



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ KASDI MERBAH – OUARGLA



FACULTE DES MATHÉMATIQUES ET SCIENCES DE LA MATIÈRE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT Ès-Sciences

SPECIALITÉ : PHYSIQUE

OPTION : SCIENCES DES MATÉRIAUX

THÈME

**ÉTUDE DES VERRES DOPÉS PAR DES TERRES RARES
POUR LES APPLICATIONS LASERS ET AMPLIFICATIONS OPTIQUES**

PAR : BENTOUILA OMAR

Soutenue le : 23 /02 / 2016 devant le jury

| | | |
|-------------------------------|--------------------|--|
| <i>Président</i> | BOUKRAA AOmar | <i>Professeur</i> U. K.M. Ouargla |
| <i>Examineur</i> | BOUZID Nour Eddine | <i>Professeur</i> U. Khenchela |
| <i>Examineur</i> | GUEDDA Elhabib | <i>Professeur</i> U. El-Oued |
| <i>Examineur</i> | GUERIANI Rachid | <i>Maître de Conférence</i> U. K.M. Ouargla |
| <i>Invité</i> | BOUTARFAIA Ahmed | <i>Professeur</i> U. K.M. Ouargla |
| <i>Invité</i> | POULAIN Marcel | <i>Professeur</i> U. Rennes 1-France |
| <i>Co- Directeur de thèse</i> | AIADI Kamal Eddine | <i>Professeur</i> U. K.M. Ouargla |
| <i>Directeur de thèse</i> | REHOUMA Ferhat | <i>Professeur</i> U. Eloued |

إلى كل الذين أعانوني،،،

،،، وكلّ الذين أعاقوني ... أيضا !!

Remerciements

Ce travail à été réalisé au Laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides et Sahariennes (LARENZA), Equipe Optoélectronique, Université Kasdi Merbah- Ouargla dans son partie théorique, et au laboratoire de Matériaux photonique de l'université de Rennes 1 -France en termes d'une collaboration interuniversitaires.

Je désire exprimer ma reconnaissance au Mr. FERHAT REHOUMA et Mr. KAMAL EDDINE AIADI qui ont bien voulu encadrer ce travail. Je les remercie pour ses intérêts, ses disponibilités et ses patiences. Aussi pour l'aide précieuse, le travail rigoureux et les remarques toujours pertinentes apportés à ce travail du thèse.

Un grand merci pour Mr. MARCEL POULAIN qui m'avoir accueillie au sein de son équipe Matériaux photonique de l'Université de Rennes 1. Je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements et sa bonne humeur.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr BOUKRAA AOMAR pour avoir accepté de présider le jury de la thèse.

Je remercie également Mr. BOUZID Nour Eddine professeur à l'Université d'Oum Elbouagui, Mr. GUEDDA Elhabib professeur à l'Université d'Eloued, et Mr. GUERIANI Rachid maître de conférence à l'université Kasdi Merbah Ouargla, pour avoir porté un regard critique sur mon travail et accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Merci à Mr Boutarfaia Ahmed, recteur de l'université Kasdi Merbah Ouargla, membre invité de ce jury, pour ses conseils, son aide très remarquable et ses encouragements.

*Je nous oublier pas tous mes amis avec ses encouragements :
ABDELLATIF, KAMEL, TAIB, SALAH, MOUSSA, ABDELKARIME,
MOUNIR...*

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

Merci à Nesrine, pour tout.

Omar Bentouïla

SOMMAIRE

Sommaire

| | |
|---|----|
| Dédicace | i |
| Remerciements | ii |
| Sommaire | iv |
| Liste des figures | ix |
| Liste des tableaux | x |
| | |
| Introduction générale | 01 |
| | |
| Chapitre 1 : Généralités sur les verres : oxydes, halogénés et halogéno-phosphates | |
| 1. Introduction..... | 07 |
| 2. État vitreux | 08 |
| 3. Transition vitreuse- approche thermodynamique | 09 |
| 4. Classification des verres..... | 11 |
| 4. 1. Verres naturels..... | 11 |
| 4.2. Verres synthétiques..... | 11 |
| 4.2.1. Verres d'oxyde..... | 11 |
| 4.2.1.1. Structure des verres d'oxydes..... | 12 |
| 4.2.1.1.a. Critère de GOLDSMITH..... | 12 |
| 4.2.1.1.b. Hypothèse du réseau désordonné par ZACHARIASEN..... | 13 |
| 4.2.1.2.Cas de verre phosphate..... | 15 |
| 4.2.2. Verres Halogéné (le verre halogénure)..... | 18 |
| 5.2.2.1 Verres fluorés..... | 19 |
| 4.2.2.2. Structure des verres halogénés mixtes- Modèle de M. POULAIN..... | 20 |
| 4.2.3. Verres fluorophosphatés..... | 21 |
| 5. Quelques propriétés des verres | 22 |
| 5.1. Propriétés optiques des verres..... | 22 |
| 5.1.1 Indice de réfraction | 22 |
| 5.1.2 Transmission de la lumière..... | 23 |
| 5.2. Propriétés thermiques..... | 25 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 5.2.1. La viscosité..... | 25 |
| 5.2.2. Dilatation thermique..... | 26 |
| Conclusion..... | 27 |
| Bibliographie..... | 28 |

Chapitre 2 : Laser et amplification optique dans les verres dopés terres rares

| | |
|--|----|
| 1. Introduction..... | 29 |
| 2. Spectroscopie des ions de terres rares..... | 30 |
| 2.1. Notation spectroscopiques..... | 31 |
| 2.2. Niveaux d'énergie..... | 31 |
| 2.3. Effet de la matrice..... | 33 |
| 3. Interaction de ions terres rares avec la lumière..... | 34 |
| 3.1. Règles de sélection | 34 |
| 3.2. Transitions électroniques..... | 35 |
| 3.2.1. Mécanismes radiatives | 36 |
| 3.2.1. a) Absorption | 36 |
| 3.2.1. b) Emission spontanée | 37 |
| 3.2.1. c) Emission stimulée | 39 |
| 3.2.2. Désexcitations non-radiatives | 41 |
| 3.2.3. Transfert d'énergie..... | 42 |
| 4. Rendement quantique..... | 44 |
| 5. Détermination de la durée de vie radiative - Théorie de Judd-Ofelt..... | 44 |
| 5.1. Détermination expérimental de la durée de vie de fluorescence..... | 44 |
| 5.2. Détermination de la durée de vis radiative..... | 45 |
| 5.2.1. Force de transition, force d'oscillation..... | 45 |
| 5.2.2. Calcul des forces de transition..... | 46 |
| 6. Lasers et amplification optique..... | 49 |
| 6.1. L'amplification optique..... | 49 |
| 6.2. Le Laser..... | 50 |
| 6.3. Le gain..... | 51 |
| 7. Verres dopés terres rares..... | 52 |
| Conclusion..... | 56 |
| Bibliographie..... | 57 |

Chapitre 3 : Procédure Expérimentale

| | |
|--|----|
| 1. Introduction | 59 |
| 2. Synthèse des verres | 59 |
| 2. Propriétés thermiques | 60 |
| 2.1. Principe | 60 |
| 2.2. Appareillage..... | 62 |
| 2.3. Mode opératoire..... | 63 |
| 3. Propriétés mécaniques | 63 |
| 3.1. Masse volumique | 63 |
| 3.2. Modules élastiques..... | 64 |
| 4. Mesures optiques..... | 66 |
| 4.1 Indice de réfraction linéaire..... | 68 |
| 4.2 Transmission optique..... | 68 |
| Conclusion | 70 |
| Bibliographie..... | 70 |

Chapitre 4 : Synthèses et caractérisations

| | |
|---|----|
| 1. Introduction..... | 71 |
| 2. Choix de compositions..... | 71 |
| 2.1. Le Système : $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln=Er, Ho et/ouYb)..... | 72 |
| 2.1.1. Synthèse de verres..... | 72 |
| 2.1.2. Caractérisation | 73 |
| 2.1.2.1. Caractérisation thermiques | 73 |
| • Le système $(100 - x) \text{NaPO}_3 - x\text{PbCl}_2$ | 73 |
| • Le système $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - x \text{PbCl}_2 - y \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln = Er, Yb et/ou Ho)..... | 76 |
| 2.1.2.2 Propriétés mécaniques | 77 |
| 2.1.2.2.a. Masse volumique | 77 |
| • Le système $(100 - x) \text{NaPO}_3 - x\text{PbCl}_2$ | 77 |
| • Le système $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - x \text{PbCl}_2 - y \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln = Er, Yb et/ou Ho)..... | 78 |
| 2.1.2.2.b. Propriétés élastiques..... | 78 |

| | |
|--|----|
| 2.1.2.3. Propriétés Optiques | 80 |
| • Indice de réfraction..... | 80 |
| 2.2. Le Système : $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln=Ho et/ou Yb)..... | 81 |
| 2.2.1. Synthèse de verres..... | 81 |
| 2.2.2 Caractérisation..... | 81 |
| 2.2.2.1. Propriétés thermiques | 81 |
| 2.2.2.2. Propriétés mécaniques | 82 |
| 2.2.2.2.a. Masse volumique | 82 |
| 2.2.2.2.b. Propriétés élastiques..... | 84 |
| 2.2.2.3. Propriétés Optiques..... | 84 |
| Conclusion | 85 |
| Bibliographie..... | 86 |

Chapitre 5 : Étude spectroscopique des verres halogeno-phosphate dopés aux ions de terres rares

| | |
|--|-----|
| 1. Introduction | 88 |
| 2. Spectres d'absorption..... | 88 |
| 2.1. Sections efficaces d'absorption de l'erbium..... | 89 |
| 2.1.1. Le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 : \text{ErF}_3$ | 89 |
| 2.1.2. Le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{ErF}_3$ | 90 |
| 2.2. Sections efficaces d'absorption de l'holmium..... | 90 |
| 2.2.1. Le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{HoF}_3$ | 91 |
| 3. Etude spectroscopique de système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ | 92 |
| 3.1. Le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{ErF}_3$ | 94 |
| 3.1.1. Forces d'oscillateur et paramètres de Judd-Ofelt..... | 94 |
| 3.1.2. Paramètres spectroscopiques..... | 96 |
| 3.2. Le Système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{HoF}_3$ | 99 |
| 3.2.1. Forces d'oscillateur et paramètres de Judd-Ofelt..... | 99 |
| 3.2.2. Paramètres spectroscopiques..... | 101 |
| 4. Etude spectroscopique de système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{HoF}_3$ | 101 |
| 4.1 présentation du système | 101 |
| 4.2. Forces d'oscillateur et paramètres de Judd-Ofelt..... | 102 |
| 4.3. Paramètres spectroscopiques..... | 104 |

| | |
|--------------------------|-----|
| Conclusion | 109 |
| Bibliographie..... | 110 |
| Conclusion Générale..... | 111 |

**LISTES DES FIGURES
& DES TABLEAUX**

LISTE DES FIGURES

| CHAPITRE 1 | |
|--|----|
| Figure 1.1 : variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température | 09 |
| Figure 1.2 : Entropie excédentaire du verre par rapport au cristal | 10 |
| Figure 1.3: domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordinance N.C. suivant la valeur du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion | 13 |
| Figure 1.4: Représentation schématique à deux dimensions d'un arrangement atomique dans (a) cristal et (b) verre, selon Zachariasen. | 15 |
| Figure 1.5: entité élémentaire du réseau phosphate | 15 |
| Figure 1.6 : chaînes linéaires de NaPO ₃ | 16 |
| Figure 1.7 : Classification des phosphates | 17 |
| Figure 1.8 : Modules structuraux des verres de phosphate | 18 |
| Figure 1.9 : Modèle structural d'un verre fluoré. (a) modèle de l'empilement désordonné; (b) modèle du réseau ; (c) relation entre (a) et (b). | 21 |
| Figure 1.10: courbes de transmission des verres d'oxyde, de fluorure et du chalcogénure.(a) verre de la silice, (b) verre de: $57HfF_4 - 36BaF_2 - 3LaF_3 - 4QIF_3$ (mol%), (c) verre de: $19BaF_2 - 27ZnF_2 - 27LuF_3 - 27ThF_4$ (mol%), (d) verre: As_2Se_3 , (e):verre de: $10Ge - 50As - 40Te$ (at%) | 24 |
| Figure 1.11: variation de la viscosité d'un verre en fonction de la température. | 25 |
| Figure 1.12: Evolution de la dilatation thermique en fonction de la température | 26 |
| Figure 1.13: croissance du coefficient de dilatation thermique avec des modificateurs du réseau | 27 |
| CHAPITRE 2 | |
| Figure 2.1 : Position des lanthanides dans le tableau périodique | 30 |
| Figure 2.2 : Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin - orbite. | 33 |
| Figure 2.3 : Schéma des termes correctifs de l'hamiltonien | 34 |
| Figure 2.4 : Les principaux mécanismes d'interaction rayonnement-matière | 36 |
| Figure 2.5 : Principe de l'émission stimulée | 39 |
| Figure 2.6 : principe général du transfert d'énergie | 42 |
| Figure 2.7 : Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie (APTE) | 43 |
| Figure 2.8: Schéma de principe d'un amplificateur optique | 49 |
| Figure 2.9 : Schéma de principe d'un diapositif laser | 50 |
| Figure 2.10 : Longueurs d'ondes approximatives des ions de terres rares dans les verres | 54 |
| CHAPITRE 3 | |
| Figure 3.1 : échantillons vitreuses après le polissage | 60 |
| Figure 3.2 : Courbe DSC pour un échantillon avec 30% mol de PbCl ₂ | 62 |
| Figure 3.3 : L'appareil DSC 2910 (TA Instruments) | 62 |
| Figure 3.4 : Schéma d'un DSC | 63 |
| Figure 3.5 : Pycnomètre à Hélium, ACCUPYC 1330 | 64 |

| | |
|--|-----|
| Figure 3.6 : Montage expérimental utilisé pour la détermination des modules élastiques | 65 |
| Figure 3.7 : réfraction de lumière entre deux milieux | 67 |
| Figure 3.8 : présentation de la mesure avec un réfractomètre d'Abbé | 68 |
| Figure 3.8 : Spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 | 69 |
| Figure 3.9 : Schéma d'un spectromètre UV/VIS | 69 |
| CHAPITRE 4 | |
| Figure 4.1 : Courbe DSC pour le système NP | 74 |
| Figure 4.2 : Evolution des températures T_g , T_x et T_p en fonction de la teneur en $PbCl_2$ | 74 |
| Figure 4.3 : Évolution de la masse volumique en fonction de la teneur en $PbCl_2$ | 77 |
| Figure 4.4 : Variation de T_g et T_x en fonction de HoF_3 dans système $NaPO_3 - ZnF_2 - SrF_2 : LnF_3$ | 82 |
| Figure 4.5 : Variation de la masse volumique en fonction de HoF_3 dans le système : $NaPO_3 - ZnF_2 - SrF_2 : LnF_3$ | 83 |
| CHAPITRE 5 | |
| Figure 5.1 : Sections efficaces d'absorption de verre NPE1 | 89 |
| Figure 5.2 : Sections efficaces d'absorption de verre NPBE1 | 90 |
| Figure 5.3 : Sections efficaces d'absorption de verre NPH1 | 91 |
| Figure 5.4 : Sections efficaces d'absorption de verre NPBH1 | 91 |
| Figure 5.5 : Echantillons de verres NPSZHn après le polissage | 102 |
| Figure 5.6 : spectres d'absorption pour des verres NPZSH _n (n=0.5, 1, 1.5, 2) | 102 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| CHAPITRE 1 | |
| Tableau 1.1 : classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon Zachariasen. | 14 |
| Tableau 1. 2. Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs | 20 |
| CHAPITRE 2 | |
| Tableau 2.1 : Quelques transitions radiatives des ions : Tm^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Nd^{3+} | 55 |
| CHAPITRE 4 | |
| Tableau 4.1 : Domaines vitreux pour les systèmes $NaPO_3 - PbCl_2 - BaCl_2 : LnF_3$ | 72 |
| Tableau 4.2 : les valeurs de T_g , T_x , T_p , ΔT , H et S pour le système $(100 - x) NaPO_3 - xPbCl_2$ | 73 |
| Tableau 4.3 : T_g , T_x et ΔT pour le système $(100 - x - y) NaPO_3 - x PbCl_2 - y BaCl_2 : LnF_3$ | 76 |
| Tableau 4.4 : Masses volumiques pour le système $(100 - x) NaPO_3 - xPbCl_2$ | 77 |
| Tableau 4.5 : Masses volumiques pour le système $(100 - x - y) NaPO_3 - x PbCl_2 - y BaCl_2 : LnF_3$ | 78 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 4.6 : modules d'élasticité pour le système $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - x \text{PbCl}_2 - y \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ | 80 |
| Tableau 4.7 : indices de réfraction pour le système $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - x \text{PbCl}_2 - y \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ | 80 |
| Tableau 4.8 : Compositions des verres de système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ | 81 |
| Tableau 4.9 : T_g, T_x et ΔT pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ | 81 |
| Tableau 4.10 : Masses volumiques pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ | 83 |
| Tableau 4.11 : modules d'élasticité pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ | 84 |
| Tableau 4.7 : indices de réfraction pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ | 84 |
| CHAPITRE 5 | |
| Tableau 5.1 : longueurs d'ondes et forces d'oscillateur des bandes d'absorption de l' Er^{3+} dans les verres NPE1 et NPBE1 | 95 |
| Tableau 5.2 : Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt pour l' Er^{3+} dans les verres NPE1 et NPBE1 | 95 |
| Tableau 5.3 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPE1 | 90 |
| Tableau 5.4 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPBE1 | 97 |
| Tableau 5.5 : longueurs d'ondes et forces d'oscillateur des bandes d'absorption de l' Ho^{3+} dans les verres NPH1 et NPBH1 | 100 |
| Tableau 5.6 : Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt pour l' Ho^{3+} dans les verres NPH1 et NPBH1 | 100 |
| Tableau 5.7 : probabilités de transitions radiatives, rapport de branchement, sections efficaces intégrées de l'émission et les durées de vie radiative pour la transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ de l' Ho^{3+} dans les verres NPH1 et NPBH1. | 101 |
| Tableau 5.8 : Concentrations (en ions. cm^{-3}) pour le système NPSZH _n | 101 |
| Tableau 5.9: forces d'oscillateur des bandes d'absorption de l' Ho^{3+} dans les verres NPZSH _n (n=0.5, 1, 1.5, 2) | 106 |
| Tableau 5.10 : Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt pour l' Ho^{3+} dans les verres NPZSH _n (n=0.5, 1, 1.5, 2) | 103 |
| Tableau 5.11 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPZSH0.5 | 105 |
| Tableau 5.11 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPZSH1 | 106 |
| Tableau 5.12 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPZSH1.5 | 107 |
| Tableau 5.13: Paramètres spectroscopique pour le verre NPZSH2 | 100 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Le laser, depuis sa découverte en 1960[1], est au cœur du développement des nouvelles technologies. Plusieurs types de lasers fonctionnent à différentes longueurs d'ondes sont disponibles aujourd'hui et trouvent lieu d'applications dans plusieurs domaines, telles que le transfert d'information (holographie, télécommunications via fibres optiques, transmission enter-satellitaire,...), la médecine (ophtalmologie, dentisterie,...), l'industrie (soudure et découpe des matériaux, traitements de surface, perçage...) ...etc. A titre d'exemples, les développements actuels d'internet sont liés fortement avec le développement de la technologie des lasers, ainsi que les différents moyens de diffusion, comme les ordinateurs, vidéoprojecteurs, téléphones portables, tablettes ...etc, sont attachés principalement aux lasers par la technologie d'affichage vidéo.

Les amplificateurs optiques sont des éléments importants dans la communication optique et la physique des lasers. Ils sont nécessaires à toute transmission optique longue distance. Un amplificateur optique peut être considéré comme un laser sans une cavité optique. Aussi, Un amplificateur optique est un dispositif qui amplifie un signal optique directement, sans la nécessité de la convertir en un signal électrique.

Les amplificateurs à fibre dopée ont été introduits dès 1964[2] et commercialisés au début des années 1990[3]. Il s'agit de morceaux de fibres optiques de longueur variant de quelques centimètres à quelques dizaines de mètres dans le cœur desquelles ont été ajoutés des ions de terre rare.

Plusieurs matériaux solides sont utilisés comme des hôtes pour les lasers et l'amplification optique. Parmi ces matériaux, les verres dopés par des ions de terres rares s'avèrent être comme des bons matrices hôtes. Cependant, depuis plusieurs années, il y a eu un intérêt augmenté dans la caractérisation de nouveaux verres avec différentes compositions, et également sur les propriétés spectroscopiques des ions de terres rares dans les verres. Parmi ces verres, on trouve les verres phosphatés, les verres halogénés et les verres halogéno-phosphates.

Les verres phosphatés ont un potentiel intéressant. En effet, ils sont caractérisés par une grande fenêtre de transmission et une bonne transparence dans l'ultraviolet. Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leurs faibles températures de fusion [4]. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique et d'une énergie de phonons élevée [5]. Ces propriétés limitent considérablement le développement de ces verres.

Les verres halogénés fait référence à des verres, dans lesquels les anions sont parmi les éléments du groupe VIIA de la classification périodique, à savoir, F, Cl, Br et I. La majorité des verres d'halogénure sont des composants multiples (multi-composantes : halogènes tels que le fluor, en combinaison avec des métaux lourds, tels que le zirconium, le baryum, ou de l'hafnium). Un intérêt pratique dans des verres d'halogénure a été généré presque entièrement par leurs propriétés optiques, qui ne peuvent être reproduites dans un verre d'oxyde conventionnel [6,7]. Les obstacles à la mise en œuvre pratique de verres halogénures ont leur origine dans les propriétés des matériaux dans lesquels ils peuvent être nettement inférieur aux verres d'oxydes, par exemple, la résistance mécanique, la résistance de la matière fondue à la cristallisation, la durabilité chimique, etc. Les verres fluorés et notamment ceux en ZBLAN, la composition la plus connue, ont un grand intérêt dans les applications photoniques, depuis la réalisation des premiers lasers à fibre verre fluoré ZBLAN [8]. Ces verres sont caractérisés par des énergies de phonons réduites, mais aussi des procédés de fabrication complexes.

Les verres halogéno-phosphates offrent des avantages importants. Ils combinent entre les avantages et les inconvénients respectifs des verres phosphatés et halogénés. Ils sont facilement préparés en introduisant des halogénures métalliques choisis (fluoré et chloré dans le cadre de cette étude) dans un verre de poly-phosphate. Ces verres sont caractérisés par une teneur élevée des ions terres rares. Ils possèdent une basse énergie de phonons, une transmittance allant de l'ultraviolet à l'infrarouge et un faible indice de réfraction non linéaire. En raison de ces caractéristiques, les verres halogéno-phosphates dopés avec différents ions de terre rare sont largement répandus dans la technologie laser et amplificateurs optiques.

