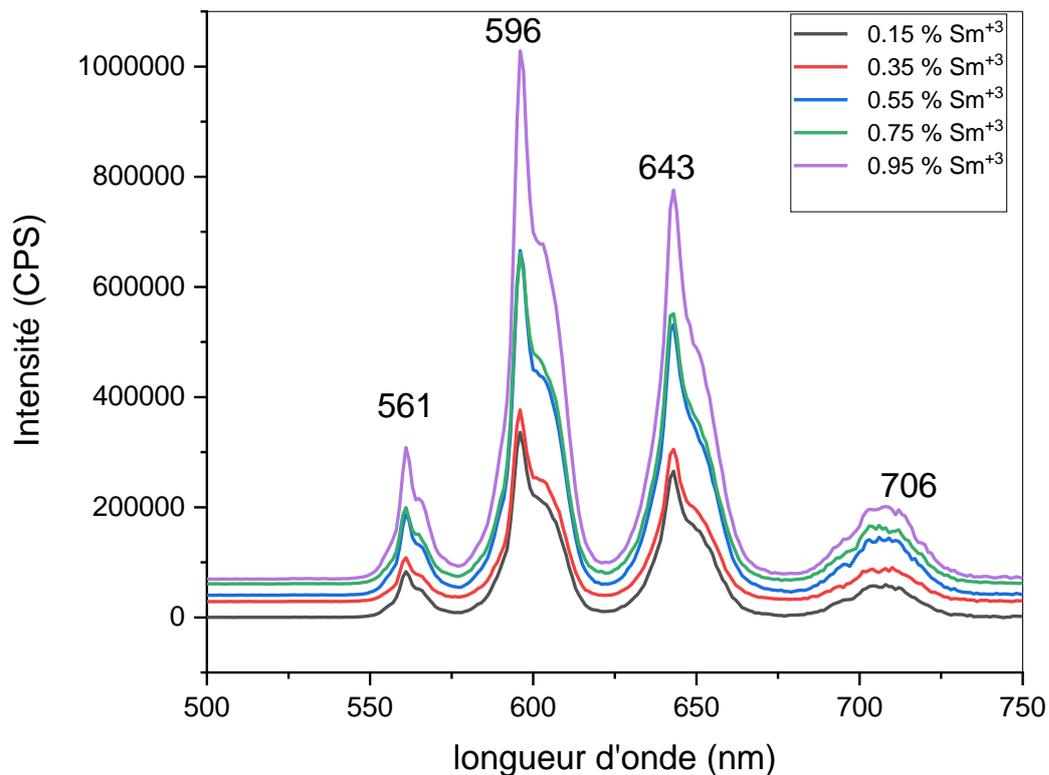
La figure (IV. 8) montre les spectres d'absorption des verres Sbk saturés en ions Sm<sup>3+</sup> où il y a deux bandes d'absorption, la première à ~ 402nm, correspondant à la transition de l'état fondamental <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> à <sup>6</sup>P<sub>3/2</sub> [21]. Et le second à ~ 1084 nm, correspondant à la transition de l'état fondamental <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> à <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub> [22].



**Figure IV.8 :** Spectres d'absorption des ions Sm<sup>3+</sup> dans le verre  
60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O.

### IV.9 .Spectroscopie d'émission de Sm<sup>+3</sup> :

La Figure (IV.9) représente le spectre d'émission du verre dopé à (0.15, 0.35 ,0.55, 0.75, 0.95) % Sm<sup>3+</sup>. Lorsque le niveau <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>→ <sup>6</sup>P<sub>3/2</sub> (402nm) de Sm<sup>3+</sup> est excité, la population initiale finit par atteindre le niveau <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>. Entre le niveau <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> et <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>, il y a plusieurs niveaux avec des différences d'énergies plus petites, qui, par leur efficacité de relaxation non radiative, favorisent la population du niveau <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>. Cet état est séparé du suivant <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub> d'environ 7000 cm<sup>-1</sup>, ce qui rend la relaxation multiphonon négligeable. Ainsi, il pourrait être précisé que les transitions radiatives et de relaxation par le transfert d'énergie non radiatives sont les deux principaux processus qui pourraient finalement dépeupler l'état <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>.

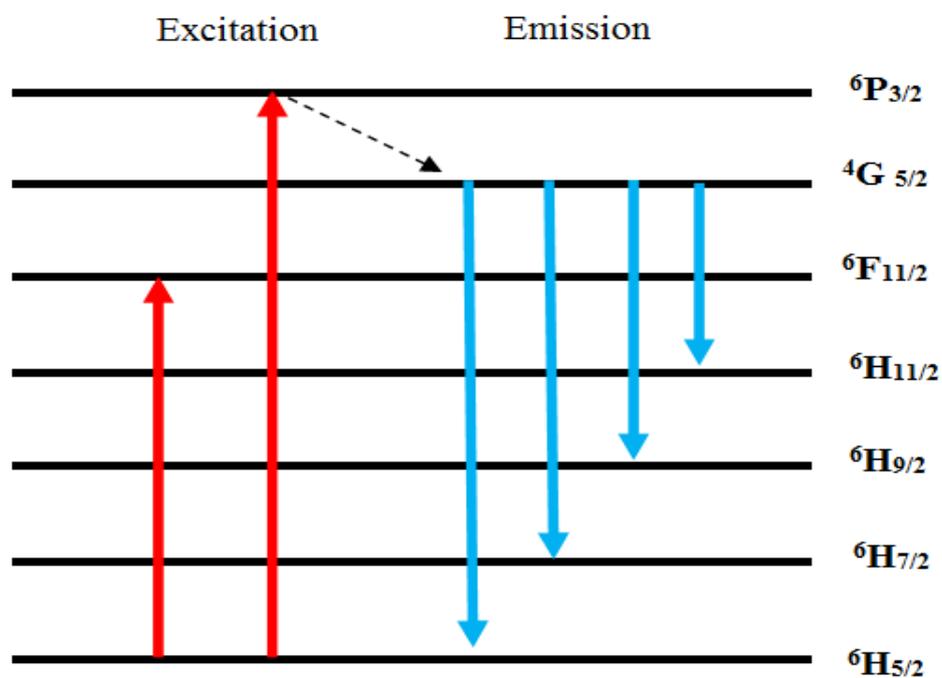


**Figure IV.9 :** Spectre d'émission obtenu entre 500 et 750 nm par excitation à 402 nm dans le verre 60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O dopé Sm<sup>3+</sup>.

Les spectres d'émission ont mis en évidence quatre transitions d'émission, qui sont assignées à  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  (563nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  (599 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  (645 nm),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  (706 nm) (figure 14). Parmi ces quatre bandes d'émission, la transition  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  (599 nm) qui se traduit par une forte émission orange. Le Sm<sup>3+</sup> a montré aussi des émissions de couleur orange vif-rougeâtre par exposition à une source UV. La transition  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  avec  $\Delta J = \pm 1$  est un dipôle magnétique (MD) mais il est également dominé par un dipôle électrique (ED), l'autre transition  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  est purement dipolaire électrique [21].

Parmi les ions terres rares trivalents avec une configuration électronique  $4f^5$ , les ions Sm<sup>3+</sup> présentent une forte luminescence rouge-orange dans la région visible qui est utile dans le stockage optique haute densité, la communication sous-marine, les écrans couleur et les lasers à solide visible et leurs intensités d'émission dépendent fortement de la concentration en ions Sm<sup>3+</sup> et la composition du verre [23].

Le schéma des niveaux d'énergie pour l'excitation observée et les transitions d'émission des ions Sm<sup>3+</sup> sont présentés dans la Figure (IV.10):



**Figure IV.10** : Position des niveaux d'énergie de l'ion Sm<sup>3+</sup> dans le verre  
60Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O.