Les verres deviennent actifs lorsqu'ils sont dopés par des faibles quantités d'ions de terres rares. En outre, les verres sont les hôtes les plus prometteurs pour étudier l'influence de l'environnement local sur les propriétés optiques des ions de terres rares. La caractérisation spectroscopique de verres dopés terres rares fournissent des informations sur les différents paramètres tels que la structure des niveaux d'énergie, les propriétés radiatives, les sections

efficaces d'absorption et d'émission stimulée, etc. Ces paramètres jouent un rôle principal pour améliorer ou développer de nouveaux dispositifs optiques comme les lasers, les capteurs et les amplificateurs optiques. Parmi les ions terres rares, on trouve l'Erbium (Er^{3+}) et l'Holmium (Ho^{3+}).

L'ion Erbium (Er^{3+}) a une importance majeure dans la technologie de l'amplification optique, et aussi dans les lasers solides et lasers à fibre. La transition la plus courante est celle autour de $1.53\mu\text{m}$. Cette transition est particulièrement importante pour les communications optiques parce que les fibres monomodes standards présentent une perte minimale à cette longueur d'onde particulière. Une grande variété d'applications médicales et autres peuvent être trouvées [9,10,11].

L'ion Holmium (Ho^{3+}) est bien connu comme un ion actif important pour les applications d'up-conversion, en raison de sa structure des niveaux d'énergie qui permet de favoriser les procédés de l'up-conversion [12]. Les verres dopés avec Ho^{3+} peuvent produire des émissions lasers à plusieurs longueurs d'onde dans l'infrarouge : environ de $2\mu\text{m}$ dans la région dite « sécurité oculaire » (eye safe region) [13,14] et environ de $1.2\mu\text{m}$ [15,16]. Ces longueurs d'onde sont attrayantes pour la télédétection et les applications médicales. L'Holmium est également utilisé pour l'émission dans le vert pour les applications y compris l'ophtalmologie, les diagnostics médicaux, l'holographie, le stockage de données et comme une source pour les autres systèmes lasers [17,18,19]. En plus de ces émissions, il existe l'émission autour de $1,66\mu\text{m}$ qui peut être utilisée pour l'amplification dans les communications optiques [20,21].

Dans ce contexte, le présent travail est une contribution pour le développement et caractérisation des verres (halogéno-phosphate) dopés par des ions de terres rares (Er^{3+} ou Ho^{3+}) pour les applications lasers et amplificateurs optiques.

Le travail est présenté sous la forme de cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, les diverses notions sur les verres seront passées en revue et les différents types des verres seront décrits, du verre d'oxyde au verre halogéno-phosphate, en insistant sur les verres d'oxydes (phosphates) et d'halogénures, ainsi que quelques propriétés de ces verres.

- Le second chapitre sera consacré à l'étude spectroscopique des ions terres rares. La structure électronique de ces ions sera décrite. Les différentes transitions électroniques, radiatives ou non radiatives, pouvant avoir lieu, sont exposées. Les transitions optiques seront étudiées par le biais de la théorie de Judd-Ofelt, dont le raisonnement sera détaillé. Les différentes étapes de calculs permettant l'étude des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares dans une matrice, seront présentées. Le choix du verre ainsi que l'ion terre rare sera justifié.
- Le troisième chapitre regroupera des détails sur la procédure expérimentale, tels que les produits de départ, choix de compositions, mode opératoire, appareillage, et dispositifs expérimentaux utilisés pour déterminer les différentes propriétés (thermiques, physiques, mécaniques et optiques).
- Dans le quatrième chapitre, Deux systèmes des verres halogéno-phosphates seront synthétisés et caractérisés, le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Er}$, Ho et/ou Yb) et le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$). Les différentes propriétés des deux systèmes seront présentées et discutées.
- Dans le dernier chapitre, on applique les théories développées au deuxième chapitre, aux couples : Erbium/verre hlogéno-phosphate et Holmium/verre hlogéno-phosphate sélectionnés pour notre étude, et savoir leurs potentiels en tant que des milieux actifs pour l'émission laser.

Bibliographie

- [1] T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature* 187, 493–494 (1960).
- [2] Charles J. Koester and Elias Snitzer, Amplification in a fiber laser, *Applied Optics* 3, No. 10, pp. 1182–1186 (Oct. 1964).
- [3] Jeff Hecht, *City of light: the story of fiber optics*, Oxford University Press, 1999.
- [4] K. Brow Richard, Review: the structure of simple phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 263–264, 1-28(2000)
- [5] T. Satyanarayana; T. Kalpana; V. Ravi Kumar; N. Veeraiah, Role of Al coordination in barium phosphate glasses on the emission features of Ho^{3+} ion in the visible and IR spectral ranges, *Journal of Luminescence* **130** 498–506 (2010)
- [6] M. Poulain, Halide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 56, 1-14 (1983)
- [7] R.M. Almeida, Structure of zinc halide based glasses, *Journal of Non Crystalline Solids* 95 & 96, 279 - 286 (1987)
- [8] M. Poulain, New trends in halide glass compositions, *Journal of Non-Crystalline Solids* 184, 103-108 (1995)
- [9] S. Reichel, M. Brinkmann, Planar erbium-doped waveguide amplifiers in glasses: rigorous theory and experimental investigations, *Optical Materials* 25 (2004) 123–129.
- [10] K. Pradeesh, C.J. Oton, V.K. Agotiya, M. Raghavendra, G. Vijaya Prakash; Optical properties of Er^{3+} doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers, *Optical Materials* 31 (2008) 155–160.
- [11] V. Moizan , V. Nazabal , J. Troles, P. Houizot, J. L. Adam, J. L. Doualan, R. Moncorge, F. Smektala, G. Gadret, S. Pitois, G. Canat, Er^{3+} -doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy, *Optical Materials* 31 (2008) 39–46
- [12] I. Kamma and B. R. Reddy, Energy upconversion in holmium doped lead–germano–tellurite glass, *J. Appl. Phys.* **107**, 113102 (2010).

- [13] S. Lamrini, P. Koopmann, M. Schäfer, K. Scholle, and P. Fuhrberg, Directly diode-pumped high-energy Ho:YAG oscillator, *Optics Letters*, Vol. 37, No. 4, February 15, 2012.
- [14] A.Yu. Chamorovskiy, A.V. Marakulin, A.S. Kurkov, and O.G. Okhotnikov, Tunable Ho-doped soliton fiber laser mode-locked by carbon nanotube saturable absorber, *Laser Phys. Lett.* 9, No. 8, 602–606 (2012).
- [15] B.J. Chen, L.F. Shen, E.Y.B. Pun, H. Lin, ~1.2 μm near-infrared emission and gain anticipation in Ho³⁺ doped heavy-metal gallate glasses, *Optics Communications* 284 (2011) 5705–5709.
- [16] X. Zhu ; J. Zong ; R. A. Norwood ; A. Chavez-Pirson ; N. Peyghambarian ; N. Prasad, Holmium-doped ZBLAN fiber lasers at 1.2 μm , *Proc. SPIE* 8237, Fiber Lasers IX: Technology, Systems, and Applications, 823727 (February 9, 2012).
- [17] Y. J. Shen, B. Q. Yao, X. M. Duan, Y. L. Ju, and Y. Z. Wang, Q-Switched Operation of α -Cut Ho:YAlO₃ Laser Pumped by a Diode-Pumped 1.91 μm Thulium Laser, *Laser Physics*, 2012, Vol. 22, No. 4, pp. 661–663.
- [18] M. Malinowskia, M. Kaczkan, A. Wnuk, M. Szuflińska, Emission from the high lying excited states of Ho³⁺ ions in YAP and YAG crystals, *Journal of Luminescence* 106 (2004) 269–279.
- [19] A. Godard, Antoine Godard, Infrared (2–12 μm) solid-state laser sources: a review, *C. R. Physique* 8 (2007) 1100–1128.
- [20] T. H. Lee, J. Heo, Y. G. Choi, B. J. Park, and W. J. Chung, Emission properties of Ho³⁺/Tb³⁺ Co-doped in Ge₃₀Ga₂As₈S₆₀ glass, *J. Appl. Phys.* **96**, 4827 (2004).
- [21] T. H. Lee, J. Heo, Energy transfer processes and Ho³⁺: ⁵I₅ level population dynamics in chalcogenide glasses, *Physical Review B* **73**, 144201 (2006).

CHAPITRE 1

Chapitre 1 :**Généralités sur les verres :
oxydes, halogénés et halogéno-phosphaates**

« The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition. The solution of the (...) important and puzzling glass problem may also have a substantial intellectual spin-off. Whether or not it will help make better glass is questionable. »

P.W. Anderson, Science (1995)

1. Introduction

Le verre est une substance, isotrope et amorphe, qui présente, théoriquement, un nombre illimité de possibilités de compositions. C'est pourquoi ses propriétés sont également très diverses, ce qui lui a ouvert de nombreux domaines d'utilisation.

L'étude scientifique des verres a commencé au début du 19^{ème} siècle et se développe rapidement à l'heure actuelle, soit en ce qui concerne la synthèse de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques soit pour l'application de nouvelles techniques aptes à améliorer notre compréhension de la structure du verre.

La caractéristique de tous les verres rencontrés est leur isotropie due à leur nature amorphe, non cristalline, ce qui implique l'absence d'ordre au moins à moyenne et longue distance. L'état amorphe est caractérisé par un ordre local à courte distance et un désordre à longue distance, c'est pourquoi le verre reste actuellement imparfaitement compris, les techniques spectroscopiques récentes permettent d'obtenir des informations locales concernant certains éléments sélectionnés du verre. Les informations sont nécessairement moyennées et ne permettent pas de distinguer des détails ponctuels de la structure.

Le verre est formé après une transition de phase qui s'appelle la transition vitreuse, cette dernière est encore mal comprise à cause de la difficulté de rendre compte tout à la fois l'aspect thermodynamique et l'aspect relaxationnel de cette transition.

Encore aujourd'hui la structure vitreuse fait l'objet de recherche. Mais le nombre de publications sur le verre est également grand, et l'on y trouve, sur certains problèmes, des opinions qui ne concordent pas toujours.

Dans ce chapitre, on va rappeler quelques notions de bases sur les verres, en insistant sur les verres d'oxydes (phosphates) et d'halogénures.

2. État vitreux

La matière, en dehors des états solide, liquide et gazeux, peut exister sous d'autres formes, telles que vitreuses. La structure de l'état vitreux est caractérisée par l'absence d'ordre à longue distance, ce qui la rapproche de la structure des liquides. A courte distance en revanche, l'ordre est bien défini et correspond aux unités structurales de base du réseau (triangles, tétraèdres) et aux distributions des sites de coordination qui répondent aux lois de Pauling. La difficulté de la détermination structurale des verres se pose particulièrement à l'échelle des moyennes distances. C'est pourtant à cette échelle qu'on pourra différencier, d'un point de vue structural, verres et liquides.

Le verre est un matériau amorphe et métastable de point de vue thermodynamique. Il est obtenu par trempe rapide d'un liquide en surfusion. L'état vitreux est caractérisé par la présence d'une transition vitreuse, qui est une transformation caractéristique observée au refroidissement, lors de passage d'une phase liquide surfondue à une phase vitreuse, ou, inversement, à l'échauffement du verre au liquide surfondue.

La plupart des éléments et des composés minéraux solides forment, en fondant, des liquides dont la viscosité est faible et, par abaissement de température, ceux-ci se solidifient de nouveau pour former un solide cristallin. Il existe, en revanche, des matériaux qui, fondus, sont des liquides dont la viscosité très élevée (10^5 à 10^7 poises). Lorsqu'on les refroidit au-dessus de leur point de fusion, ces liquides ne se solidifient pas instantanément, ils restent dans un état de surfusion, la viscosité du liquide s'accroît fortement lorsqu'on abaisse la température, puis ils se « figent » sous la forme d'un verre qui est un état solide non cristallin. On dit que le liquide a subi une transition vitreuse et que l'on a formé un état vitreux [3].

Le passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux se caractérise par une température de transition vitreuse, notée T_g , qui correspond à une viscosité voisine de 10^{13} poise [4].

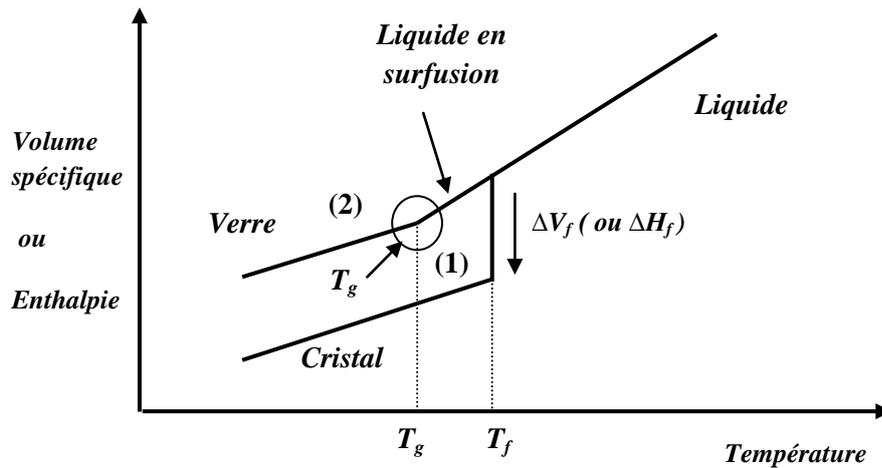


Figure (1.1) : variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température.

La figure (1.1) montre la variation du volume spécifique ou de l'enthalpie avec la température. Lorsqu'on refroidit un liquide, son volume diminue en général. Dans le cas normal il se produit, à la température de fusion T_f , une cristallisation avec diminution du volume. Si à T_f aucune cristallisation ne se produit, le volume poursuit constamment sa décroissance en suivant la courbe d'équilibre (2), et un verre se produit à la température de la transition vitreuse T_g .

3. Transition vitreuse- approche thermodynamique

Soit un liquide soumis à un refroidissement ; il pourra se recristalliser au dessous de la température de fusion, T_f , ou conduire à un verre s'il n'a pas recristallisé avant T_g . La variation d'entropie du système est :

$$ds = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T \quad (1.1)$$

La figure (1.2) représente la variation de la chaleur spécifique en fonction du logarithme de la température :

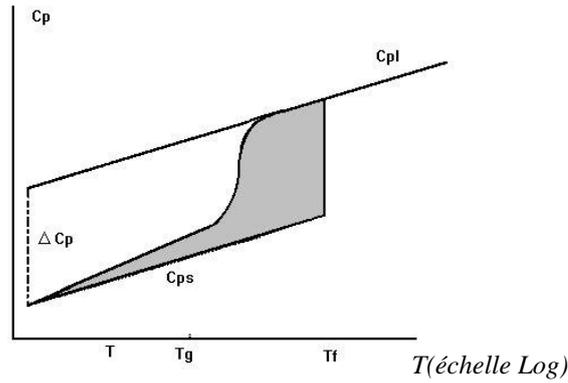


Figure (1.2) : Entropie excédentaire du verre par rapport au cristal [2]

On peut calculer l'entropie d'un verre en intégrant la chaleur spécifique à pression constante et comparer le résultat avec l'entropie du cristal à la même température. Comme on doit s'y attendre le verre n'a pas l'entropie la plus basse, il a un excès d'entropie ΔS par rapport à l'état cristallin mais cet écart entre les deux entropies diminue quand on abaisse la température.

$$\Delta S = S_{(\text{liquide ou verre})} - S_{(\text{cristal})} \quad (1.2)$$

On démontre qu'à température T , inférieure à T_f , la différence d'entropie entre le verre et le cristal correspondant est :

$$\Delta S = \frac{L_f}{T_f} - \int_T^{T_f} (C_{pl} - C_{ps}) \frac{dT}{T} \quad (1.3)$$

L_f est la chaleur latente de fusion du solide à T_f , C_{pl} et C_{ps} les chaleurs spécifiques du liquide et du solide.

Le verre tentera de prendre cet excès d'entropie pour atteindre l'ordre du cristal. Mais à la T_g , la viscosité est trop grande, la mobilité des espèces est trop faible et le désordre correspondant à l'entropie excédentaire demeurera dans le matériau [3].

4. Classification des verres

Il existe une infinité de verres aux compositions différentes, utilisés pour des applications particulières comme les verres alumino-silicate utilisés pour les fibres et les objets manufacturés, les verres phosphatiques pour les verres bioactifs, les verres sans oxygène tels les calcogénures (arséniures, sulfures) qui trouvent leur application en optoélectronique et les verres halogénures (fluorures, chlorures ...) utilisés pour des fibres optiques spéciales qui transmettent à l'infrarouge, etc.

En général, on peut distinguer deux types de verres : naturels et synthétiques.

4.1. Verres naturels

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature. La vitrification survient en général seulement lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. On les trouve dans les roches éruptives en proportion plus ou moins élevées. Ils sont à base de silice SiO_2 , et de Na_2O et CaO et possédants une composition voisine de celle des verres industriels courants.

Toutefois, presque tous les verres connus sont des matériaux produits artificiellement.

4.2. Verres synthétiques

Il existe plusieurs substances pouvant former des verres. Nous pouvons citer différents types de verres : verres d'oxyde, verres halogénés ou verres fluorés, verres métalliques, verres chalcogènes (sulfures, séléniures, tellures), Polymères vitreux, etc... Dans ce qui suit, on discutera seulement des verres d'oxydes et d'halogénés.

4.2.1. Verres d'oxyde

Les verres classiques dérivent de la silice SiO_2 . Une grande quantité de matériaux inorganiques est capable de former des verres à base d'oxydes. Les principaux oxydes formateurs de verres d'oxydes sont SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 et P_2O_5 . Ils proviennent tous d'une région particulière de la table de classification périodique (colonnes 13, 14 et 15) : Ce sont des oxydes d'éléments à électronégativité intermédiaire dont les liaisons avec l'oxygène présentent un caractère intermédiaire iono-covalent. Les structures qui en résultent peuvent être regardées comme des structures polymériques tridimensionnelles. Ces oxydes peuvent vitrifier seuls.

Les verres d'oxydes lourds tels que GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , ont des propriétés remarquables. Ils possèdent des indices de réfraction élevés et une large transmission dans l'infrarouge jusqu'à 6-7 μm . Ils sont utilisés comme guide d'ondes pour la transmission des signaux. Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, ces oxydes sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique.

Les oxydes formateurs de verres peuvent former des verres lorsqu'ils sont mélangés entre eux ou avec d'autres oxydes modificateurs (oxydes alcalins ou alcalino-terreux) ou intermédiaires (Al_2O_3 , ZnO , PbO , TiO_2). Ces derniers, améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. Par exemple PbO augmente l'indice de réfraction, et la résistivité électrique, il sert dans les verres protecteurs contre les rayons X, il diminue la T_g . Quand aux alcalins ils sont utilisés pour abaisser la température d'élaboration élevée de la silice pure ($\sim 1800^\circ\text{C}$) C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) qui constitue le verre à vitre. Na_2O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ est hygroscopique) et augmente le coefficient de dilatation. CaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité. L'extension est allée sur plusieurs éléments du tableau périodique tels que les verres d'oxyde de métaux lourds « HMOG » qui ont fait l'objet de nombreux travaux intéressants de par leurs propriétés optiques spécifiques. Aussi, les verres à base d'oxyde de tellure TeO_2 a permis d'identifier l'origine de la non linéarité des propriétés optiques observées dans leurs matériaux.

4.2.1.1. Structure des verres d'oxydes

Les verres d'oxydes sont constitués d'un réseau tridimensionnel formé par les atomes d'oxygène et les atomes d'un élément A , tel que Si , Ge , B , P , As ... Contrairement aux réseaux tridimensionnels et périodiques des produits cristallisés, les réseaux des produits vitreux ne sont pas réguliers, et l'absence de périodicité qui les caractérise, les rend peu compacts avec des espaces vides ou lacunes en leur sein. Dans ces lacunes sont insérés divers cations B^{n+} , tels que Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , etc.

4.2.1.1.a. Critère de GOLDSMITH

Les molécules constituant le verre forment des polyèdres dont la forme dépend de la composition chimique des molécules qui le compose [1]. La façon dont se construisent ces polyèdres dépend souvent du rapport des rayons cations-anions. (en général, les gros anions

déterminent la compaction d'une structure donnée, et les cations se trouvent dans les trous de cette structure).

Trois anions A , de rayon $R_A=1$, forment (quand ils sont en contact) un triangle, au milieu duquel un cation C de rayon $R_C=0.155$ peut trouver place. La structure qui s'écrit donc $[CA_3]$ est un trièdre avec $(R_C/R_A)=0.1555$. Si le cation a un plus grand rayon, la structure correspondante à cette coordination s'élargit jusqu'à ce que $(R_C/R_A)=0.225$, la prochaine possibilité stable de coordination se construire, savoir le tétraèdre $[CA_4]$. Cette coordination se conserve à son tour jusqu'au rapport des rayons $(R_C/R_A)=0.414$: il y a alors place autour du cation pour six anions aux sommets d'un octaèdre $[CA_6]$. A partir d'un rapport $(R_C/R_A)=0.732$, c'est l'hexaèdre (cube) qui devient stable $[CA_8]$, et, au delà de 0.904, c'est l'icosaèdre $[CA_{12}]$ [5].

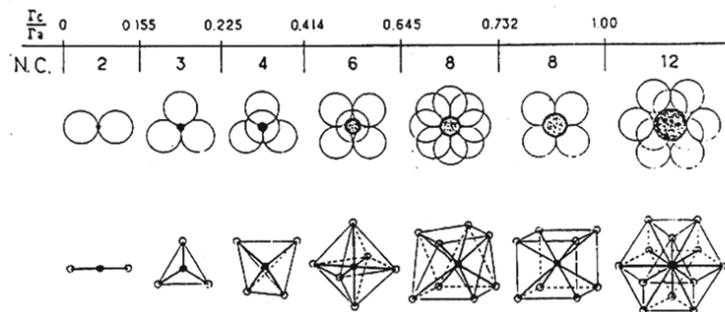


Figure (1.3): domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordination N.C. suivant la valeur du rapport r_c/r_a des rayons du cation et de l'anion [1].

4.2.1.1.b. Hypothèse du réseau désordonné par ZACHARIASEN

Le point de départ de ZACHARIASEN fut la découverte que la différence d'énergie entre un verre et le cristal de la même composition est très faible, de sorte qu'il existe dans le verre les mêmes systèmes de liaisons ou les mêmes motifs structuraux que dans le cristal [5].

Pour les silicates, les tétraèdres $[SiO_4]$ sont ordonnés régulièrement dans le cristal, tandis qu'ils constituent dans le verre un réseau désordonné.

ZACHARIASEN a formulé les quatre conditions suivantes pour la formation des verres d'oxydes [1] :

- a)- La coordinance du cation doit être petite ;
- b)- Un ion oxygène ne doit être lié à plus de deux cations :
- c)- Les polyèdres construits par les oxygènes ne peuvent avoir en commun que leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces ;
- d)- Trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de types : R_2O_3 , RO_2 et R_2O_5 . (B_2O_3 , As_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 et P_2O_5).