## Bibliographie

- [1] O. Bentouila , Thèse doctorat de l'université kasdi merbah-ouargla,(2016) .
- [2] M. Hamzaoui , Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2013) .
- [3] Hélène Tregouët, Thèse doctorat, Université Pierre et marie curie, 2015.
- [4] K. Ouannes, Thèse doctorat de l'université de Biskra, (2015) .
- [5] PEYROT, D.A., 2006, thèse de l'universite de Laval, Québec.
- [6] Bethe, H., Ann. Phys.(Leipzig), 1929. 3: p. 133.
- [7] Mougel, F., 1999, thèse de Doctorat de l'universite de Pierre et Marie Curie Paris VI.
- [8] R. Turki 1340 et al. / Journal of Alloys and Compounds 806 (2019) 1339e1347.
- [9] P. Rekha Rani, M. Venkateswarlu, K. Swapna, Sk Mahamuda, M.V.V.K.Srinivas Prasad, A. S. Rao, Solid State Sciences 102 (2020) 106175.
- [10] R.D. Peacock, The intensities of lanthanide f-f transitions, Struct. Bond 22 (1975) 83–122.
- [11] Rupesh A. Talewar, Sk Mahamuda, K. Swapna, M. Venkateswarlu, A.S. Rao, Spectroscopic studies of Sm<sup>3+</sup> ions doped alkaline-earth chloro borate glasses for visible photonic applications, Mater. Res. Bull. 105 (2018) 45–54.
- [12] S.J. Ikhmayies, R.N. Ahmad-Bitar, A study of the optical band gap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS: in thin films, J. Mater. Res. Technol. 2 (2013) 221–227.
- [13] P. Rekha Rani, M. Venkateswarlu, Sk Mahamuda, K. Swapna, Nisha Deopa, A. S. Rao, Spectroscopic studies of Dy<sup>+3</sup> ions doped barium lead alumino flour borate glasses, J. Alloys Compd. 787 (2019) 503–518.
- [14] Wenqian Cao, Feifei Huang, Tao Wang, Renguang Ye, Ruoshan Lei, Ying Tian, Junjie Zhang, Shiqing Xu 2, 0 mm emission of Ho<sup>+3</sup> doped germano silicate glass sensitized by non-rare-earth ion Bi: a new choice for 2.0 mm laser, Opt. Mater. 75 (2018) 695–698.
- [15] M. Kochanowicz, J. Zmojda, P. Miluski, A. Baranowska, M. Leich, A. Schwuchow, M. Jęager, M. Kuwik, J. Pisarska, W.A. Pisarski, D. Dorosz, Tm<sup>+3</sup>/Ho<sup>+3</sup> co-doped germanate glass and double-clad optical fiber for broadband emission and lasing above 2 μm, Opt. Mater. Express 9 (2019) 1450–1458.
- [16] Gongxun Bai, Yanyan Guo, Ying Tian, Lili Hua, Junjie Zhang, Light emission at 2 μm from Ho-Tm-Yb doped silicate glasses, Opt. Mater. 33 (2011) 1316–1319.

- [17] K. Suresh, C.K. Jayasankar, Conversion of blue-green photon into NIR photons in Ho<sup>+3</sup>/Yb<sup>+3</sup> co-doped zinc tellurite glasses, *J. Alloys Compd.* 788 (2019) 1048–1055.
- [18] Zhiyong Zhao, Chao Liu, Mengling Xia, Qiaoyun Yin, Xiujian Zhao, Jianjun Han, Intense ~1.2 μm emission from Ho<sup>+3</sup>/Yb<sup>+3</sup> ions co-doped oxy-fluoride glass-ceramics containing BaF<sub>2</sub> nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 701 (2017) 392–398.
- [19] Karsten Scholle, Samir Lamrini, Philipp Koopmann, Fuhrberg Peter, 2 μm Laser Sources and Their Possible Applications, INTECH Open Access Publisher, 2010, p. 9537619826.
- [20] D. Rajesh, M. Dhamodhara Naidu, Y.C. Ratnakaram, A. Balakrishna, Ho<sup>+3</sup>-doped strontium aluminium bismuth borate glasses for green light emission, *Luminescence* 29 (2014) 854–860.
- [21] May P.S., D.H.M., F.S. Richardson, R.C. Carter, C.E. Miller, R.A. Palmer, *J. Lumin.*, 1992. 51: p. 249.
- [22] H. Largot, " Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm<sup>+3</sup> et co-dopés sm<sup>+3</sup>/AgNPs", these de doctorat en physique, l'université de Kasdi Merbah–OUARGLA, (2020).
- [23] Saman Q. Mawlud, Mudhafar M. Ameen, Md. Rahim Sahar, Zahra Ashur Said Mahraz, Kasim F. Ahmed, *Opt. Mater.* 69 (2017) 318–327

**Conclusion  
générale.**

### Conclusion générale.

Ce mémoire a été consacré à l'étude de verre à base d'oxyde d'antimoine dans le système ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ . Ces verres ont été synthétisés au laboratoire de recherche de l'Université de Biskra où nous avons élaboré des échantillons dans la ligne qui contient 20% mole de  $\text{K}_2\text{O}$  tout en variant les taux de l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de bore.