Les cations qui forment des polyèdres propres à engendrer un tel réseau sont alors appelés des ions formateurs. Les cations qui détruisent ou altèrent le réseau sont appelés modificateurs. Notons qu'un certain nombre d'éléments, intermédiaire, peuvent intervenir, parfois dans le même matériau, à la fois comme formateurs et comme modificateurs : tels sont *Al*, *Pb*, *Zn*, *Cd*, *Ti*, etc.

Voici la classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon Zachariasen (tableau 1.1) :

| Formateurs | Modificateurs | Intermédiaires |
|------------|---------------|----------------|
| SiO_2 | Li_2O | Al_2O_3 |
| GeO_2 | Na_2O | PbO |
| B_2O_3 | K_2O | ZnO |
| P_2O_5 | Ca_2O | CdO |
| As_2O_3 | BaO | Ti_2O |
| As_2O_5 | | |
| V_2O_5 | | |

Tableau (1.1) : classification des oxydes formateurs, modificateurs et intermédiaires selon Zachariasen.

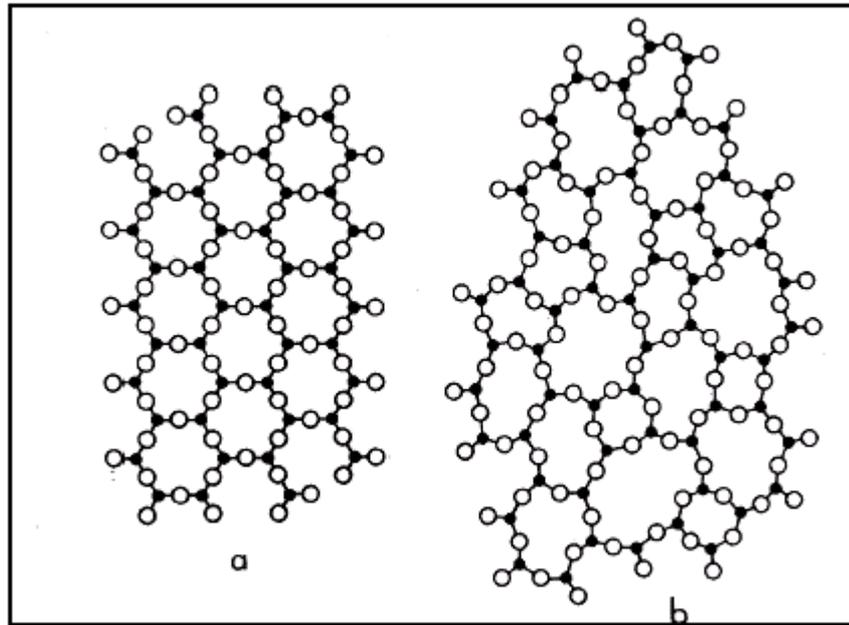


Figure (1.4) : Représentation schématique à deux dimensions d'un arrangement atomique dans (a) cristal et (b) verre, selon Zachariasen.

Ce dernier modèle permettrait d'expliquer en partie les variations brutales de conductivité observées dans le cas des verres contenant des alcalins [4].

4.2.1.2. Cas de verre phosphate

D'après la classification de Zachariasen, l'oxyde P_2O_5 est un formateur de verre. Le phosphore P, donne la structure électronique $(Ne) 3s^2 3p^3$, adopte une forme tétraédrique dans l'oxyde P_2O_5 en raison de son hybridation sp^3 .

Les phosphates se définissent comme des sels contenant des anions tétraédriques avec, à leur centre, un atome de phosphore (figure (1.5)).

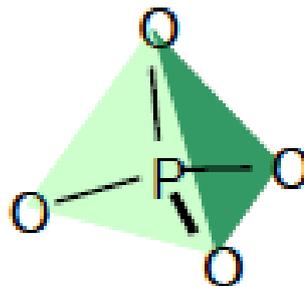


Figure (1.5) : entité élémentaire du réseau phosphate

L'entité élémentaire du réseau phosphate est un tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$. Dans le système vitreux NaPO_3 (métaphosphate), ces entités se connectent sous forme de chaînes linéaires. Les éléments constitutifs de ce type de cette chaîne sont :

- Les liaisons pontantes P-O-P
- Les « milieux » de chaînes $(\text{PO}_2)^-$
- Les bouts de chaînes $(\text{PO}_3)^{2-}$

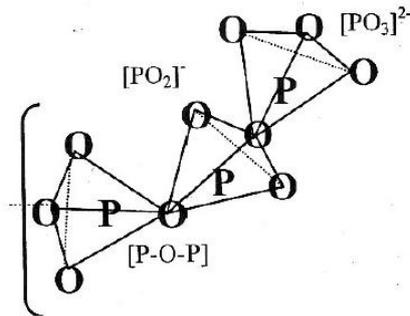


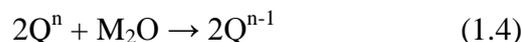
Figure (1.6) : chaînes linéaires de NaPO_3

D'une manière générale les composés phosphatés ont des structures très variables. Ils peuvent former des réseaux tridimensionnels ou linéaires. Dans tous les cas, ces réseaux sont basés sur l'agencement de tétraèdres PO_4 . Le degré d'oxydation du phosphore est égal à cinq ; donc lorsqu'il est combiné à l'oxygène il forme trois liaisons covalentes simples, et une double avec l'oxygène.

Les oxygènes possédant une simple liaison avec le phosphore peuvent alors être terminaux (P-O) ou liés à un autre atome de phosphore (P-O-P) (voir figure 1.6).

Pour la description de l'enchaînement des tétraèdres, on utilise conventionnellement le terme Q^n , où n représente le nombre d'oxygènes pontants par tétraèdre. Dans la littérature, les notations $Q^n(M)$ [8] correspondent au degré de polymérisation de chaque tétraèdre PO_4 , où M est le cation comprenant la charge des oxygènes non pontants.

L'ajout d'un oxyde modificateur (M_2O) à P_2O_5 conduit à la création d'atomes d'oxygène non pontants (NBO). La dépolymérisation du réseau phosphaté peut être décrite par la pseudo-réaction :



On peut classer les phosphates dans les catégories suivantes (voir les figures (1.7) et (1.8)) :

a. Les monophosphates (orthophosphates) : sont des composés de phosphore constitués de groupement PO_4^{3-} isolés.

b. Les polyphosphates : sont des enchaînements linéaires formés de tétraèdres PO_4 , ont la formule $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$. Suivant la valeur de n on peut citer :

- *Pyrophosphate ou diphosphate* $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ pour n=2,
- *Triphosphate ou triphosphate* $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ pour n=3,
- *Tétraphosphate ou tétraphosphate* $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ pour n=4.

Si n tend vers l'infini on définit le *méthaphosphate* (polyphosphate à longues chaînes) décrit par la formule $[\text{P}_n\text{O}_3]_n$.

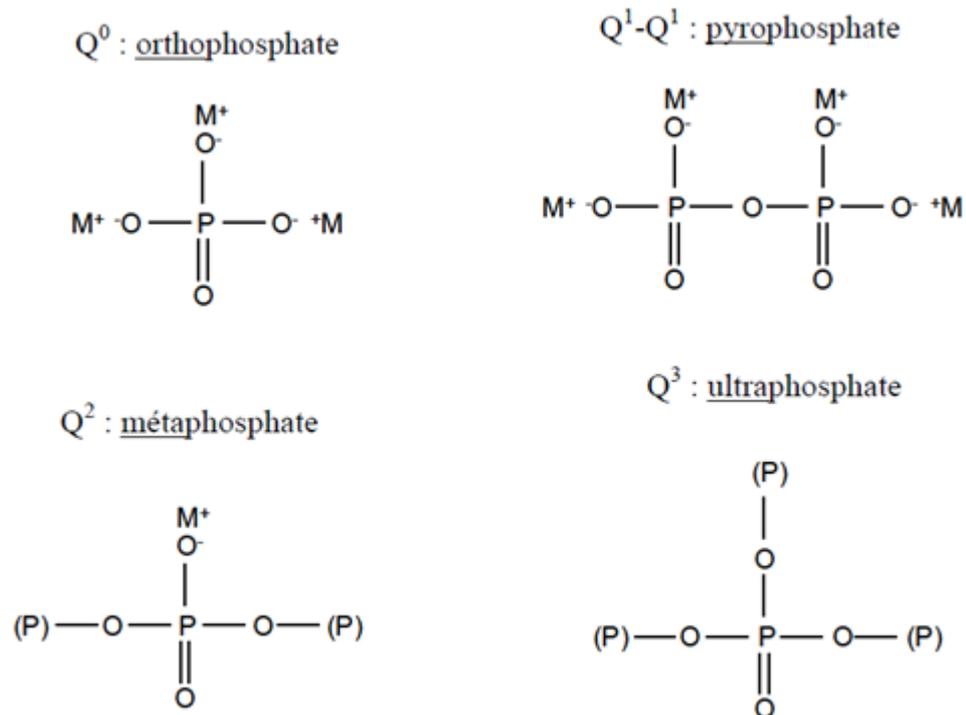


Figure (1.7) : Classification des phosphates

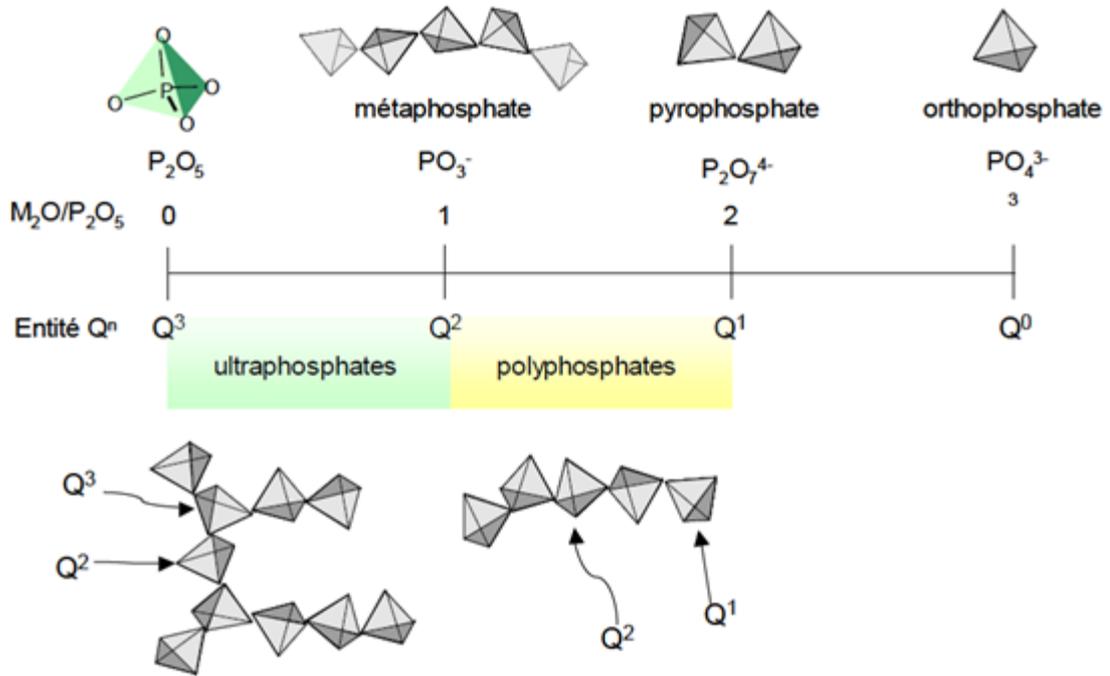


Figure (1.8) : Modules structuraux des verres de phosphate

4.2.2. Verres Halogéné (le verre halogénure)

le terme " verre d'halogénure » fait référence à des verres , dans lequel les anions sont parmi les éléments du groupe VIIA de la classification périodique , à savoir , F , Cl, Br et I. Bien que les verres à base d'halogénure sur le fluorure de béryllium (BeF_2) et de chlorure de zinc (ZnCl_2) sont bien connues, la capacité de formation de verre de ZrF_4 , AlF_3 , HfF_4 , et, plus récemment, PbF_2 ont également été démontrée. La majorité des verres d'halogénure sont des composants multiples (multi-composantes : halogènes tels que le fluor, en combinaison avec des métaux lourds, tels que le zirconium, le baryum, ou de l'hafnium). Un intérêt pratique dans des verres d'halogénure a été généré presque entièrement par leurs propriétés optiques, qui ne peuvent être reproduites dans un verre d'oxyde conventionnel. Les obstacles à la mise en œuvre pratique de verres halogénures ont leur origine dans les propriétés des matériaux dans lesquels ils peuvent être nettement inférieur à verres d'oxydes, par exemple, la résistance mécanique, la résistance de la matière fondue à la cristallisation, la durabilité chimique, etc

Les verres de ZnCl_2 sont connus comme les premiers verres chlorés, ils sont potentiellement très performants pour la transmission dans l'infrarouge moyen, et ayant pu être fibré sur des longueurs appréciables, mais, malheureusement, ils sont limités par leur

grande hygroscopicité. En 1960, une nouvelle famille de verres chlorés dérivant de BiCl_3 a été isolée, mais leur confirmation et caractérisation ne fait que au 1981.

5.2.2.1 Verres fluorés

Dés 1926, Goldschmidt a fait le rapprochement du point de vue de la structure entre les modifications cristallines de SiO_2 et de BeF_2 pour lesquels les rayons des cations et des anions concordent largement, sauf que pour BeF_2 les valences sont moitié. On peut donc considérer BeF_2 comme un modèle à liaisons moins fortes de SiO_2 . Il existe à cotés des composés purs, de nombreux autres composés cristallins analogues, mais aussi, d'après Goldschmidt, le verre modèle BeF_2 qui, comparé au verre de silice, présente une structure moins rigide avec $\log \eta < 2$ à la température du point de transformation du verre de silice.

Comme les oxydes, les fluorures peuvent former des verres. En effet, le rayon ionique de l'ion F^- est très voisin de celui de l'ion O^{2-} ($\text{RF}^- = 1.285 \text{ \AA}$; $\text{RO}^{2-} = 1.35 \text{ \AA}$). Les verres fluorés, sont formés d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, agents nucléants, affinage ect...

La découverte récente des verres de fluorozirconates [7], a ouvert la voie à de très nombreuses études centrées sur les propriétés optiques de ces nouveaux matériaux.

Les premiers verres ont été obtenus à partir des binaires $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ auxquels on a incorporé des fluorures MF_n (MF_n = fluorure de thorium ou de terres rares). ZrF_4 agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres ZrF_6 , ZrF_7 , ZrF_8 . L'ion Ba^{2+} brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique. Dans ce cas BaF_2 joue le rôle de modificateur. Pour ces verres le rapport anion/cation est deux fois supérieur à celui des verres oxydes. Les températures caractéristiques pour un verre standard, sont : $T_g = 320^\circ\text{C}$, $T_p = 450^\circ\text{C}$, $T_f = 550^\circ\text{C}$.

Le principale représentant de ces verres est le ZBLAN ($53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}$) , remarquable par sa faible vitesse de refroidissement et sa bonne stabilité thermique, et présentant une large transmission dans l'infrarouge, utilisés pour le fibrage optique [7].

Les verres fluorés, constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux de part leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques remarquables.

Des dispositifs spéciaux dans le domaine médical et des fibres optiques ont été développés à partir de ces verres.

4.2.2.2. Structure des verres halogénés mixtes- Modèle de M. POULAIN

Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon aperiodique.

En 1989, M. Poulain a posé un nouveau modèle de structure des verres multi composants halogénés [7]. Il postule que le verre est un empilement compact mixte anionique et cationique. Les anions et les cations de grandes tailles jouant un rôle structural similaire. Les sites vides proches des cations seraient en raison des répulsions électrostatiques. D'autres parts ces cations empêcheraient la diffusion des autres cations, également pour des raisons électrostatiques. M. Poulain propose le critère suivant :

$$2.5 < \frac{F_c}{F_a} < 10$$

Dans lequel F_c et F_a sont respectivement les forces ioniques du cation et de l'anion. La force ionique est le rapport de la charge Z sur le rayon ionique r . Le rôle de la force ionique est illustré en comparant les formateurs des verres halogénés (Tab 1. 2)

La diminution de la force anionique du fluor à l'iode est sensiblement compensée par celle des forces cationiques.

Tableau (1. 2). Evolution du rapport F_c/F_a pour quelques halogénures formateurs

| Formateur | BeF ₂ | ZnCl ₂ | BiBr ₃ | CdI ₂ |
|-----------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| F_c/F_a | 9.6 | 6 | 6.1 | 4.8 |

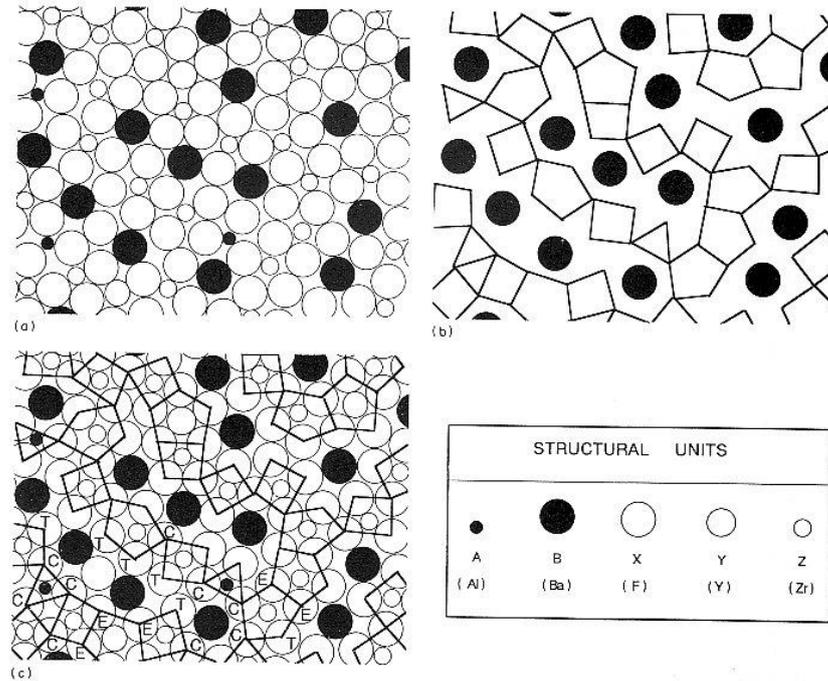


Figure (1.9) : Modèle structural d'un verre fluoré. (a) modèle de l'empilement désordonné; (b) modèle du réseau ; (c) relation entre (a) et (b).

4.2.3. Verres fluorophosphatés [8]

La recherche des verres spécifiques est toujours en cours en vue d'une amélioration des propriétés optoélectroniques. Durant la dernière décennie, des efforts considérables ont été fournis pour trouver de nouveaux verres non conventionnels à ions mixtes : verres oxyhalogénés ($O + X$; $X = F, Cl, Br, I$) ou chalcogénés (S ou Se ou $Te + X$), fluorochlorés ou encore fluorophosphatés).

Plusieurs travaux ont reporté l'existence de systèmes vitreux variés constitués principalement de l'association d'oxydes formateurs tels que P_2O_5 , $NaPO_3$, B_2O_3 , As_2O_5 , TeO_2 ou encore SiO_2 avec des fluorures alcalins ou alcalino-terreux. Parmi ces systèmes vitreux mixtes nous pouvons citer : les fluorophosphates, les fluoroarsenates ou encore les fluoroborates etc.

Les verres de phosphate ont un fort potentiel. En effet, ils sont caractérisés par une bonne transparence dans l'ultraviolet et une grande aptitude à solubiliser les ions de terres

rares. Ces verres se distinguent des silicates par leurs faibles températures de fusion. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique. Ce caractère hygroscopique limite considérablement le développement de ces verres. Pourtant les recherches ont montré que l'introduction de quelques oxydes (ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃) améliore fortement la résistance à la corrosion.

Un intérêt particulier des verres de phosphates réside en ce qu'ils peuvent contenir une proportion notable d'anions autres que l'oxygène. On peut y incorporer une grande quantité de fluorures et obtenir des verres de fluorophosphates dont les propriétés optiques ouvrent des champs d'application très larges. Par exemple ils peuvent avoir un faible indice de réfraction non linéaire et une faible dispersion, ce qui les rend indispensable pour la réalisation d'optiques achromatiques ou pour les lasers de très haute puissance.

L'intérêt primordial des fluorophosphates est leur aptitude à recevoir des dopants sans que cela ne perturbe leur stabilité thermique. Les verres fluorophosphates possèdent également des propriétés intéressantes concernant la conductivité ionique.

5. Quelques propriétés des verres

5.1. Propriétés optiques des verres

Le verre, matériau homogène et isotrope, présente des propriétés intrinsèques uniques dans le domaine de l'optique. Ces propriétés sont basées sur l'interaction de milieu avec l'énergie des ondes électromagnétique.

5.1.1 Indice de réfraction

La lumière se propage en ligne droite dans les milieux diélectrique (verre) à une vitesse donnée. Cette vitesse, caractéristique du milieu traversé détermine l'indice de réfraction $n(\lambda)$ à une longueur d'onde donnée et définie par le rapport de la vitesse c de la lumière dans le vide à celle v la vitesse dans le matériau [1] :

$$n(\lambda) = \frac{c}{v} \quad (1.5)$$

Pour caractériser les verres, on utilise les indices de réfraction correspondant à trois longueurs d'ondes déterminées

n_c Pour $\lambda = 6563 \text{ \AA}$ (raie H_α de l'hydrogène)

n_D Pour $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ (raie jaune de sodium)

n_F Pour $\lambda = 4861 \text{ \AA}$ (raie H_β de l'hydrogène)

Quelques fois à la place de n_D on emploie n_d qui correspond à la raie jaune de l'hydrogène D_3 pour $\lambda = 5876 \text{ \AA}$. La différence $(n_F - n_c)$ est appelée *dispersion moyenne* et le rapport $\left(\frac{n_F - n_c}{n_D - 1}\right)$ est appelé *dispersion relative*.

L'inverse de la dispersion relative constitue le nombre d'Abbe, qui est fréquemment employé pour caractériser les verres d'optique:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_c} \quad (1.6)$$

L'indice de réfraction d'un verre composé est déterminé à partir de chacun de ses composants pris isolément car l'effet de chaque composant est additif.

Huggins, Sun et Davis ont déterminé de façon empirique la relation entre densité, indice de réfraction, et composition.

L'indice de réfraction est donné par la formule:

$$n_s = 1 + \frac{\sum^M a_M N_M}{V} \quad (1.7)$$

n_s : Indice de réfraction.

a_M : Constante de réfraction de l'espèce M

N_M : Nombre d'ions m par atome d'oxygène (les composés du verre étant de la forme $M_m O_N$)

V: volume occupé par les atomes d'oxygène.

5. 1.2 Transmission de la lumière

La transmission optique est l'une des propriétés essentielles et la plus connue des verres. Elle dépend entièrement de la composition chimique et des éléments présents dans le verre. Le domaine de transmission d'un matériau est limité aux courtes longueurs d'onde par la barrière ultraviolet-visible et aux grandes longueurs d'ondes par la barrière infrarouge.

La figure (1.10) montre les courbes de transmission de quelques types de verres.

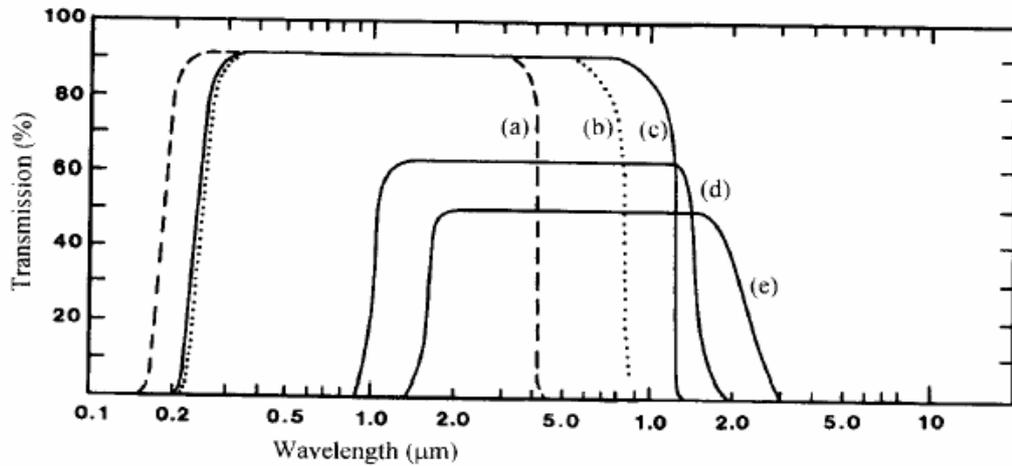


Figure (1.10): courbes de transmission des verres d'oxyde, de fluorure et du chalcogénure.

- (a) verre de la silice, (b) verre de: $57\text{HfF}_4 - 36\text{BaF}_2 - 3\text{LaF}_3 - 4\text{AlF}_3$ (mol%),
 (c) verre de: $19\text{BaF}_2 - 27\text{ZnF}_2 - 27\text{LuF}_3 - 27\text{ThF}_4$ (mol%), (d) verre: As_2Se_3 ,
 (e):verre de: $10\text{Ge} - 50\text{As} - 40\text{Te}$ (at%) [9]

La transmission optique des verres définie par la loi de *BERR LAMBERT*:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (1.8)$$

x : Épaisseur du verre en cm.

α : Coefficient d'absorption.

I_0 : L'intensité d'un rayon entrant dans un volume, défini l'intérieur du verre, d'épaisseur x .

I : L'intensité du rayon émergeant.

Il s'ajoute à l'absorption, la réflexion de la lumière aux interfaces qui diminue la transmission d'un facteur $(1-2R)$ avec:

$$R = \frac{(n_s - 1)^2}{(n_s + 1)^2} \quad (1.9)$$

Où n_s est l'indice de réfraction du verre.

5.2. Propriétés thermique

Les propriétés thermiques sont très importantes pour la solidification, traitement thermique et couche extérieure de verre optique, et sont:

5.2.1. La viscosité

La viscosité η est la propriété, industriellement, la plus importante pour la mise en forme des objets en verre. La viscosité évolue de manière continue depuis le liquide stable jusqu'au verre à température ambiante [2]

La figure (1.11) montre la variation de la viscosité avec la température.

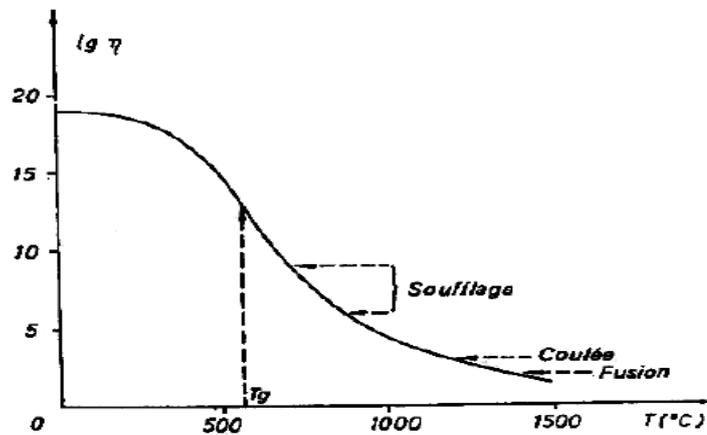


Figure (1.11): variation de la viscosité d'un verre en fonction de la température.

La viscosité η est liée avec à la contrainte de cisaillement σ et à la vitesse de déformation angulaire $\frac{d\gamma}{dt}$ par la relation [1]:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (1.10)$$

L'unité de mesure de la viscosité est "poise", où $1 \text{ poise} = 1 \text{ dyne.s.cm}^{-2}$

Pour les besoins industriels, la variation de la viscosité en fonction de la température est traduite par la relation de *Vogel-Fulcher-Tamman* [2].

$$\eta = \exp \left[A + \frac{B}{T - T_0} \right] \quad (1.11)$$

Où A , B , T_0 sont des constantes déterminées expérimentalement par la mesure de points de viscosité fixe [1].

5. 2.2. Dilatation thermique

La dilatation thermique est produite par l'augmentation de la température qui s'accroît avec la distance entre deux atomes liés par des forces (non harmoniques).

L'évolution de la dilatation en fonction de la température est représentée dans la figure (1.12) [4], on voit que le point d'inflexion de la courbe correspond à la température de transformation vitreuse T_g

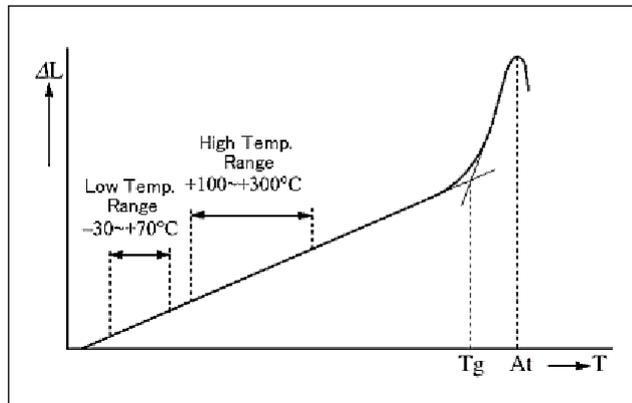


Figure (1.12): Evolution de la dilatation thermique en fonction de la température [10]

La valeur de la *pente* est appelée *coefficient de dilatation*. Ce dernier a pour expression:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (1.12)$$

$\Delta l / l_0$: Allongement relatif d'un échantillon de longueur initial l_0 .

ΔT : Intervalle de température considéré.

La dilatation dépend largement de la composition du verre [1]. La figure (1.13) représente la croissance du coefficient de dilatation thermique avec des modificateurs du réseau.

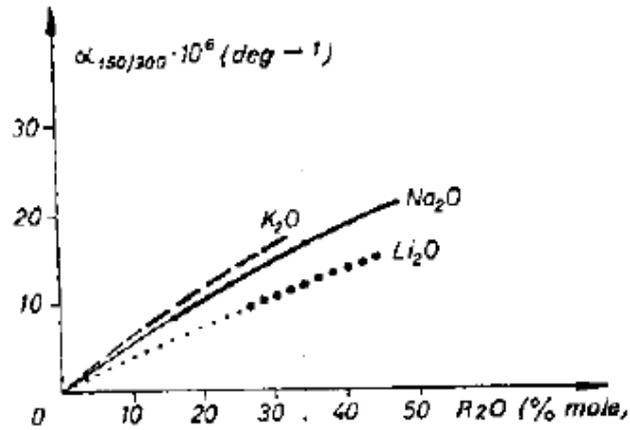


Figure (1.13): croissance du coefficient de dilatation thermique avec des modificateurs du réseau

Conclusion

Les notions de base sur le verre ont été rappelées dans ce chapitre. Le verre est un solide amorphe (non cristallin) caractérisé par le phénomène de transition vitreuse, et métastable d'un point de vue thermodynamique. Il est possible d'obtenir des verres avec plusieurs composantes, ceci résulte de la compréhension de la structure des verres.

Le deuxième chapitre traitera les principes des lasers et amplification optique dans les verres dopés terres rares.

Bibliographie

- [1] F. Rehouma, "Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate- application à un procédé d'enterrage sélectif des guides", thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994).
- [2] Jean Phalippou, "Technique de l'ingénieur, Verres: Aspecte théoriques et Propriétés et application".
- [4] S. Gavarini, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO ($\text{Ln}=\text{La}$ ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents, thèse doctorat, université d'Orléans, Orléans, (2002)
- [3] P. Papon, J. Leblond et P. H.E.Meijer, « Physique des transition de phases, Concepts et applicatiuons », Dunod, (2002)
- [5] H.Scholze, Le verre, nature, structure et propriétés, Institut du verre, Paris, (1968)
- [6] G.N. Greaves, J. Non-Cryst. Solids, vol. 71, N°1-3, p.203-217 (1985)
- [7] M. Poulain "glass systeme and structure, A Comyns ed, Wiley & Sons (1989) 11-48.
- [8] Torkia DJOUAMA, "Elaboration et caractérisation physico-chimique de nouveaux verres fluorés et fluorophosphatés", thèse de doctorat, université de Biskra (2007).
- [9] M. Yamane et Y. Asahara, Glasses for photonis, Cambridge university press, (2000)
- [10] OHARA GmbH, "Optical glass, Technical information", Germany, (2010).

CHAPITRE 2

Chapitre 2 :

Laser et amplification optique dans les verres dopés terres rares

1. Introduction

Les composants actifs, lasers et amplificateurs optiques, sont des pièces maîtresses de l'optoélectronique et la demande en ces dispositifs, pour différentes applications, relance la recherche sur les matériaux dopés terres rares.

Les ions terres rares sont utilisés comme milieu actif dans de nombreuses matrices solides en vertu de leurs nombreuses transitions radiatives dans le visible et le proche infrarouge. Les propriétés optiques des ions terres rares dépendent de façon très importante du champ local qu'il subit, ce dernier étant propre à chaque structure et composition du milieu hôte. Avec une forte concentration des ions terres rares, on rencontre souvent des problèmes de solubilité et d'interactions non radiatives entre les terres rares. Ces taux de dopage élevés représentent le défi majeur des guides amplificateurs et l'obtention d'un gain significatif n'est pas évidente. Ces problèmes peuvent cependant être surmontés, des guides amplificateurs dopés erbium sont commercialisés aujourd'hui.

Dans ce chapitre, nous rappelons l'origine des niveaux d'énergie des ions terres rares dans un milieu solide. En suite nous présentons les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétique avec les ions terres rares et nous définissons les divers paramètres spectroscopiques de ces ions. On va présenter aussi les notions de lasers et l'amplification optique et on va discuter brièvement l'effet des matrices hôtes sur les propriétés spectroscopiques des terres. Enfin, on va discuter les différents critères pour choisir un meilleur candidat (couple terre rare/ verre) pour les applications et fabrications des composants actifs intégrés.

2. Spectroscopie des ions de terres rares

Les terres rares, dont le numéro atomique est compris entre $Z=57$ (Lanthane) et $Z=71$ (Lutécium), possèdent dans leur état neutre la configuration électronique : $[Xe]4f^n5d^06s^2$, où n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|----|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|--------------|-----|-------|-----|------|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| IA | | | | | | | | | | | | | | | | | | VIIIA | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IIA | | | | | | | | | | | | | | | | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | | | | | |
| IIA | | | | | | | | | | | | | | | | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 | 12 | | | | | | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | | | | |
| | | IIIB | IVB | VB | VIB | VIB | VIB | VIB | VIB | IB | IIIB | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | IIIB | IVB | VB | VIB | VIB | VIB | VIB | VIB | IB | IIIB | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | IIIB | IVB | VB | VIB | VIB | VIB | VIB | VIB | IB | IIIB | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 | 56 | 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | IIIB | IVB | VB | VIB | VIB | VIB | VIB | VIB | IB | IIIB | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 | 88 | 89 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Ph | Hs | Mt | Ds | Rg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | IIIB | IVB | VB | VIB | VIB | VIB | VIB | VIB | IB | IIIB | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Lanthanides | | | | | | | | | | | | | | Terres rares | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Figure (2.1) : Position des lanthanides dans le tableau périodique

Les ions terres rares (TR^{3+}) présentent tous une sous-couche $6s^2$ saturée et des sous-couches insaturées $4f^n$ ou $5d^14f^n$. La présence de cette sous-couche $4f$ insaturée confère à l'ion terre rare des propriétés particulières, notamment un moment magnétique très élevé et des spectres d'émission et d'absorption à bandes relativement fines. Cette dernière propriété en fait des candidats idéaux pour l'émission laser. De plus, cette sous-couche $4f$ est protégée par les sous-couches $5p$ et $5s$; elle est donc peu perturbée par le champ cristallin, favorisant des transitions entre niveaux discrets et des émissions monochromatiques [1]. On compte 17 terres rares, chacune présentant un diagramme d'énergie différent et donc des absorptions et émissions différentes. Plusieurs terres rares présentent des longueurs d'onde d'émission allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

2.1. Notation spectroscopiques

La position des niveaux d'énergie et leur recensement, peuvent être obtenus à partir de la mesure d'absorption et d'émission, comme peuvent être obtenus par le calcul. Il est possible de recenser tous les niveaux d'énergie de l'ion terre rare à partir de la connaissance de la configuration électronique décrivant pour chaque électron de cet ion à quelle couche et sous-couche il appartient. Chaque état de l'atome est caractérisé par son énergie et son moment cinétique total. D'autre part, les énergies que peuvent prendre les atomes dépendent de l'orientation des divers moments cinétiques intervenant dans l'atome.

Pour déterminer les schémas des niveaux à partir de la configuration électronique, il est donc nécessaire d'évaluer les moments cinétiques orbitaux, de spin et le moment cinétique total de l'atome ou de l'ion, afin d'obtenir les états dits de Russell-Saunders (ou termes L-S). Les notations et la composition de moment cinétiques sont rappelées dans les ouvrages de physique atomique [2,3]. A chaque niveau énergétique, correspond un terme spectroscopique noté $(^{2s+1}L_J)$, où S représente le moment résultant des couplages entre spins ($\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$), L représente le moment résultant des couplages entre orbitales ($\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$), et J le moment cinétique total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) d'où ($|L-S| \leq J \leq |L+S|$). Chaque couple (L,S) définit un terme spectroscopique, et pour une configuration électronique donnée, on a autant de valeurs de l'énergie qu'il y a de couples (L,S). Cette configuration, dans laquelle chaque niveau est caractérisé par le triplet (L, S, J), est celle dite de couplage *Russel-Saunders* ou couplage L-S.

2.2. Niveaux d'énergie

Pour comprendre comment sont obtenues les positions des niveaux d'énergie, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Où ψ est la fonction d'onde associée à l'atome, E est l'énergie du niveau et H l'Hamiltonien d'interaction. Pour un ion libre possédant N électrons, et un noyau de charge Ze , de masse supposée infinie, l'Hamiltonien H peut se décomposer sous la forme de trois termes [4]:

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{S-O} \quad (2.2)$$

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

$$H_{conf} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (2.3)$$

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

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

- H_{S-O} décrit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron i . Il est connu sous le nom de *couplage Spin – Orbite*. Les moments S et L se couplent pour aboutir à une deuxième levée de dégénérescence en sous-niveaux $^{2s+1}L_J$, définis par leurs nombre quantique J , avec $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Il s'écrit :

$$H_{S-O} = \lambda_i \sum_i s_i \cdot l_i \quad (2.5)$$

avec λ_i les coefficients de couplage Spin-Orbit.

Les Hamiltoniens H_{el} et H_{S-O} sont introduits comme perturbation. Ceci est valable dans le cas des terres rares.

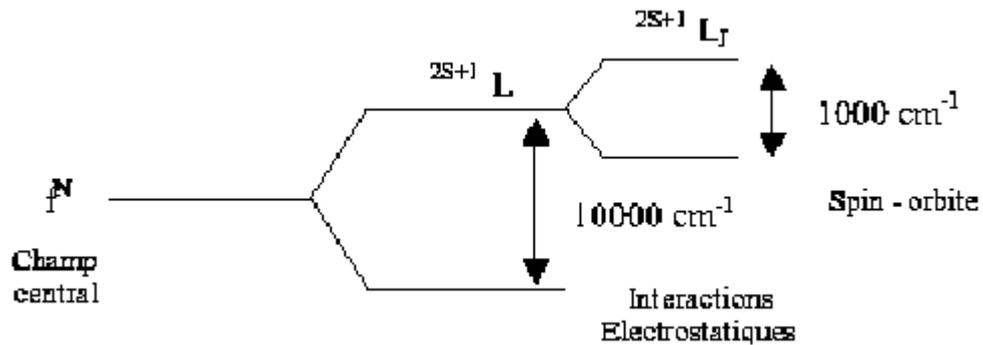


Figure (2.2): Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin - orbite.

2.3. Effet de la matrice

Pour un ion libre en symétrie sphérique, les niveaux d'énergie sont totalement dégénérés (J niveaux). Lorsque l'ion est introduit dans un matériau la symétrie change. Même si la matrice n'est pas cristalline, elle crée un champ électrostatique appelé champ cristallin dont les variations locales dépendent de l'orientation des liaisons chimiques et leur iconicité. On doit alors considérer l'influence du champ cristallin créée par les atomes de la matrice sur les électrons $4f$ des ions des terres rares. L'Hamiltonien résultant de cette perturbation peut s'écrire :

$$H = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Ce Hamiltonien va être fonction de la symétrie du champ cristallin dans le quel est introduit l'ion de terre rare. Sa perturbation est faible et n'entraîne qu'une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Cette dégénérescence des niveaux J est alors levée en M_J niveaux, appelés « niveaux Stark ». Seuls les premiers voisins de l'ion ont une influence sur la levée de la dégénérescence.

L'effet de la matrice sur l'ion de terre rare est beaucoup plus faible que l'interaction entre les électrons et l'interaction Spin-Orbit du fait de l'écran formé par les électrons $5s^2$ et $6s^2$ (Figure 2.2).

Un état $^{2s+1}L_J$ sera dégénéré en $g = J + \frac{1}{2}$ sous-niveaux dans le cas d'une transition purement dipolaire électrique et $g = 2J + 1$ sous-niveaux pour une transition purement dipolaire magnétique. En général, l'environnement de l'ion fait que nous avons $g = 2J + 1$ sous-niveaux.

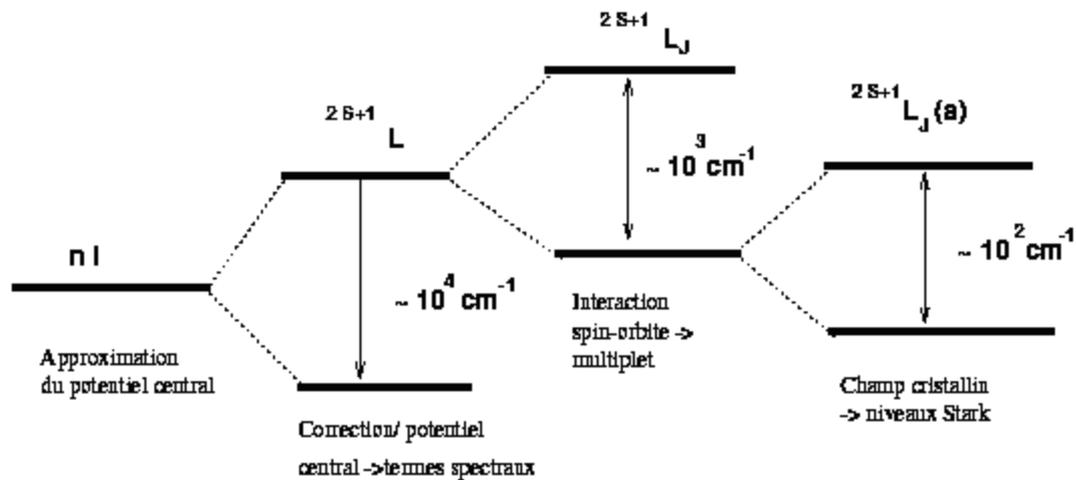


Figure (2.3) : Schéma des termes correctifs de l'hamiltonien

3. Interaction de ions terres rares avec la lumière

3.1. Règles de sélection

L'interaction des ions terres rares, dans une matrice hôte, avec un rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie, transitions régies par des règles de sélection.

L'interaction des électrons de l'ion terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [4] :

- Les interactions dipolaires électriques.
- Les interactions dipolaires magnétiques.

➤ Les transitions dipolaires électriques, lorsqu'elles sont permises, sont les plus intenses. Elles sont régies par les « règles de Laporte » :

$$\Delta l = \pm 1 ; \quad \Delta L \leq 2l ; \quad \Delta S = 0 ; \quad \Delta J \leq 2l \quad (2.7)$$

Dans le cas des ions lanthanides trivalents, on a $l=3$, donc $\Delta J \leq 6$. Si $J = 0$, seules les transitions pour lesquelles $\Delta J = 2, 4, 6$ sont permises et les transitions $J = 0$ vers J impaire sont interdite. Si nous définissons la parité d'un niveau comme étant égale à : $(-1)^{\sum_{i=1}^n l_i}$, ces règles impliquent que les transitions dipolaires électriques entre niveaux de même parité sont interdites, ce qui empêche toutes les transitions intra-configurationnelles pour la couche $4f$. Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration $4f^n$ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1}5d^1$ de parité opposée. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelées *transitions dipolaires forcées*. Cela est possible lorsque l'ion n'est pas situé sur un centre de symétrie (site non centro-symétrique). Ce phénomène est d'autant plus efficace que la symétrie du site occupé par l'ion est basse [5].

➤ Les transitions dipolaires magnétiques, sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Elles sont, quant à elles, autorisées entre états de même parité, à condition de respecter les règles suivantes :

$$\Delta S = 0 ; \quad \Delta L = 0 ; \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.8)$$

Avec la transition $J=0$ vers $J'=0$ interdite.

Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions [5].

3.2. Transitions électroniques

Il existe dans les matériaux dopés aux ions terres rares, différents types de transitions électroniques : les transitions radiatives, et non radiatives.

3.2.1. Mécanismes radiatifs : Au cours de leur propagation dans le matériau, les photons peuvent être absorbés par les ions terres rares, qui passent ainsi dans un niveau d'énergie supérieur. Ces ions excités vont ensuite retomber sur le niveau énergétique de départ en rendant le surplus d'énergie sous forme d'un photon. Tous ces phénomènes ont comme caractéristique commune l'absorption ou l'émission d'un photon. Ce sont donc des mécanismes radiatifs.