Les résultats obtenus de ce travail peuvent se résumer comme suit :

- La détermination systématique des températures caractéristiques telles que : la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température du début de cristallisation  $T_x$  par calorimétrie différentielle témoigne à la fois de l'état vitreux des échantillons et leur stabilité thermique manifestée par le calcul du taux ( $\Delta T = T_x - T_g > 100^\circ\text{C}$ ). En augmentant la concentration de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  mol%, on constate que le changement de  $t_g$  est presque constant, ce qui indique que le verre est dans un état stable.

- Les variations de la densité et du volume molaire (expérimental et théorique) sont linéaires suivant la concentration en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Les valeurs de la densité et du volume molaire diminuent avec l'augmentation en oxyde de borate.

- L'étude des propriétés optiques a révélé que ces verres ont une transmission maximale d'environ 70% ,On constate dans UV-visible que plus la concentration en bore est élevée, on remarque que la courbe se décale vers la gauche et le champ se rapproche de la transparence, c'est-à-dire que plus le pourcentage de bore est élevé, plus la transparence du verre est significativement importante.

- La spectroscopie IR du verre ternaire  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  présente 4 bandes situées autour de  $3\mu\text{m}$  (OH) , $3.9\mu\text{m}$ (OH) , $4.5\mu\text{m}$ ( $\text{CO}_2$ ) ,  $5.5\mu\text{m}$  (Si-O). Le coefficient d'absorption de la bande vibrationnelle de groupe OH ( $\alpha_{\text{OH}}$ ) au alentour de  $\sim 2.75 - 3.25\mu\text{m}$  on voit que le La teneur en OH augmente avec l'augmentation de la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans les verres.

- Des analyses spectroscopiques ont été réalisées sur des structures en verre dopées aux ions de terres rares. L'analyse des spectres d'émission de  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{K}_2\text{O}$  dopés à 0.15 , 0.35 ,0.55 ,0.75 ,0.95 , 1.15% en moles de  $\text{Ho}^{+3}$  montre la présence de trois bandes d'émission centrées 551, 663, 754 nm qui sont attribué aux transitions optiques d'ion  $\text{Ho}^{+3}$  de son état fondamental  $^5\text{I}_8$  aux différents états excités  $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$  respectivement. L'analyse des spectres d'absorption de  $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{K}_2\text{O}$  dopé à 0.15, 0.35 ,0.55 ,0.75 ,0.95, 1.15% en moles de  $\text{Ho}^{+3}$  montre la présence de cinq bandes d'absorption observées à

~418 nm, ~448 nm, ~485 nm, ~537 nm, ~642 nm, correspondant aux transitions de l'état fondamental  $^5I_8$  à ( $^5G_5$ ,  $^5G_6$ ,  $^5F_3$ ,  $^5F_4$ ,  $^5F_5$ ) états excités de  $Ho^{3+}$  ions respectivement.

- L'analyse des spectres d'émission de  $60Sb_2O_3-20B_2O_3-20K_2O$  dopés à 0.15 , 0.35 ,0.55 ,0.75 ,0.95% en moles de  $Sm^{3+}$  montre la présence de quatre bandes d'émission centrées 563, 599, 645, 706 nm qui sont attribué aux transitions optiques d'ion  $Sm^{3+}$  de son état fondamental  $^6H_{5/2}$  à  $^4P_{3/2}$  aux différents états excités  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  respectivement. L'analyse des spectres d'absorption de  $60Sb_2O_3-20B_2O_3-20K_2O$  dopé à 0.15, 0.35 ,0.55 ,0.75 ,0.95% en moles de  $Sm^{3+}$  montre qu'il y a deux bandes d'absorption, la première à ~ 402nm, correspondant à la transition de l'état fondamental,  $^6H_{5/2}$  à  $^6P_{3/2}$ . Et le second à~ 1084 nm, correspondant à la transition de l'état fondamental  $^6H_{5/2}$  à  $^6F_{11/2}$ .

- L'émission  $Ho^{3+}$  est située à environ 2 m ( $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ) dans la zone de sécurité oculaire et a d'énormes applications en médecine et les diagnostics médicaux, tel que les lasers à sécurité oculaire et aussi dans les systèmes de stockage de données optiques, les systèmes de communication aéronautique et lasers. Par conséquent, les verres dopés aux ions  $Ho^{3+}$  sont les candidats les plus importants pour les régions visibles et moyen infrarouge et sont utiles pour développer des lasers à solide dans les régions visible et moyen infrarouge.