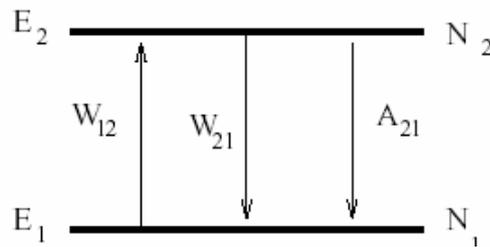


Figure (2.4) : Principaux mécanismes d'interaction rayonnement-matière

3.2.1. a) Absorption : l'absorption d'un photon est le mécanisme qui fait passer un ion du niveau «1 » au niveau « 2 ». Ce processus peut être modélisé de deux manières différentes suivant si on s'intéresse à l'évolution de l'intensité du faisceau incident au cours de la propagation ou à l'évolution du nombre d'ions excités au cours du temps. Dans les deux cas nous devons introduire la section efficace d'absorption, σ_a , qui est le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption d'un photon et le nombre d'ions par unité de volume. Si nous considérons le modèle physique simple d'une collision élastique entre les ions et les photons, dans lequel les ions dopants seraient des disques à deux dimensions, la section efficace d'absorption pourrait être interprétée comme étant l'air de ces disques, « vue » par les photons incidents. Ce paramètre a donc une dimension d'une surface.

L'intensité du faisceau diminue au cours de la propagation à travers le milieu absorbant :

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\sigma_a I(z) N_1 \quad (2.9)$$

Dans l'hypothèse d'une faible probabilité d'absorption [5], la population du niveau excité « 2 » reste négligeable par rapport à la concentration totale en ions actifs $N(\text{cm}^{-3})$ et $N_1 \approx N$.

Dans ces conditions, après intégration de l'équation (2.9), l'intensité résiduelle du faisceau laser, à la sortie du milieu absorbant d'épaisseur l , vaut :

$$I(l) = I_0 e^{-\sigma_a N l} = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2.10)$$

Le paramètre $\alpha = \sigma_a N$ est le coefficient d'absorption qui exprime en cm^{-1} . Il peut être interprété comme une probabilité d'absorption par unité de longueur.

- L'évolution de la population du niveau « 2 » au cours du temps permet de définir la probabilité d'excitation par unité de temps W_{12} :

$$\frac{dN_2(dt)}{dt} = \sigma_a D N_2(dt) = W_{12} N_2(dt) \quad (2.11)$$

Où D représente le débit de photons par unité de surface, c'est-à-dire le nombre de photons qui traversent la section droite en une seconde $D = \frac{I}{h\nu}$.

La probabilité de transition peut également être définie à l'aide du coefficient d'Einstein B_{12} (exprimé en $m^3 \cdot s^{-2} \cdot J^{-1}$):

$$W_{12}(\nu) = B_{12} \rho(\nu) \quad (2.12)$$

où $\rho(\nu)$ est la densité d'énergie par unité de surface du faisceau incident (en $J \cdot s \cdot m^{-3}$).

3.2.1. b) Emission spontanée : Les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité. Ils reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, en rendant le surplus d'énergie sous forme d'une émission de lumière. Ce phénomène est appelé l'émission spontanée et fait passer les ions du niveau « 2 » vers le niveau « 1 ». la durée de vie moyenne pendant laquelle les ions restent dans l'état excité s'appelle la durée de vie (en s) de l'état excité. Il s'agit d'une grandeur statistique dont la définition est :

$$\tau = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} t_i \quad (2.13)$$

où nous supposons que N_0 est le nombre d'ions dans l'état excité à l'instant $t=0$ et t_i la durée de vie de l'ion i .

Ce processus définit une probabilité de désexcitation spontanée par unité de temps : A_{21} (ou coefficient d'Einstein) :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (2.14)$$

d'où, pour une excitation impulsionnelle (beaucoup plus courte que la désexcitation), on a :

$$N_2 = N_0 e^{-A_{21}t} \quad (2.15)$$

dans ce cas simple (système à deux niveaux), on définit la durée de vie radiative qui s'exprime comme :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{21}} \quad (2.16)$$

Autres processus de désexcitation, ne faisant pas intervenir l'émission d'un photon, peuvent aussi apparaître, la durée de vie est dite non-radiative.

Un atome peut avoir plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_m . des transitions spontanées se produisent alors vers chacun de ces niveaux. Ces transitions sont caractérisées par les probabilités d'émission spontanée : A_{mj} . La probabilité totale de désexcitation est alors la somme de toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est égale à :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (2.17)$$

On définit le rapport de branchement pour une transition donnée $m \rightarrow i$ par la relation :

$$\beta = \frac{A_{mi}}{\sum_j A_{mj}} = A_{mi} \tau_{rad} \quad (2.18)$$

Les rapports de branchement et les durées de vie radiatives des niveaux peuvent être calculées en utilisant la théorie de Judd-Ofelt [6-7].

3.2.1. c) Emission stimulée : L'émission stimulée est un phénomène quantique directement induit par l'interaction entre un ion dans un état excité et un faisceau laser présentant des photons d'énergie correspondant à la transition $2 \rightarrow 1$. Pour obtenir l'émission stimulée d'atomes, la population N_2 du niveau d'énergie E_1 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 sera donc détruit.

L'émission stimulée possède des propriétés étonnantes : les rayonnements inducteurs et induits ont les mêmes caractéristiques (ils ont même longueur d'onde, même direction, même phase et même polarisation). Il s'est produit une « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement » qui est à l'origine du terme LASER.

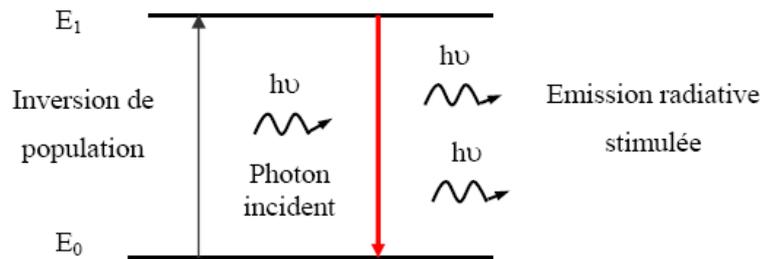


Figure (2.5) : Principe de l'émission stimulée

Nous pouvons modéliser ce phénomène de manière purement statistique en introduisant une probabilité d'émission, à l'aide de coefficient d'Einstein B_{21} :

$$W_{21}(\nu) = B_{21}\rho(\nu) \quad (2.19)$$

Le comportement temporel de la population N_2 dans le cas d'une désexcitation par émission stimulée s'écrit :

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\nu)N_2 \quad (2.20)$$

Nous pouvons également introduire la section efficace d'émission σ_e (en cm^2):

$$\frac{dN_2}{dt} = -W_{21}N_2 = -\frac{\sigma_e I_p}{h\nu} N_2 \quad (2.21)$$

où I_p est l'intensité du faisceau incident (W/cm^2).

Pour un système à deux niveaux présentant seules les désexcitations radiatives, on a :

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{12}N_1 - (W_{21} + A_{21})N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad (2.22)$$

À l'équilibre thermique, les populations des deux niveaux sont reliées par le facteur de Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.23)$$

Où $g_i = 2J_i + 1$ est la dégénérescence du niveau d'énergie E_i , T la température et k la constante de Boltzmann, et en nous plaçant dans le cas du régime stationnaire, $\frac{dN_i}{dt} = 0$, on trouve :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{W_{12}}{W_{21} + A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.24)$$

À partir de cette relation, on peut trouver l'expression de $\rho(\nu)$ la densité d'énergie par unité de surface du faisceau :

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{B_{12}}{B_{21}} \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} \quad (2.25)$$

D'après la loi de Planck, on a :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.26)$$

L'identification des termes entre les équations nous donne:

$$g_1 B_{21} = g_2 B_{12} \quad (2.27)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi^3 h \nu^3}{c^3} \quad (2.28)$$

3.2.2. Désexcitations non-radiatives

L'interaction entre un atome dans l'état excité et les modes vibratoires du matériau hôte peut entraîner une relaxation non-radiative de l'atome. Lorsqu'un ion se désexcite de façon non-radiative, l'énergie de la transition est transférée à la matrice. Cette énergie est absorbée par les vibrations des atomes présents dans le milieu. Ces vibrations, qui caractérisent la matrice hôte, sont quantifiées et. Ces modes vibratoires peuvent aussi bien être les phonons du réseau cristallin que les modes d'absorption des liaisons moléculaires d'un verre ou encore ceux des impuretés. Nous désignerons par la suite tous ces modes sous le terme de phonons. Dans la plupart des cas qui nous intéressent (visible et proche infrarouge), l'énergie des transitions électroniques entre état excité et état fondamental est plus élevée que celle du plus énergétique des phonons. La désexcitation non-radiative par phonons est donc un processus multi phonons. La probabilité de désexcitation multi phonons, W_{MP} , dépend de l'écart d'énergie entre les niveaux de la transition [8]:

$$W_{MP} = W_0 [n(\nu) + 1]^p \quad (2.29)$$

où p est le nombre de phonons nécessaire pour combler l'écart énergétique entre les niveaux (l'entier le plus petit tel que $(h\nu/p)$ soit inférieur à l'énergie maximum des phonons de la matrice), W_0 est la probabilité de transition à 0°K telle que :

$$W_0 = B.e^{-a\Delta E} \quad (2.30)$$

ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux de la transition, $a(cm)$ et $B(s^{-1})$ sont des constantes positives caractéristiques de la matrice et ne dépendant pas de l'ion terre rare ou des niveaux énergétiques impliqués, et $n(\nu)$ est le nombre de Bose :

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.31)$$

On peut remarquer que la probabilité de transition non radiative décroît avec la différence d'énergie ΔE . Lorsque cette différence est telle que le nombre de phonons p nécessaire à la transition est inférieur à 4, la probabilité de transition non radiative entre en compétition avec le processus radiatif. La probabilité de transition non radiative croît avec la température et conduit donc à une diminution de la durée de vie. La probabilité de transition décroît rapidement lorsque le nombre de phonons nécessaire $p = \Delta E/h\nu$ croit. Il est également

très différent d'une matrice à une autre, car les modes vibratoires varient énormément. D'une manière générale, l'influence de ces interactions conduit au comportement temporel suivant :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}} \quad (2.32)$$

où on introduit la durée de vie non radiative : $\tau_{nr} = \frac{1}{W_{nr}}$.

3.2.3. Transfert d'énergie

Lorsque la concentration en ions actifs est importante, les distances entre ions diminuent et ils peuvent interagir sous l'influence des forces électrostatiques (interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle...), en donnant naissance à des phénomènes de transfert d'énergie. Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un ion accepteur sans émission radiative. Ce transfert d'énergie peut s'effectuer entre ions identiques ou non identiques. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité.

- **Le transfert direct**, décrit dans la figures (2.6), est le processus à travers lequel deux ions, un dans un état excité D (donneur), l'autre dans l'état fondamental A (accepteur), peuvent échanger leur énergie. Cette énergie peut être transférée entre ions de terre rare de proche en proche, jusqu'à le rencontre d'une impureté ; dans ce cas l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons.

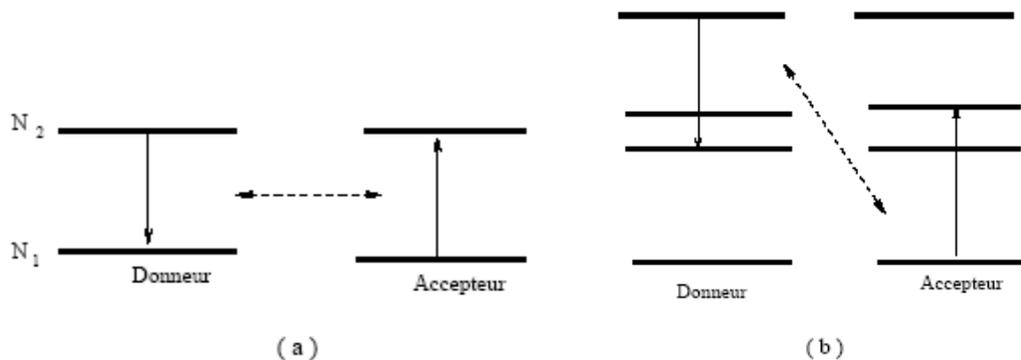


Figure (2.6) : Principe général du transfert d'énergie

- **L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE)** qui est un phénomène « d'up-conversion » (conversion des basses fréquences vers les hautes fréquences). Dans ce cas, deux ions, donneur et accepteur, se trouvant tous les deux dans l'état excité « i », échangent leur énergie. La figure (2.7) présente deux possibilités d'APTE, une résonnante (a) et une non résonnante (b), assistée par des phonons.

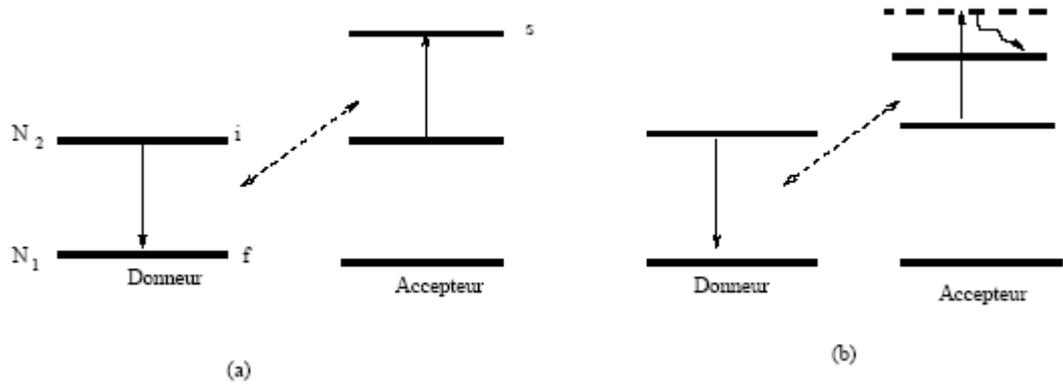


Figure (2.7) : Principe de l'addition de photon par transfert d'énergie (APTE)

Ce phénomène est décrit par le paramètre W_{UP} , défini comme suit :

$$\frac{dN_2}{dt} = -2 \cdot W_{UP} \cdot N_2^2 \quad (2.33)$$

Le facteur 2 provenant du fait que deux ions se désexcitent pour chaque transfert.

On voit donc qu'il s'agit d'un processus qui diminue l'inversion de population entre les niveaux "i" et "f", ce qui affecte le rendement de l'amplification optique.

Tous les mécanismes vus précédemment contribuent au peuplement et au dépeuplement d'un niveau énergétique. Par conséquent les probabilités de tous ces processus doivent être additionner pour obtenir la probabilité totale d'émission du niveau considéré et donc sa durée de vie:

$$\frac{1}{\tau_{mes}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{NR} \quad (2.34)$$

Où τ_{mes} et τ_{rad} sont les durées de vie mesurées et radiatives respectivement.

4. Rendement quantique

En prenant en compte les processus radiatifs et non-radiatifs, l'évolution du niveau excité 2 d'un système à deux niveaux peut s'écrire :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{mes}} N_2 = -\left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}}\right) N_2 \quad (2.35)$$

L'évolution temporelle de $N_2(t)$ suit donc la loi exponentielle :

$$N_2(t) = N_2(0) \exp(-t / \tau_{mes}) \quad (2.36)$$

Le rendement quantique est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre d'atomes initialement excités au niveau 2. Ce rendement s'écrit :

$$\eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}} \quad (2.37)$$

Pour optimiser les propriétés d'un matériau actif, il est donc important pour une même composition et une même microstructure de maximiser la durée de vie du niveau excité, de façon à tendre vers un rendement quantique proche de 1.

5. Détermination de la durée de vie radiative - Théorie de Judd-Ofelt

5.1. Détermination expérimental de la durée de vie de fluorescence

A partir du coefficient d'absorption, il est possible de calculer la durée de vie du niveau associée grâce à la relation [4] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{8\pi c n^2}{\lambda_{pic}^4} \left(\frac{2J+1}{2J'+1}\right) \frac{1}{N} \int \alpha(\lambda) d\lambda$$

J, J' : moments du multiplet initiale et finale respectivement,

N : concentration d'ions actives,

n : indice du matériau,

c : vitesse de la lumière,

λ_{pic} : longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption,

τ : durée de vie du niveau excité.

2. Détermination de la durée de vie radiative

La théorie de Judd-Ofelt a pour objectif le calcul de la probabilité d'émission dipolaire électrique radiative $A_{JJ'}$ entre deux états $|J' \rangle$ et $|J \rangle$ de la configuration $4f^n$. Elle permet aussi de déterminer la durée de vie radiative $\tau_{J'rad}$ de l'état $|J' \rangle$ et le rapport de branchement $\beta_{J'J}$ qui traduit la probabilité qu'un électron se désexcite radiativement, selon une transition particulière, par rapport à l'ensemble de toutes les transitions possibles à partir de $|J' \rangle$. Nous pouvons également calculer les sections efficaces intégrées d'émission stimulée $\bar{\sigma}_e$ et d'absorption $\bar{\sigma}_a$.

2.1. Force de transition, force d'oscillation

La force d'une transition entre deux composantes Stark, notée $S(J, J')$, est définie comme l'élément de matrice au carré de l'opérateur responsable de la transition dipolaire électrique (DE) ou dipolaire magnétique (DM):

$$S_{ed}(J, J') = |\langle J | DE | J' \rangle|^2 \quad (4.12)$$

$$S_{md}(J, J') = |\langle J | DM | J' \rangle|^2 \quad (4.13)$$

La force d'une transition entre deux multiplets est la somme des forces de transition entre les niveaux Stark:

$$S_{ed,md}(J, J') = \sum S_{ed,md}(J, J') \quad (4.14)$$

Les forces d'oscillateur sont définies par [5]:

$$f(J, J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)n^2\lambda} [\chi_{ed} S_{ed}(J, J') + \chi_{md} S_{md}(J, J')] \quad (4.15)$$

où : $\chi_{ed} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$ et $\chi_{md} = n^3$ sont des termes correctifs du champ local autour de l'ion terre rare, m est la masse de l'électron, c est la célérité de la lumière dans le vide, n est l'indice de réfraction du milieu, h est la constante de Planck et λ est la longueur d'onde moyenne de la transition.

2.2. Calcul des forces de transition

Les valeurs des forces de transitions S_{md} et des forces d'oscillateur f_{md} des transitions dipolaires magnétiques ne dépendent pas de la matrice hôte, seulement de l'ion terre rare. On peut les calculer ou bien utiliser les valeurs de la littérature pour le même ion se trouvant éventuellement dans une matrice différente.

La force de transition S_{md} est définie par la relation suivante [5] :

$$S_{md} = \left(\frac{h^2}{4\pi mc} \right) \left| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle \right|^2 \quad (4.16)$$

avec $\langle J \| L + 2S \| J' \rangle$: élément de matrice réduit de l'opérateur de l'élément $\vec{L} + 2\vec{S}$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$ considérée. Et on a [9] :

$$\text{a) } \underline{J=J'} : \begin{cases} \left| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle \right| = g\hbar [J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}, \\ \text{où : } g = 1 + \left\{ \frac{[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \right\}, \end{cases} \quad (4.17)$$

$$\text{b) } \underline{J=J-1} : \left| \langle J \| L + 2S \| J-1 \rangle \right| = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)]}{4J} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (4.18)$$

$$\text{c) } \underline{J=J+1} :$$

$$\left| \langle J \| L + 2S \| J+1 \rangle \right| = \hbar \left\{ \frac{[(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J-S)(S+L-J)]}{4(J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.19)$$

Dans le cas d'une transition dipolaire électrique, le calcul des intensités des transitions est très difficile. Les approximations de Judd et Ofelt ont permis de résoudre ce problème au prix de ces approximations :

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

D'après la théorie de Judd-Ofelt, la force d'une transition dipolaire électrique entre deux niveaux $|J' \rangle$ et $|J \rangle$ est donnée par la relation:

$$S_{ed}^{calc} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left| \langle J' || U^{(k)} || J \rangle \right|^2 \quad (4.20)$$

Les Ω_k sont des coefficients phénoménologiques traduisent l'influence de la matrice hôte sur les probabilités de transitions radiatives. Ils sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt, et ils reflètent les effets de la matrice cristalline, des fonctions d'ondes électroniques, et des séparations entre niveaux d'énergie [6].

Les $U^{(k)}$ sont les composantes de l'opérateur tensoriel réduit reflétant l'approximation du couplage intermédiaire. Les valeurs de $U^{(k)}$ sont constantes et indépendantes de la matrice hôte, et elles sont tabulées [9].

Les valeurs des Ω_k sont déterminées empiriquement soit à partir des forces de transitions, soit à partir des forces d'oscillateur, en comparant les valeurs calculées à partir de la formule (4.15) avec les valeurs déterminées expérimentalement à partir des spectres d'absorption à température ambiante. L'intensité d'une bande d'absorption est proportionnelle à la force d'oscillateur. Expérimentalement, elle est donnée par la surface sous la courbe de la

bande d'absorption. La force d'oscillateur f_{mes} peut être exprimée en fonction du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ à une longueur d'onde particulière λ par la relation [7]:

$$f_{mes} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \quad (4.21)$$

comme :

$$f_{mes} = f_{ed}^{mes} + f_{md}^{mes} \quad (4.21)$$

donc on a :

$$f_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - f_{md}^{mes} \quad (4.23)$$

et :

$$S_{ed}^{mes}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J + 1)}{8\pi^3 e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - S_{md}^{mes} \right] \quad (4.24)$$

Soit q le nombre des bandes d'absorption considérées expérimentalement, la résolution d'un système de q équation à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d'atteindre les valeurs des paramètres Ω_k . Chaque transition observé donne lieu l'équation [5]:

$$[S] = [U] \cdot [\Omega] \Rightarrow [\Omega] = ([U]^T \cdot [U])^{-1} \cdot [U]^T \cdot [S] \quad (4.25)$$

Ces paramètres s'expriment en cm^2 .

Chacun des trois paramètres est le produit de deux termes prenant l'un par rapport à l'autre une importance relative plus ou moins marquée selon que k vaut 2, 4 ou 6 :

- Le premier de ces termes traduit uniquement la symétrie du champ s'exerçant sur l'ion de terre rare.
- Le second ne dépend que du degré de covalence de la liaison terre rare-.

Ces deux effets ont une influence simultanée sur chacun des trois paramètres. La particularité de Ω_2 est d'être particulièrement sensible au degré de covalence de la liaison : plus ce degré se renforce, plus la valeur de Ω_2 est élevée.

Judd utilisait les forces d'oscillateur, alors qu'Ofelt utilisait les forces des transitions. Comme la force d'oscillateur est proportionnelle à la force de transition pour une transition donnée, on pourrait penser que les deux types d'ajustement conduisent aux mêmes valeurs des Ω_k . Mais, en réalité, ce n'est pas vrai, car la constante de proportionnalité fait intervenir la longueur d'onde moyenne de la transition considérée, et ce paramètre n'est pas la même pour les différentes transitions, d'où le désaccord entre les deux méthodes. Dans la méthode de Judd-Ofelt, les transitions radiatives $4f$ des ions des terres rares se comportent comme transitions dipolaires électriques.

5. Lasers et amplification optique

5.1. L'amplification optique

On veut dire par l'amplification optique : l'amplification d'un signal optique. L'amplificateur optique permet d'amplifier un signal en utilisant le principe de l'émission stimulée. A la sortie d'un amplificateur optique, le nombre de photons récupéré est plus grand que celui introduit à l'entrée. Pour obtenir cela il est nécessaire d'avoir une structure de niveaux d'énergie permettant une inversion de population.



Figure (2.8): Schéma de principe d'un amplificateur optique

La connaissance de la position des niveaux Stark de la terre rare dans une matrice hôte est nécessaire, puisque l'effet laser est obtenu avec un système dans lequel le niveau laser terminal est l'un des sous niveaux Stark du multiplet fondamental. Cette étude va aussi nous permettre de déterminer certains paramètres laser comme nous le verrons ensuite.

Un grand nombre de phénomènes dépendent directement de la température gênant l'attribution des niveaux. Afin de réduire au maximum la contribution de ces effets sur les spectres, l'étude spectroscopique sera réalisée à basse température pour chaque matrice.

5.2. Le Laser

Un **LASER** (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) est un amplificateur de lumière qui fait appel au principe de l'émission stimulée décrit précédemment. Le premier dispositif de ce type a été réalisé en 1960 par l'Américain Theodore H. Maiman. Un laser solide est constitué de trois éléments essentiels :

- **Un milieu amplificateur.**
- **Une source lumineuse** : permet le pompage optique du milieu actif amplificateur. Elle crée l'inversion de population entre le niveau émetteur et le niveau terminal de la transition mise en jeu.
- **Une cavité optique résonnante** constituée de deux miroirs parallèles : l'un réfléchissant, l'autre semi-réfléchissant afin que le rayonnement laser puisse sortir de la cavité.

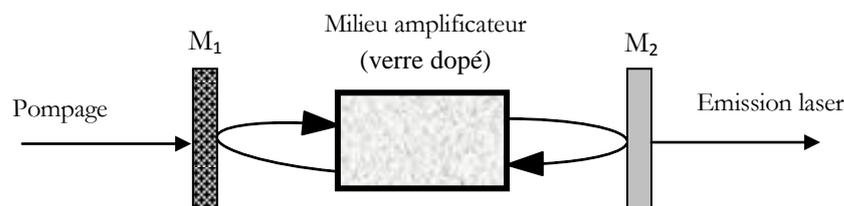


Figure (2.9) : Schéma de principe d'un diapositif laser

Pour obtenir un effet laser il faut réaliser l'inversion de population dans le milieu actif. Les systèmes laser sont souvent décrits de manière idéale par des modèles à 3 ou à 4 niveaux.

L'efficacité d'un tel laser est liée au rapport du coefficient d'absorption α_p au coefficient d'émission laser α_l par la relation:

$$\eta_L = \frac{\alpha_p}{\alpha_l} = \frac{\sigma_p}{\sigma_l} \approx 1 \quad (2.38)$$

Où σ_p et σ_l sont les sections efficaces correspondantes. Ce rapport est fixé pour une matrice donnée. Il est possible d'augmenter ce rapport en codopant la matrice avec un autre ion des terres rares ayant une transition résonnante avec celle de l'ion initial, favorisant le transfert énergétique de cet ion vers l'ion initial.

5.3. Le gain

Considérons un atome à deux niveaux, avec N_1 et N_2 les populations respectives des niveaux 1 et 2, en présence d'une onde électromagnétique se propageant dans la direction Oz et dont la distribution spectrale est centrée sur la transition de 2 vers 1. L'évolution de l'intensité lumineuse I en fonction de la propagation selon Oz est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dI_v}{dz} = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha)I \quad (2.39)$$

On utilise ici une approximation qui considère que la densité d'inversion de population $(\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)$ est constante dans le milieu amplificateur. Dans ce cas, on ne tient pas compte des équations de propagation de la pompe, du signal amplifié, et de l'émission spontanée amplifié (ASE). L'intégration de l'équation (3.3) donne :

$$I_v(z) = I_v(0) \exp[(\gamma(v) - \alpha)z] \quad (2.40)$$

Avec $\gamma(v) = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1)$ est le coefficient de gain.

Si $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_0$, on trouve l'expression simple suivante:

$$\gamma(\nu) = \sigma_0 \Delta N \quad (2.41)$$

Avec $\Delta N = N_2 - N_1$

Le gain est le rapport entre l'intensité à la sortie du milieu à celle à l'entrée :

$$G = \frac{I_\nu(L)}{I_\nu(0)} \quad (2.42)$$

Où L est la longueur de l'échantillon traversée par la lumière.

Comme la lumière incidente n'est pas répartie uniformément dans le milieu amplificateur, mais elle est confinée d'une certaine manière, et comme la répartition en ions actifs ne soit pas uniforme, on introduit un facteur de confinement Γ [10]. Et on exprime le gain par l'équation suivante :

$$G = \exp[(\Gamma\gamma(\nu) - \alpha)L] \quad (2.43)$$

Donc, pour augmenter le gain, il faut augmenter le coefficient de gain γ , et diminuer les pertes α . Une autre remarque est qu'un même gain sera obtenu par une concentration élevée ou une grande longueur d'amplification.

Le gain en décibels est donné par la relation :

$$G_{dB} = 10 \log(G) \quad (2.44)$$

Utilisant l'équation (2.43), le gain est alors donné par :

$$G_{dB} = 4.34[(\Gamma\gamma(\nu) - \alpha)L] \quad (2.45)$$

3. Verres dopés terres rares

Les matériaux d'accueil pour des ions de terres rares peuvent être groupés en deux grands groupes : les verres et les solides cristallins. L'hôte doit avoir de bonnes propriétés optiques, mécaniques et thermiques pour résister aux conditions de fonctionnement sévère rencontrées. Les matrices dans lesquelles les ions actifs sont placés peuvent significativement altérer les caractéristiques des ions. Les interactions, entre la matrice et l'ion actif, limitent le nombre utile de matériaux, car il faut prendre en compte la taille de l'ion actif, la valence et les

propriétés spectroscopiques. Idéalement, la taille et la valence de l'ion actif devront correspondre à l'ion, du réseau cristallin, substitué.

Ces deux types de matrices présentent chacune des avantages et des inconvénients liés à leurs différentes propriétés. Alors qu'il est très difficile de réaliser des monocristaux d'une longueur supérieure à quelques centimètres, cette limitation n'existe pas pour les verres et leur mise en forme est plus aisée. De plus, contrairement aux cristaux, les verres présentent des bandes d'émission plus larges utiles pour l'accordabilité en longueur d'onde et la génération d'impulsions ultra courtes, et des bandes d'absorption larges, qui permettent une plus grande tolérance pour les longueurs d'onde de pompe. Par ailleurs, tous solide, cristallin ou vitreux, peut accepter les ions terres rares. Pour les cristaux comme pour les verres, le premier critère de choix sera de comparer l'écart entre les niveaux d'énergie de l'ion terre rare considérée et la fréquence maximum du quanta de vibration de la matrice (phonon). On cherchera le maximum de concentration.

Cependant, la facilité de mise en forme des verres ainsi que l'accordabilité en longueur d'onde pour le pompage nous ont poussés à porter notre choix sur l'élaboration d'une matrice vitreuse. De plus, les verres ont prouvé par leurs multiples avantages, leur potentiel dans diverses applications en optique et photonique. Plusieurs critères vont nous permettre une sélection parmi les différentes familles de verres existantes:

- Stabilité importante, caractérisé par un grand $\Delta T = T_x - T_g$ (avec T_x la température de cristallisation et T_g la température de transition vitreuse)
- Transparence allant de 300 nm à 700 nm au minimum et couvrant tout le visible
- Faible énergie de phonon afin de limiter certains processus non radiatifs
- Conduction thermique forte pour éviter les phénomènes d'échauffement
- Favorable à la réalisation de différentes formes : guides d'onde, fibre optique, microstructure,...

La figure 2.10 Montre les longueurs d'ondes approximatives des ions de terres rares dans les verres, les longueurs exactes sont dépendent de la composition de verre, la température et les niveaux Stark spécifiques considérés.

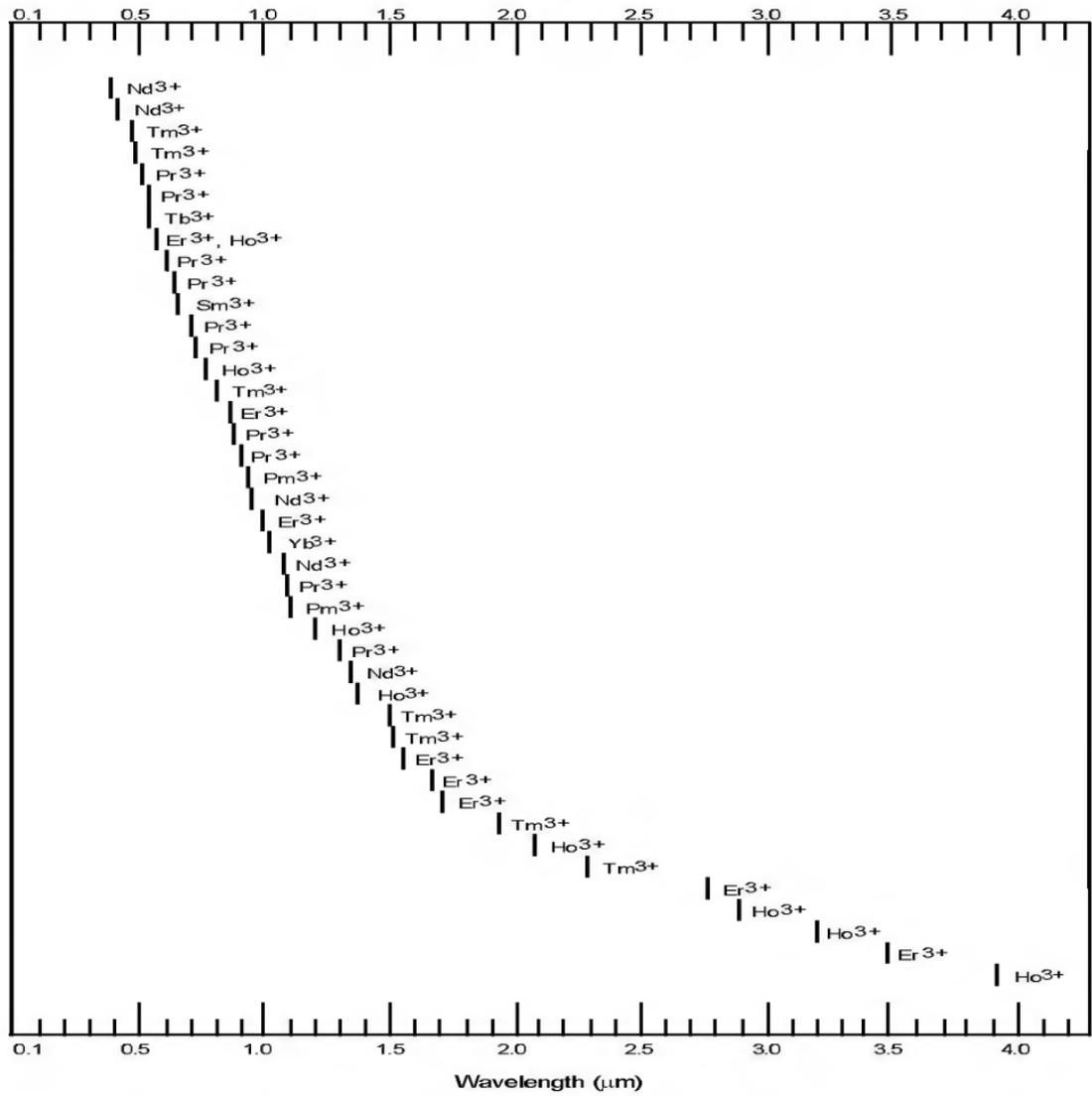


Figure 2.10 : Longueurs d'ondes approximatives des ions de terres rares dans les verres [11]

Le tableau (2.1), illustre quelques transitions radiatives pour quelques ions terres rares dans des verres d'oxydes, fluorés et chalcogénures.

Tableau 2.1 : Quelques transitions radiatives des ions : Tm^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Nd^{3+} .

| L'ion | $\lambda_{em}(nm)$ | Transition | Verres | |
|-----------|--------------------|---------------------------|------------|---------|
| | | | Oxydes | fluorés |
| Tm^{3+} | ~455 | $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ | - | √ |
| | ~482 | $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ | √ | √ |
| | 803-825 | $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ | Non | √ |
| | 1460-1510 | $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ | Non | √ |
| | ~1510 | $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ | - | √ |
| | 1700-2015 | $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ | √ | √ |
| | 2250-2400 | $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ | - | √ |
| Pr^{3+} | ~490 | $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ | - | √ |
| | ~520 | $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ | - | √ |
| | 601-618 | $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ | - | √ |
| | 631-641 | $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ | - | √ |
| | 707-725 | $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ | - | √ |
| | 880-886 | $^3P_1 \rightarrow ^1G_4$ | - | √ |
| | 902-916 | $^3P_1 \rightarrow ^1G_4$ | - | √ |
| | 1060-1110 | $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ | √ | - |
| | 1260-1350 | $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ | Non | √ |

| | | | | |
|------------------|-----------|-------------------------------------|------------|---|
| Ho ³⁺ | ~550 | $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ | Non | √ |
| | ~1380 | $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_5$ | - | √ |
| | 2040-2080 | $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ | √ | √ |
| | ~2900 | $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ | Non | √ |
| Er ⁺ | ~550 | $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | Non | √ |
| | ~850 | $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ | Non | √ |
| | 980-1000 | $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | Non | √ |
| | 1500-1600 | $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | √ | √ |
| | ~1660 | $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ | Non | √ |
| | ~1720 | $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ | Non | √ |
| | ~2700 | $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ | Non | √ |
| Nd ³⁺ | 900-950 | $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ | √ | - |
| | 1000-1150 | $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ | √ | √ |
| | 1320-1400 | $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ | √ | √ |

Conclusion

Dans ce chapitre, on a rappelé l'origine des niveaux d'énergie des ions terres rares dans un milieu solide. En suite on a présenté les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétique avec les ions terres rares et on a cités les divers paramètres spectroscopiques de ces ions. Aussi, on a rappelé les notions de base des lasers et l'amplification optique et on a discuté brièvement l'effet des matrices hôtes sur les propriétés spectroscopiques des terres rares. Enfin, on a discutés les différents critères pour choisir un meilleur candidat (couple terre rare/ verre) pour les applications citées.

Bibliographie

- [1] Marc Le Flohic, Contribution à l'étude et à la réalisation des lasers à fibre dopée aux ions de Terres Rares, Thèses Doctorat, Université de Rennes1, (1991)
- [2] C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloê, Mécanique quantique, Hermann, Paris, (1986)
- [3] B. Cagnac, J-C. Pebay-Peyroula, Physique atomique, Dunoud, (1975)
- [4] Yoann Jestin, Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, Thèses Doctorat, Université du Maine, (2002)
- [5] Ion Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopées erbium: spectroscopie et amplification optique, Thèse Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2003)
- [6] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, Phys. Rev. 127, 750-761, 1962
- [7] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, J. Chem. Phys. 37, 511-520, 1962
- [8] W.J. Miniscalco, Optical and electronic properties of rare-earth ions in glasses. In M.J.F. Digonnet, editor, Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, chapitre 2, pages 17-113. Marcel Dekker, New York, 2001.
- [9] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . J. Chem. Phys. 49, 4424 (1968).

[10] Xavier Orignac, fabrication et caractérisation de guides d'ondes sol-gel dopés terres-rares pour réalisation d'amplificateurs optiques intégrés, Rapport de thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, (1997).

[11] Marvin. J. Weber, Handbook of Laser Wavelengths. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.

CHAPITRE 3

Chapitre 3 :

Procédures Expérimentales

1. Introduction

Avant de passer à l'étape d'élaboration d'un verre, Plusieurs critères doivent être pris en considérations comme le type de verre voulu, le choix et la qualité des produits de départ, le creuset adéquat, les réactions chimiques et les échanges qui peuvent se produire avec l'atmosphère pendant la fusion des constituants avant l'obtention du verre.

Dans les paragraphes suivants, nous décrivons en détail la synthèse des verres et les différentes techniques utilisées pour étudier leurs propriétés thermiques, mécaniques et optiques.

2. Synthèse des verres

Mode opératoire

Les produits utilisés pour la synthèse des verres sont: NaPO_3 , PbCl_2 , BaCl_2 , ZnF_2 , SrF_2 , ErF_3 , YbF_3 , HoF_3 . Ces produits proviennent des fournisseurs habituels des laboratoires de recherche : Prolabo, Riedel-de Haën, Merck-BDH, STEM Chemicals.

La préparation des échantillons de verres a été effectuée à partir du mélange stœchiométrique des produits de départ. Ce mélange (environ 5g) est placé dans un creuset de platine qui possède une bonne résistance aux hautes températures et n'interagit pas avec les produits de départ, et après chaque utilisation, le creuset est nettoyé avec de l'hydrogénosulfate de potassium KHSO_4 .

Le creuset de platine est chauffé sur un bec de benzène à une température qui peut monter jusqu'à 900°C pendant environ 15 et 20 minutes. Le mélange doit être porté jusqu'à une température permettant l'homogénéisation du bain. Une agatation mécanique permet de libérer les bulles de gaz piégées au sein de bain fondu afin d'assurer cette homogénéité.

Finalement, les mélanges sont coulés dans des moules en laiton préchauffés au dessous de la température de transition vitreuse pour éviter un choc thermique trop brutal. Un

recuit thermique de l'échantillon vitreux est réalisé pendant plusieurs heures afin d'éliminer les tensions internes d'origine mécanique ou thermique créées lors de la trempe. Il est suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

Après le recuit, les échantillons de verre sont taillés et polis à l'aide d'une polisseuse animé d'une vitesse de rotation d'environ 300 tr/min. Les échantillons vitreux obtenus à l'issue du polissage ont des faces parallèles et des surfaces permettant la caractérisation optique. Par contre, quelques défauts locaux, comme les rayures et l'écart à la planéité, sont difficiles à éviter.



Figure (3.1) : échantillons vitreux après le polissage

2. Propriétés thermiques

Les températures caractéristiques de verres (température de transition vitreuse et de cristallisation) ont été mesurées par la technique de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

2.1. Principe

La calorimétrie différentielle à balayage, en anglais : Differential Scanning Calorimetry (DSC) est une technique qui permet d'accéder aux propriétés thermiques d'un matériau tel que la capacité calorifique, l'enthalpie et les températures caractéristiques (la température de transition vitreuse, température de cristallisation et de fusion) par la mesure de dégagement de chaleur (phénomène exothermique) ou d'absorption de chaleur (phénomène endothermique). Le principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la

différence de température ΔT entre un échantillon et une référence lorsqu'on varie la température du four. La référence est un matériau inerte ne présentant pas de transitions dans la gamme de températures considérée. Dans les systèmes de mesure DSC à flux de chaleur, les capsules contenant l'échantillon et la référence reposent sur un disque ayant une bonne conductivité thermique qui est relié à un four massif dont la température est programmable. Chaque capsule est entouré de plusieurs thermocouples connectés en série et permettant la mesure précise de ΔT . Lorsqu'une transition (par exemple une transition vitreuse, un processus de cristallisation ou de fusion, etc.) a lieu dans l'échantillon, la chaleur émise ou absorbée par ce dernier modifie le flux de chaleur résultant vers l'échantillon. Notons que l'échange de chaleur entre le four, l'échantillon et la référence se fait essentiellement via le disque et amélioré par la présence, dans l'enceinte, d'un gaz inerte de conductivité thermique élevée (par exemple l'hélium).

L'analyse calorimétrique différentielle (D.S.C) d'un verre nous permet de déterminer les quatre températures caractéristiques du matériau. La figure 3.3 présente une courbe D.S.C typique d'un verre avec :

T_g : température de transition vitreuse

T_x : température de début de cristallisation

T_p : température au sommet de l'exotherme de cristallisation

T_f : température de fusion

Les températures T_x et T_p sont définis comme le point d'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic. T_g est déterminée par le point d'intersection entre la tangente à la ligne et la tangente au point d'inflexion de la courbe.

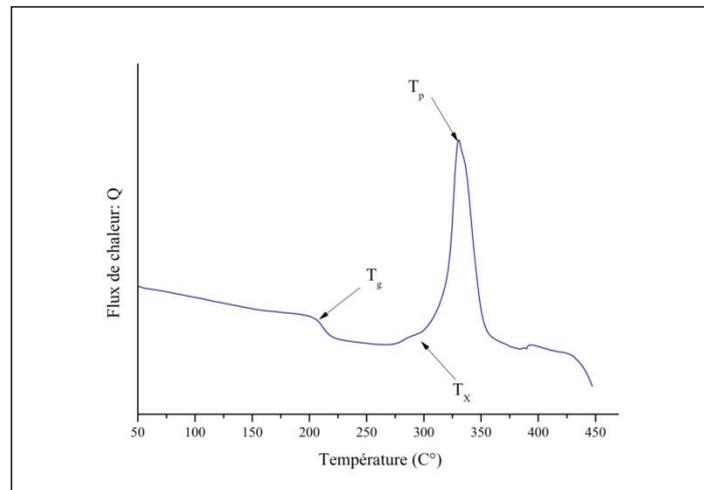


Figure (3.2) : Courbe DSC pour un échantillon avec 30% mol de PbCl_2

2. 2. Appareillage

La température de transition vitreuse des verres a été déterminée à l'aide d'un appareil DSC 2910 (TA Instruments), avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère neutre d'hélium. La précision sur la mesure est de $\pm 2^\circ\text{C}$. L'échantillon est constitué de quelques milligrammes de poudre placés dans une capsule en aluminium tandis qu'une seconde capsule est utilisée comme référence.



Figure (3.3) : L'appareil DSC 2910 (TA Instruments)

2.3. Mode opératoire

Les échantillons à analyser sont pesés dans une capsule en aluminium (5-10mg) puis déposés dans le four où se trouve une capsule vide comme une référence. Les échantillons sont soumis à une montée en température dans une plage de 0°C à environ 500°C. La différence de flux thermique entre l'échantillon et la référence est enregistrée en fonction de la température.