- Parmi les ions terres rares trivalents avec une configuration électronique  $4f^5$ , les ions  $Sm^{3+}$  présentent une forte luminescence rouge-orange dans la région visible qui est utile dans le stockage optique haute densité, la communication sous-marine, les écrans couleur et les lasers à solide visible et leurs intensités d'émission dépendent fortement de la concentration en ions  $Sm^{3+}$  et la composition du verre.

## الملخص :

هذه الدراسة هي جزء من بحث عن زجاجيات جديدة مستقرة حيث تم إدخال أيونات العناصر الترابية النادرة ( $Ho^{+3}, Sm^{+3}$ ) كمادة مطعمة ، من أجل استخدامها في الدراسات البصرية . تم تطوير الزجاج في النظام الثلاثي  $Sb_2O_3-B_2O_3-K_2O$  باستخدام عملية صنع الزجاج بالطريقة التقليدية ، وتم تحديد العديد من القياسات الفيزيائية و البصرية لهذا النظام الثلاثي (Sbk): درجة حرارة التحول الزجاجي ، الكثافة ، الحجم المولي ، الأطياف في المجال فوق البنفسجي والأشعة تحت الحمراء وحساب الفجوة البصرية. من أجل دراسة الخصائص البصرية لأيونات الهولميوم و السماريوم ، إستعملنا الزجاج  $60Sb_2O_3-20B_2O_3-20K_2O$  مضاف إليه تركيز مختلف من  $Sm_2O_3$  و  $Ho_2O_3$  و قد قمنا بدراسة إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية المرئية و الانبعاث الضوئي، و هذا من أجل تحديد بعض الخواص الطيفية للزجاج Sbk المطعم ( $Ho^{+3}, Sm^{+3}$ ) الذي لديه عدة استعمالات في المصابيح والليزر.

**الكلمات المفتاحية:** العناصر الترابية النادرة ، الزجاج ، الهولميوم ، السماريوم ، درجة حرارة التحول الزجاجي ، الكثافة ، الحجم المولي، الخواص الضوئية.

## Résumé :

Cette étude s'inscrit dans la recherche de nouveaux verres stables dans lequel des ions de terres rares ( $Ho^{+3}, Sm^{+3}$ ) ont été introduits comme dopants, afin d'être utilisés dans des études optiques. Le verre a été développé dans le système ternaire  $Sb_2O_3-B_2O_3-K_2O$  en utilisant le procédé traditionnel, et plusieurs mesures physiques et optiques de ce système ternaire (Sbk) ont été déterminées : température de transition vitreuse, densité, volume molaire, les spectres dans le domaine UV-Vis et infrarouge, et le calcul du gap optique. Pour l'étude des propriétés optiques des ions holmium et samarium, nous avons utilisé du verre  $60Sb_2O_3-20B_2O_3-20K_2O$  dopés avec différentes concentrations de  $Sm_2O_3$  et  $Ho_2O_3$ , et après ont été étudiés en utilisant l'absorption dans l'UV-Vis, et l'émission pour déterminer certaines propriétés spectroscopiques. Ces verres à de nombreuses utilisations dans les lampes et les lasers.

**Mots clés :** Terres Rares, verres, holmium, samarium, température de transition vitreuse, densité, volume molaire, propriétés optiques.

## Abstract :

This study focuses the search for new stable glasses in which ions of rare earth elements ( $Ho^{+3}, Sm^{+3}$ ) have been introduced as doped materials, in order to be used in optical studies. Glass was developed in the  $Sb_2O_3-B_2O_3-K_2O$  ternary system using the traditional method, and several physical and optical measurements of this ternary system (Sbk) have been determined: glass transition temperature, density, molar volume, spectra in the UV-Vis and infrared domain, and the calcul of optical gap. Luminescence study of holmium and samarium ions, has been carried out on  $60Sb_2O_3-20B_2O_3-20K_2O$  glasses doped with varying concentrations of  $Sm_2O_3$  and  $Ho_2O_3$ , by using absorption spectra in the UV-Vis and emission fluorescence, in order to determine certain spectroscopic properties. These glasses have many uses in lamps and lasers.

**Keywords:** Rare earth, holmium, samarium, glass transition temperature, density, molar volume, optical properties.