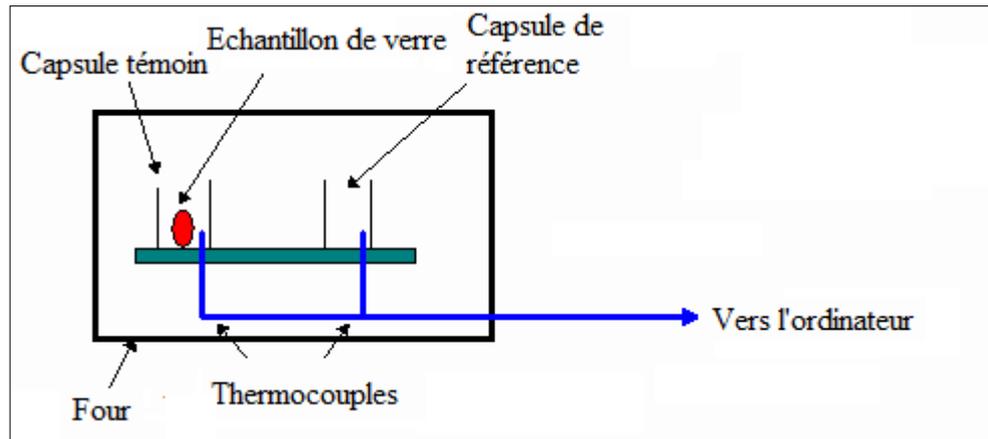


Figure (3.4) : schéma d'un DSC

3. Propriétés mécaniques

3.1. Masse volumique

La masse volumique ρ est la masse par unité de volume. De nombreuses méthodes sont utilisées pour la mesure de la masse volumique. La méthode du pycnomètre permet en travaillant soigneusement d'atteindre la quatrième décimale.

Dans notre cas on a utilisé le pycnomètre à Hélium, ACCUPYC 1330 (Micrometrics à déplacement d'hélium). Cet appareil utilise usuellement trois volumes de chambre (1cc, 3,5cc, 10cc). Sous température ambiante le gaz (ici l'Hélium, la petite taille de ses atomes lui permettant de pénétrer dans tous les interstices) est introduit sous pression donnée dans une enceinte de référence, puis dans l'enceinte contenant l'échantillon de masse connue à analyser. L'appareil permet de mesurer le volume de l'ensemble, et à partir de la différence de pression mesurée il est possible de trouver le volume de l'échantillon et d'en déduire sa masse volumique.



Figure (3.5) : Pycnomètre à Hélium, ACCUPYC 1330

3.2. Modules élastiques

La mesure des modules d'élasticités est effectuée par échographie ultrasonore (figure 3.6). Le principe de la méthode est basé sur la mesure des vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T de l'onde ultrasonore générée à partir d'une différence de potentiel dans un transducteur piézoélectrique. Ce dernier qui joue le rôle d'émetteur et de récepteur à la fois, transmet une impulsion mécanique par l'intermédiaire d'un gel. L'onde se propage dans le verre est réfléchi sur la face opposée de l'échantillon. La vitesse de propagation de l'onde dépend directement de la rigidité des liaisons du matériau.

Les vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans les échantillons, déterminée par la relation :

$$V = \frac{2L}{\tau} \quad (3.1)$$

Avec τ : période (μs) ; L : épaisseur de l'échantillon en (mm).

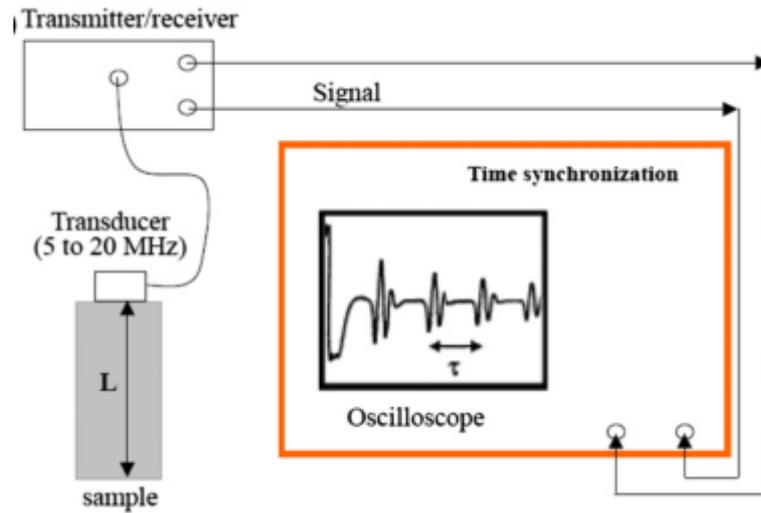


Figure (3.6) : Montage expérimental utilisé pour la détermination des modules élastiques [1]

Dans un solide amorphe (verre), la déformation élastique produite par une petite contrainte peut être décrite par le module d'élasticité longitudinal (L) et le module de cisaillement (G) donnés par:

$$L = \rho V_L^2 \quad (3.2)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (3.3)$$

Où ρ est la masse volumique de l'échantillon, V_L est la vitesse longitudinale et V_T est la vitesse transversale.

La combinaison de la masse volumique et de vitesse du son est utilisée pour estimer le module de d'élasticité volumique (K), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) en tant que données par les relations ci-dessous [1-2]:

$$K = \frac{\rho (3V_L^2 - 4V_T^2)}{3} \quad (3.4)$$

$$E = \frac{\rho V_T^2 (3V_L^2 - 4V_T^2)}{(V_L^2 - V_T^2)} \quad (3.5)$$

$$\sigma = \frac{(V_L^2 - 2V_T^2)}{2(V_L^2 - V_T^2)} \quad (3.6)$$

La micro-dureté exprime la contrainte nécessaire pour éliminer le volume libre de verre qui peut être écrit par la relation suivante:

$$H = \frac{(1-2\sigma)E}{6(1+\sigma)} \quad (3.7)$$

La transmission et la réflexion de l'énergie sonore dans l'échantillon de verre est déterminée en utilisant l'impédance acoustique (Z) :

$$Z = \rho V_L \quad (3.8)$$

La température de Debye θ_D est donnée par :

$$\theta_D = \frac{h}{K} \left[\frac{9N}{4\pi V} \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (3.9)$$

4. Mesures optiques

4.1 Indice de réfraction linéaire

Lorsque la lumière traverse deux milieux d'indice de réfraction différent, elle est réfractée. Cette réfraction est due à la différence de vitesse de la lumière dans ces deux milieux. Si un rayon lumineux passe de l'air, avec une vitesse c dans un verre, sa vitesse de propagation se réduit à v , à la suite des interactions qui s'effectuent entre le rayonnement lumineux et les ions qui composent le verre. On définit alors l'indice de réfraction n d'un milieu par le rapport :

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.10)$$

Avec : c : vitesse de la lumière dans le vide (l'air)

v : vitesse de la lumière dans le milieu d'indice n (verre)

Ce phénomène peut être décrit par la loi de la réfraction :

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad (3.11)$$

Dans cette équation, θ_1 et θ_2 désignent l'angle du rayon lumineux avec la normale, respectivement dans l'air et dans le verre, et n représente l'indice de réfraction du verre (figure 3.8).

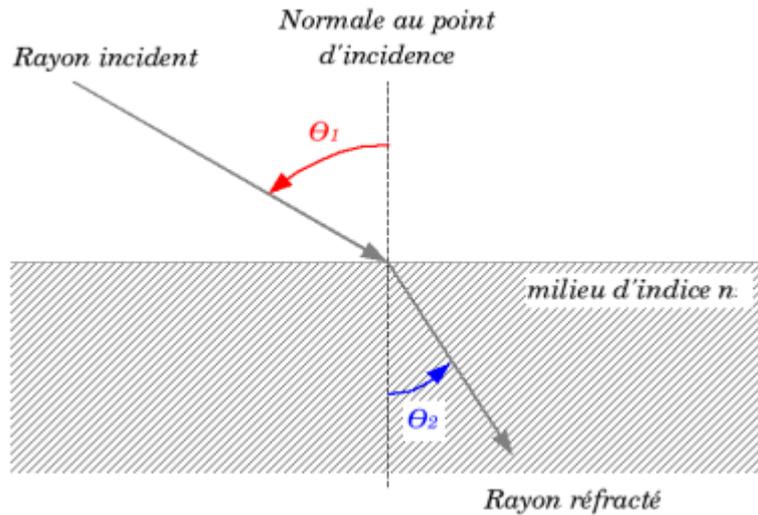


Figure (3.7) : réfraction de lumière entre deux milieux

L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre. Dans le vide, la vitesse de la lumière est la même quelle que soit la longueur d'onde, ce qui n'est pas le cas dans tous les autres milieux. Donc l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde λ . Ce phénomène s'appelle la dispersion. Lorsque la longueur d'onde λ augmente, la valeur de l'indice de réfraction diminue.

L'indice de réfraction a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé. Seules les compositions permettant d'obtenir des échantillons convenables présentant au moins deux faces perpendiculaires susceptibles d'être polies sont retenues pour les mesures de l'indice de réfraction. L'erreur de la mesure est de 0,005.

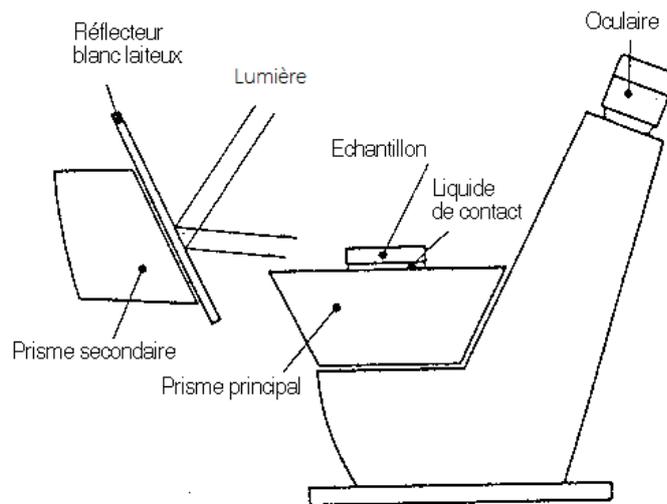


Figure (3.8) : présentation de la mesure avec un réfractomètre d'Abbé

4.2 Transmission optique

Une substance quelconque est gênée pour transmettre la lumière à cause de l'interaction entre cette substance et l'énergie lumineuse, ce qui peut se produire dans le cas des matériaux qui possèdent des électrons libres comme les métaux qui sont complètement opaques à la lumière.

La fenêtre de transmission ou transparence d'un verre est délimitée par deux frontières dans le spectre électromagnétique. La frontière bandgap, aux courtes longueurs d'onde, correspond à l'absorption de la lumière par des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau. La frontière multiphonon, aux grandes longueurs d'onde, est due aux vibrations des liaisons chimiques et à leurs harmoniques. Ces deux types d'absorption sont dits intrinsèques au matériau, ils dépendent en effet directement des éléments chimiques du constituant.

Transmission dans l'UV-Visible

L'absorption de la lumière dans l'UV-Visible est conditionnée par son interaction avec les ions du verre. La limite d'absorption correspond donc au seuil à partir duquel tout rayonnement est absorbé.

L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond au gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse.

Pour les plus petites longueurs d'ondes, l'énergie de la radiation sera plus importante, on aura alors l'absorption par transition entre ces deux bandes et le verre n'est plus transparent.

Nos spectres de transmission dans l'UV-Visible ont été enregistrés, à l'aide d'un Spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 opérant entre 200 et 3000 nm.



Figure 3.8 : Spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050

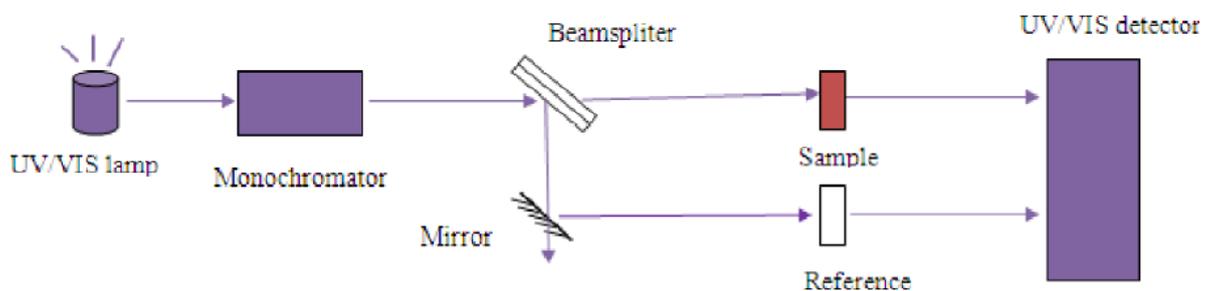


Figure 3.9 : Schéma d'un spectromètre UV/VIS

Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les différents procédés expérimentaux utilisés pour la synthèse et la caractérisation des échantillons au cours de notre étude. Les résultats et la discussion de cette étude seront présentés dans les chapitres suivants.

Bibliographie

- [1] W.H. Wang, The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 487–656.
- [2] A. Vershneya, *Fundamental of inorganic glasses*. Sheffield: Society of Glass Technology, (2006).

CHAPITRE 4

Chapitre 4 :

Synthèses et caractérisations

1. Introduction

Les matériaux vitreux inorganiques s'avèrent être des bons candidats pour les applications optiques. Parmi ces matériaux, les verres de phosphate ont un potentiel intéressant. En effet, ils sont caractérisés par une grande fenêtre de transmission et une bonne transparence dans l'ultraviolet [1]. Les verres phosphatés se singularisent des silicates par leurs faibles températures de fusion [2]. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique [3]. Cette propriété liée à leur caractère hygroscopique limite considérablement le développement de ces verres. Cependant les derniers travaux de recherche ont montré que l'introduction de quelques oxydes (ZnO , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO) améliore fortement la résistance à la corrosion [4-6].

Le rôle structural du plomb dans les verres a fait l'objet de plusieurs études [7]. Des verres, contenant le plomb, sont utilisés largement dans l'industrie optique, électronique et d'autres domaines d'ingénierie. Dans les années récentes, ces matériaux attirent l'attention des chercheurs. Cependant, le nombre des travaux sur les verres, contenant du chlore, reste limiter.

2. Choix de compositions

Des études antérieures sur les verres de fluorures ont montré le pouvoir vitrificateur des fluorures de métaux de transition [8]. Les cations divalents montrent une basse énergie de phonon et devraient être transparents à une plus grande longueur d'onde dans le spectre IR. Peu de verres de ce type ont été étudiés à cause de leur tendance à la dévitrification. Le fluorure de zinc a été en grande partie employé en verres multi-composants. Plusieurs verres ternaires basés sur ZnF_2 ont été étudiés [9]. En effet, des travaux avaient mis en évidence l'existence d'un verre dans le système binaire ZnF_2 - SrF_2 [10], mais il se révèle peu stable et il se cristallise rapidement. L'adjonction d'un troisième élément permet de le stabiliser. L'introduction du phosphore a permis de diminuer leur tendance à la recristallisation et donne un verre fluoro-phosphate. Nombreux verres fluoro-phosphates ont été étudiés [11-15], la plupart d'entre eux sont basés sur les alcalins, les alcalin-terreux ou les polyphosphates trivalents ayant la formule générale $\text{M}(\text{PO}_3)_n$, avec $n = 1, 2$ ou 3 . Le métaphosphate de sodium NaPO_3 étant connu comme formateur du réseau vitreux [16], nous

l'avons associé au $\text{ZnF}_2\text{-SrF}_2$ afin d'obtenir des verres massifs et stables à des caractéristiques physiques et optiques diverses. Parmi les autres caractéristiques, ils peuvent avoir une bonne transmission dans le spectre UV et accueillir des cations de terres rares, cela conduit à des dispositifs optiques actifs.

Les possibilités d'introduction de chlore dans les systèmes vitreux sont très limitées. Une petite quantité de chlore (1-2%) ajoutée à des verres silicatés accélère la fusion et l'affinage et diminue la viscosité du verre. Il est plus facile d'obtenir des verres phosphates avec un teneur plus élevée en chlore [17]. L'introduction de chlore dans les verres fluorés provoque une augmentation de l'indice de réfraction [18]. Les systèmes de verres phosphates contenant du chlore sont transparents et résistants aux produits chimiques avec une large gamme de coefficient de dilatation thermique et une grande transmittance entre 200 et 4000 μm [17].

Dans ce travail, nous étudions deux systèmes halogénophosphatés dont les compositions molaires sont respectivement : $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{LnF}_3$ (Ln=Er, Ho et/ou Yb) et $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$ (Ln=Ho et/ou Yb).

2.1. Le Système : $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{LnF}_3$ (Ln=Er, Ho et/ou Yb)

2.1.1. Synthèse de verres

Le tableau (4.1) donne les domaines vitreux pour les systèmes vitreux préparés :

| Composition (mol%) | | NaPO_3 | PbCl_2 | BaCl_2 | ErF_3 | HoF_3 | YbF_3 |
|--------------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| Nom d'échantillon | NP | 50-100 | 0-50 | - | - | - | - |
| | NB | 70-100 | - | 0-30 | - | - | - |
| | NPB | 80 | 10 | 10 | - | - | - |
| | NPE | 90 | 8-9 | - | 1-2 | - | - |
| | NPBE | 79-80 | 10 | 10 | 1-2 | - | - |
| | NPH | 90 | 9 | - | - | 1 | - |
| | NPHY | 90 | 8 | - | - | 1 | 1 |
| | NPBH | 80 | 9 | 10 | - | 1 | - |
| | NPBHY | 80 | 8 | 10 | - | 1 | 1 |

Tableau (4.1) : Domaines vitreux pour les systèmes $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{LnF}_3$

2.1.2. Caractérisation

2.1.2.1. Caractérisation thermiques

Les températures caractéristiques de verre : T_g (température de transition vitreuse), T_x (température de début de cristallisation) et T_p (température du sommet du pic de cristallisation) sont mesurées à partir des courbes de DSC.

Le but principal de l'analyse thermique est de déterminer les températures caractéristiques des échantillons vitreux et évaluer les critères de stabilité vis-à-vis de la dévitrification.

Le facteur de stabilité ΔT , défini par la différence entre T_x et T_g , est calculé. La stabilité de ces verres est analysée à l'aide du paramètre de Hurby défini par [19]:

$$H = \frac{(T_x - T_g)}{T_g} \quad (4.1)$$

et à l'aide de paramètre de Saad et Poulain défini par [20]:

$$S = \frac{[(T_p - T_x)(T_x - T_g)]}{T_g} \quad (4.2)$$

- **Le système (100 - x) NaPO₃ - xPbCl₂**

Les valeurs des températures T_g , T_x et T_p ainsi le facteur de stabilité, le paramètre de Hurby et le paramètre de Saad-Poulain sont présentés dans le tableau (4.2)

| NaPO ₃ (mol%) | PbCl ₂ (mol%) | T_g (°C) | T_x (°C) | T_p (°C) | $\Delta T = T_x - T_g$ (°C) | H | S |
|-----------------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|-----------------------------|-------|--------|
| 100 | 0 | 262 | 343 | 407 | 81 | 0,310 | 19,911 |
| 90 | 10 | 245 | 345 | 400 | 101 | 0,412 | 22,375 |
| 80 | 20 | 201 | 293 | 331 | 92 | 0,458 | 17,218 |
| 70 | 30 | 204 | 315 | 331 | 111 | 0,545 | 8,547 |
| 60 | 40 | 195 | 296 | 326 | 101 | 0,518 | 15,230 |
| 50 | 50 | 183 | 276 | 297 | 93 | 0,509 | 10,648 |

Tableau (4.2) : les valeurs de T_g , T_x , T_p , ΔT , H et S pour le système (100 - x) NaPO₃ - xPbCl₂

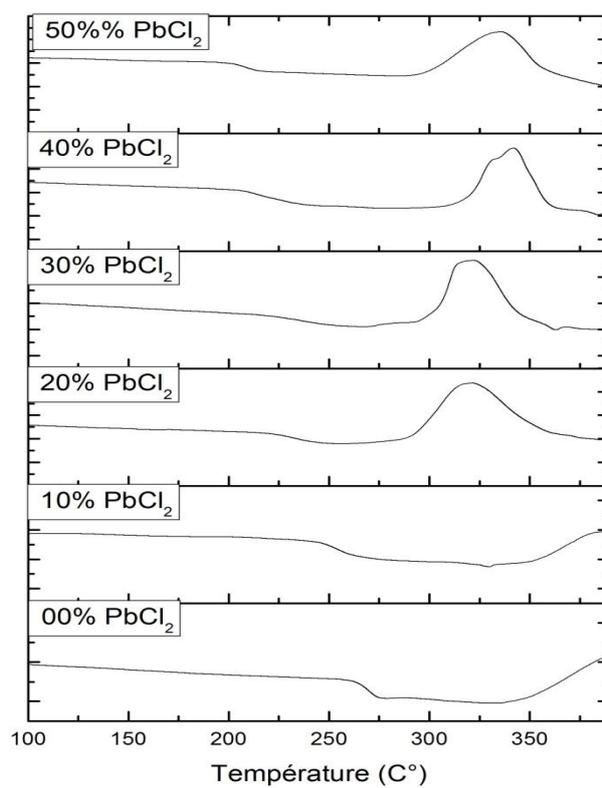
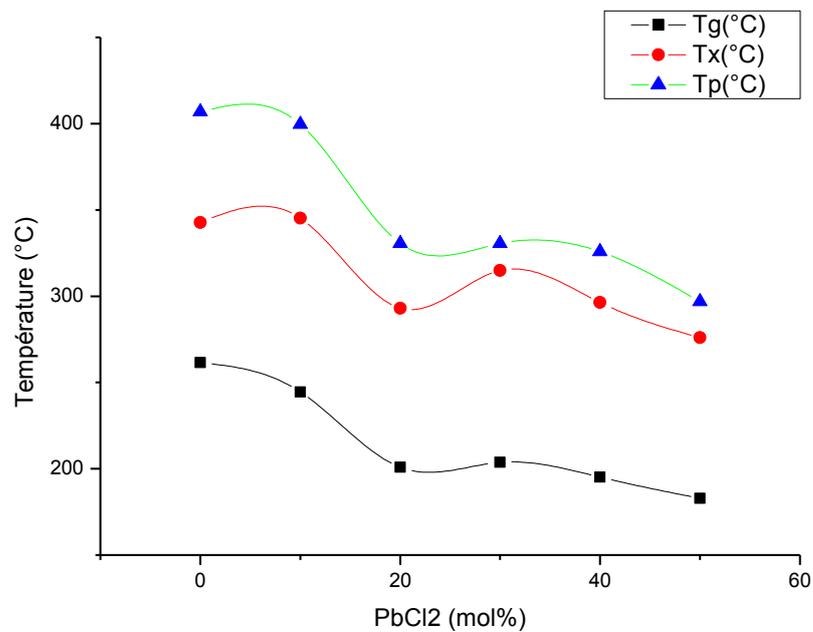


Figure (4.1) : Courbe DSC pour le système NP

Figure (4.2) : Evolution des températures T_g , T_x et T_p en fonction de la teneur en $PbCl_2$

La détermination de T_g et T_x est très intéressante pour de nombreuses raisons, en termes pratiques, T_g est une mesure approximative de la température supérieure d'utilisation pour une composition donnée, et le recuit des échantillons de verre est réalisé un peu au-dessous de T_g . T_x définit une limite supérieure sûre pour le traitement de la fonte si la dévitrification est à éviter. La température de transition vitreuse est une grandeur dépendant de l'organisation des atomes au sein du réseau vitreux. Elle est fortement liée à la densité de recouvrement des liaisons covalentes, à la longueur et au nombre des liaisons entre cations et anions. Elle dépend alors du volume libre existant entre les entités structurales et sa valeur est corrélée à la rigidité du réseau [21]. L'augmentation des valeurs de la température de transition vitreuse peut s'expliquer par une augmentation des énergies de liaison et une augmentation de la densité des liaisons.

Plus que les liaisons sont plus fortes et leur nombre est important, plus que la mobilité des atomes est difficile, ce qui induit une augmentation de la viscosité du verre en surfusion ce qui fait augmenter la valeur de T_g . Une valeur élevée de la température de transition vitreuse correspond à une grande connectivité du réseau vitreux.

La diminution de T_g peut être attribuée au raccourcissement des chaînes phosphatées. L'évolution des températures T_g , T_x et T_p en fonction de la teneur en $PbCl_2$, est représentée sur la figure (4.2). L'ajout de $PbCl_2$ conduit à une diminution de T_g presque linéaire.

La quantité ΔT a souvent été utilisée comme une mesure approximative de la capacité de formation de verre d'une masse fondue, elle représente la résistance à la dévitrification lors de la coulée. Pour cette raison, elle est souvent utilisée comme un critère d'évaluation pour déterminer la stabilité du verre. Pour avoir une marge de manœuvre pour les opérations telles que la fabrication de fibres ou la préparation d'objets de verre, il est souhaitable d'avoir $(T_x - T_g)$ aussi grande que possible afin d'éviter le risque de provoquer une recristallisation. Dans le tableau (4.2), nous pouvons voir que tous les échantillons de verre ont relativement une grande valeur de ΔT (proche à $\sim 100^\circ C$), ce qui indique que ces échantillons de verre sont stables thermiquement et résistants à la dévitrification, ce que explique la facilité d'obtention de ces verres lors de la synthèse : Les verres sont coulés sans trempe.

Le paramètre de Saad et Poulain prend en compte la différence de température entre la transition vitreuse et le début de cristallisation. Plus cette différence est grande, plus le verre sera stable. L'allure du pic de cristallisation est également à prendre en considération. Plus le pic est large, c'est-à-dire $(T_p - T_x)$ grand, plus le verre sera stable et résistant à la dévitrification.

- **Le système (100 – x– y) NaPO₃ – x PbCl₂ – y BaCl₂ : LnF₃ (Ln = Er, Yb et/ou Ho)**

En raison que la plus part des échantillons ne présentent pas un pic de cristallisation qu'après la température de 450°C, on a analysé la stabilité thermique des verres avec le facteur de stabilité ΔT uniquement. Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans le tableau (4.3) :

| Nom | Composition | T _g | T _x | T _x -T _g |
|---------|--|----------------|----------------|--------------------------------|
| NP | 80NaPO ₃ -10PbCl ₂ -10BaCl ₂ | 262,91 | 342,17 | 79,26 |
| NPH1 | 90NaPO ₃ -9PbCl ₂ -1HoF ₃ | 263,64 | 358,54 | 94,9 |
| NPH1Y1 | 90NaPO ₃ -8PbCl ₂ -1HoF ₃ -1YbF ₃ | 265,12 | 365,36 | 100,24 |
| NPBH1 | 80NaPO ₃ -9PbCl ₂ -10BaCl ₂ -1HoF ₃ | 279,42 | 383,88 | 104,46 |
| NPBH1Y1 | 80NaPO ₃ -8PbCl ₂ -10BaCl ₂ -1HoF ₃ -1YbF ₃ | 271,15 | 368,61 | 97,46 |
| NPE1 | 90NaPO ₃ -9PbCl ₂ -1ErF ₃ | 272,78 | 375,1 | 102,32 |
| NPE2 | 90NaPO ₃ -8PbCl ₂ -2ErF ₃ | 274,91 | 407,73 | 132,82 |
| NPBE1 | 80NaPO ₃ -9PbCl ₂ -10BaCl ₂ -1ErF ₃ | 270,81 | 380,06 | 109,25 |
| NPBE2 | 79NaPO ₃ -9PbCl ₂ -10BaCl ₂ -2ErF ₃ | 266,89 | 367,54 | 100,65 |

Tableau (4.3) : T_g, T_x et ΔT pour le système (100 – x– y) NaPO₃ – x PbCl₂ – y BaCl₂ : LnF₃

Les échantillons présentent une valeur de ΔT presque égale ou supérieure de 100°C ce qui signifie une bonne stabilité thermique contre la dévitrification.

Les températures caractéristiques (T_g et T_x) décroissent avec l'introduction de Chlore, ainsi que la température de fusion (T_m). En effet, les verres à base de chlorures, dont l'énergie de phonons est inférieure à celle des fluorures, présentent en général des températures de fusion plus basses. De plus, les liaisons métal-Chlore sont plus faibles que les liaisons métal-Fluor et elles sont plus faciles à rompre.

2.1.2.2 Propriétés mécaniques

2.1.2.2.a. Masse volumique

La masse volumique expérimentale de certains échantillons de verres a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium modèle ACCUPYC 1330 MICROMERITICS. Pour des résultats plus fiables, on prend la valeur moyenne de cinq mesures.

- **Le système $(100 - x) \text{NaPO}_3 - x\text{PbCl}_2$**

L'évolution de la masse volumique des verres en fonction de la teneur en PbCl_2 est représentée sur la figure 4.3.

| PbCl_2 (mol%) | Densité (g/cm^3) |
|------------------------|-----------------------------|
| 0 | 2,447 |
| 10 | 2,859 |
| 20 | 3,335 |
| 30 | 3,741 |
| 40 | 4,031 |
| 50 | 4,444 |

Tableau (4.4) : Masses volumiques pour le système $(100 - x) \text{NaPO}_3 - x\text{PbCl}_2$

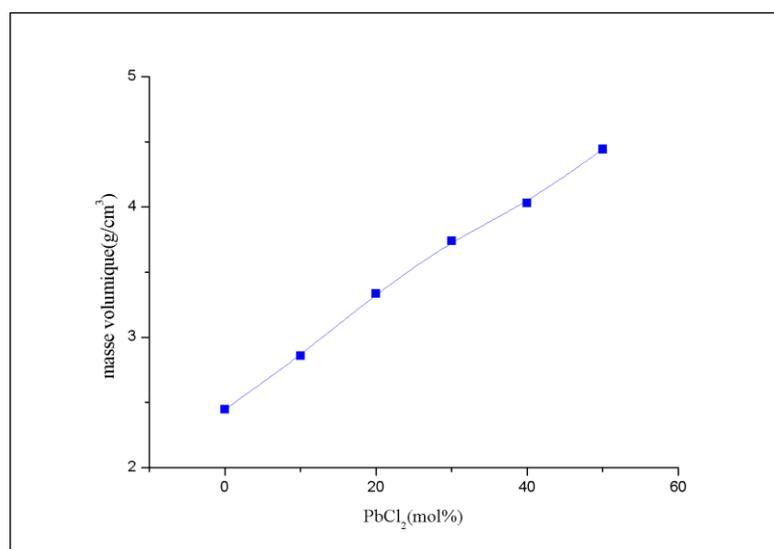


Figure 4.3 : Évolution de la masse volumique en fonction de la teneur en PbCl_2

La masse volumique est une grandeur sensible à l'arrangement spatial et à la nature des atomes. Par conséquent, elle dépend de la composition. Nous observons une augmentation monotone, de 2,45 à 4,44g/cm³ avec la teneur en PbCl₂ qui est directement liée à la forte masse atomique du plomb, qui pourrait traduire une réticulation du réseau sous l'effet de l'ajout de PbCl₂.

- **Le système (100 – x– y) NaPO₃ – x PbCl₂ – y BaCl₂ : LnF₃ (Ln = Er, Yb et/ou Ho)**

Les valeurs de la masse volumique des verres différents verres de système (100 – x– y) NaPO₃ – x PbCl₂ – y BaCl₂ : LnF₃ sont résumées dans le tableau (4.5).

| Nom | Composition | Densité (g/cm ³) |
|---------|--|------------------------------|
| NPH1 | 90NaPO ₃ -9PbCl ₂ -1HoF ₃ | 2,894 |
| NPH1Y1 | 90NaPO ₃ -8PbCl ₂ -1HoF ₂ -1YbF ₃ | 2,821 |
| NPBH1 | 80NaPO ₃ -9PbCl ₂ -10BaCl ₂ -1HoF ₃ | 2,981 |
| NPBH1Y1 | 80NaPO ₃ -8PbCl ₂ -10BaCl ₂ -1HoF ₃ -1YbF ₃ | 2,979 |
| NPE1 | 90NaPO ₃ -9PbCl ₂ -1ErF ₃ | 2,907 |
| NPE2 | 90NaPO ₃ -8PbCl ₂ -2ErF ₃ | 2,865 |
| NPBE1 | 80NaPO ₃ -9PbCl ₂ -10BaCl ₂ -1ErF ₃ | 3,056 |
| NPBE2 | 79NaPO ₃ -9PbCl ₂ -10BaCl ₂ -2ErF ₃ | 2,894 |

Tableau (4.5) : Masses volumiques pour le système (100 – x– y) NaPO₃ – x PbCl₂ – y BaCl₂ : LnF₃

D'après le tableau (4.5), on remarque que l'introduction de BaCl₂ provoque une augmentation en masse volumique.

2.1.2.2.b. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques, à température ambiante, de nos échantillons sont calculés par l'échographie ultrasonore, en utilisant les valeurs mesurées de la masse volumique (ρ), les vitesses de propagation longitudinale V_L et transversale V_T d'une onde ultrasonore dans les échantillons et les relations (3.2) jusqu'à (3.9) de chapitre 3. Les valeurs de ces propriétés sont regroupées dans le tableau (4.6).

Les propriétés élastiques sont pleines d'informations sur la structure des solides parce qu'ils sont directement liés au potentiel interatomique. Les verres étant isotrope et ne disposent que de deux modules élastiques indépendants qui sont des modules longitudinale et transversale [22]. Ces deux modules sont obtenus à partir des vitesses du son, longitudinal et transversale, et la densité du verre, le reste des modules d'élasticité (module d'élasticité volumique, module de Young et coefficient de Poisson, la température de Debye) peut être déduit.

Le module de Young représente la rigidité du matériau. Il est associé à la force de liaison entre les atomes dans le matériau, plus que ce module est grand, plus que le matériau est dur. Ce module est influencé par la dimensionnalité et la connectivité de la structure [23]. D'après le tableau (4.6), on voit que les valeurs du module d'Young se trouvent comprises entre 37 et 41 GPa pour les verres contenant HoF_3 , et entre 37 et 44 GPa pour les verres contenant ErF_3 . On voit généralement que les valeurs de ce module augmentent par l'introduction de BaCl_2 dans les verres, ce qui signifie l'augmentation de la dureté de ces verres.

Le coefficient de Poisson est défini comme le rapport entre la contrainte latérale et longitudinale produite lorsqu'une force de traction est appliquée. Dans la littérature, σ indique directement la dimension de réseau de verre. Le coefficient de Poisson est égal à 0,4, 0,3 ou 0,15 pour un réseau de verre ayant une, deux ou trois dimensions respectivement. L'augmentation du coefficient de Poisson est attribuée également à la diminution de la densité de réticulation de réseau de verre. Les verres d'oxydes possèdent un coefficient de Poisson dans l'intervalle entre 0,17 et 0,3 [22]. Les valeurs du coefficient de Poisson de verres étudiés se trouvent entre 0,26 et 0,30.

La température de Debye est une propriété caractéristique d'un réseau solide liée à son spectre de phonons acoustiques. Elle représente la température à laquelle presque tous les modes de vibration dans un solide sont excités [22]. L'augmentation de la rigidité du verre est associée à une augmentation des vibrations du réseau et de la température de Debye.

Le tableau (4.6) donne les valeurs des vitesses L , G , E , K , σ , Z , H et Θ_D des verres étudiés.

| | L(GPa) | G(GPa) | E(GPa) | K(GPa) |
|---------|--------|--------|--------|--------|
| NPH1 | 55,022 | 15,263 | 39,931 | 34,671 |
| NPH1Y1 | 49,677 | 14,179 | 36,874 | 30,771 |
| NPBH1 | 52,960 | 14,778 | 38,615 | 33,255 |
| NPBH1Y1 | 52,178 | 16,334 | 41,559 | 30,399 |
| NPE1 | 52,293 | 15,763 | 40,486 | 31,277 |
| NPE2 | 49,471 | 14,403 | 37,293 | 30,267 |
| NPBE1 | 54,222 | 17,430 | 44,033 | 30,982 |

| | σ | $Z(\times 10^{-7}) \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ | $H(\times 10^{-9}\text{Nm}^{-2})$ | Θ_D (K) |
|---------|----------|---|-----------------------------------|----------------|
| NPH1 | 0,308 | 1,262 | 1,953 | 260,742 |
| NPH1Y1 | 0,300 | 1,184 | 1,888 | 251,145 |
| NPBH1 | 0,306 | 1,257 | 1,907 | 254,800 |
| NPBH1Y1 | 0,272 | 1,247 | 2,481 | 254,215 |
| NPE1 | 0,284 | 1,233 | 2,267 | 259,068 |
| NPE2 | 0,295 | 1,191 | 1,972 | 253,895 |
| NPBE1 | 0,263 | 1,287 | 2,752 | 260,510 |

Tableau (4.6) : modules d'élasticité pour le système $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - x \text{PbCl}_2 - y \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$

2.1.2.3. Propriétés Optiques

- **Indice de réfraction**

Les indices de réfraction sont mesurés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Les résultats sont groupés dans le tableau (4.7).

| | Indice de réfraction |
|---------|----------------------|
| NPH1 | 1,521 |
| NPH1Y1 | 1,529 |
| NPBH1 | 1,522 |
| NPBH1Y1 | 1,524 |
| NPE1 | 1,525 |
| NPE2 | 1,523 |
| NPBE1 | 1,528 |

Tableau (4.7) : indices de réfraction pour le système $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - x \text{PbCl}_2 - y \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$

2.2. Le Système : $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$ (Ln=Ho et/ou Yb)

2.2.1. Synthèse de verres

Le tableau (4.1) donne composition molaires pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$ (Ln=Ho et/ou Yb):

| Composition en mol% | NPSZ0 | NPSZH0.5 | NPSZH1 | NPSZH1.5 | NPSZH2 | NPSZY0.5 | NPSZY1 | NPSZY1.5 | NPSZY2 |
|---------------------|-------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| NaPO3 | 80 | 79.5 | 79 | 78.5 | 79.5 | 78.5 | 78 | 77.5 | 77 |
| SrF2 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| ZnF2 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| HoF3 | - | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| YbF3 | - | - | - | - | - | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 |

Tableau 4.8 : Compositions des verres de système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$

2.2.2 Caractérisation

2.2.2.1. Propriétés thermiques

Les variations des températures caractéristiques des verres en fonction de teneur en HoF_3 (mol%) sont données dans le tableau (4.9).

| HoF_3 (mol%) | T _g | T _x | T _x -T _g |
|-----------------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| 0 | 252 | 475 | 223 |
| 0,5 | 248 | 421 | 173 |
| 1,0 | 247 | 393 | 145 |
| 1,5 | 248 | 433 | 185 |
| 2,0 | 249 | 435 | 186 |

Tablea 4.9 : T_g, T_x et ΔT pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$

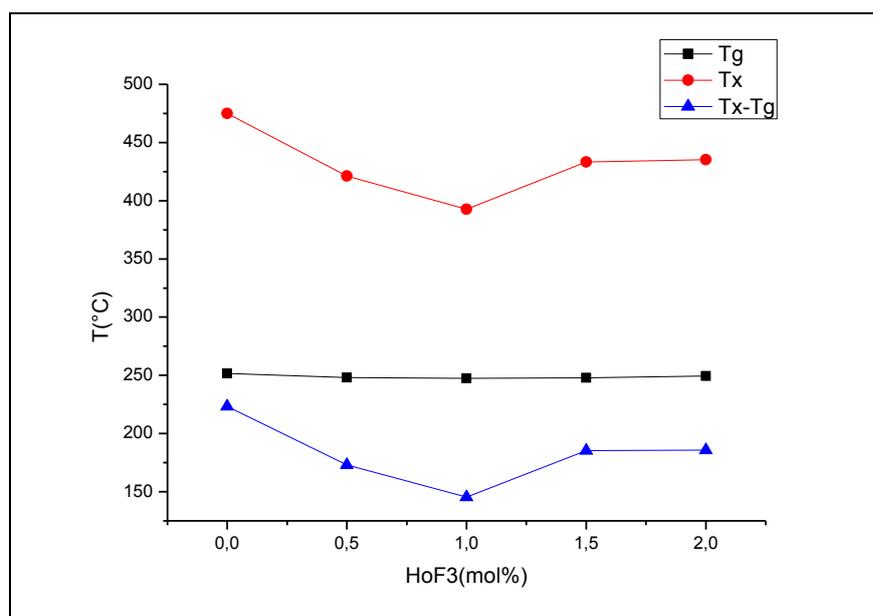


Figure 4.4 : Variation de T_g et T_x en fonction de HoF_3 dans système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$

On voit, d'après le tableau (4.9), que les variations de T_g , T_x et $T_x - T_g$ ne sont pas linéaires en fonction de teneur en HoF_3 .

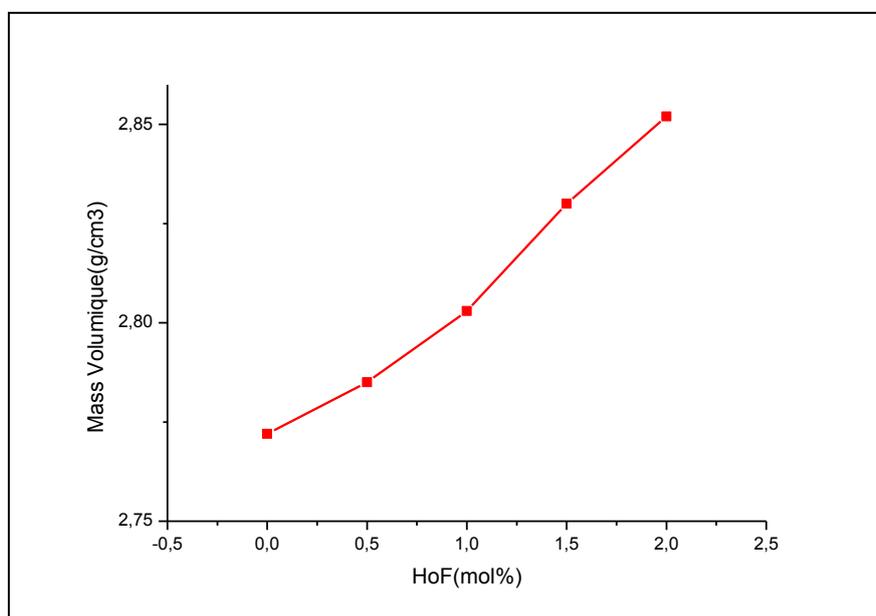
Les valeurs de $T_x - T_g$ sont supérieures à 140°C , ce qui signifie que ce système est stable contre la dévitrification, et en plus, il est plus stable thermiquement que le système $\text{NaPO}_3 - x \text{PbCl}_2 - y \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$.

2.2.2.2. Propriétés mécaniques

2.2.2.2.a. Masse volumique

Les valeurs de la masse volumique de certains échantillons sont présentées dans le tableau (4.10). L'évolution de la masse volumique en fonction de teneur HoF_3 (mol%) montre une allure linéaire représentée dans la figure (4.5).

| HoF ₃ (mol%) | Mass Volumique (g/cm ³) |
|-------------------------|--|
| 0 | 2,772 |
| 0,5 | 2,785 |
| 1 | 2,803 |
| 1,5 | 2,83 |
| 2 | 2,852 |

Tableau 4.10 : Masses volumiques pour le système NaPO₃ – ZnF₂ – SrF₂: LnF₃Figure (4.5) : Variation de la masse volumique en fonction de HoF₃ dans le système : NaPO₃ – ZnF₂ – SrF₂: LnF₃

2.2.2.2.b. Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques sont présentées dans le tableau (4.11). On voit une augmentation des valeurs de module de Young en fonction de teneur en HoF₃ et donc une augmentation de la dureté des échantillons. Les valeurs de coefficient de poisson se trouvent entre 0,28 et 0,33.

| HoF ₃ (mol%) | (L/10 ⁻⁹) | G (GPa) | E (GPa) | K (GPa) |
|-------------------------|-----------------------|---------|---------|---------|
| 0.5 | 58,502 | 16,507 | 43,032 | 36,494 |
| 1 | 55,450 | 16,895 | 43,283 | 32,923 |
| 1,5 | 56,642 | 16,821 | 43,358 | 34,214 |
| 2 | 64,177 | 16,447 | 43,673 | 42,248 |

| HoF ₃ (mol%) | σ | Z(x10 ⁻⁷) kgm ⁻² s ⁻¹ | H(x10 ⁻⁹ Nm ⁻²) | Θ_D (K) |
|-------------------------|----------|---|--|----------------|
| 0.5 | 0,303 | 1,283 | 2,163 | 203,893 |
| 1 | 0,281 | 1,252 | 2,468 | 204,794 |
| 1,5 | 0,289 | 1,267 | 2,368 | 203,747 |
| 2 | 0,328 | 1,356 | 1,889 | 201,437 |

Tableau (4.11) : modules d'élasticité pour le système NaPO₃ – ZnF₂ – SrF₂: LnF₃

2.2.2.3. Propriétés Optiques

- **Indice de réfraction**

Les indices de réfraction sont mesurés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Les résultats sont groupés dans le tableau (4.7).

| HoF ₃ (mol%) | Indice de réfraction |
|-------------------------|----------------------|
| 0 | 1,494 |
| 0,5 | 1,494 |
| 1 | 1,495 |
| 1,5 | 1,496 |
| 2 | 1,497 |

Tableau (4.7) : indices de réfraction pour le système NaPO₃ – ZnF₂ – SrF₂: LnF₃

On remarque que les valeurs de l'indice de réfraction de ce système est inférieur de celles-ci de système NaPO₃ – x PbCl₂ – y BaCl₂ : LnF₃. Ceci est la conséquence de la moindre polarisabilité de l'atome de fluor par rapport à celle de l'atome de chlore. L'introduction de fluor dans les verres phosphates entraîne une diminution des indices de réfraction.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la synthèse et la caractérisation des échantillons. Deux systèmes des verres halogéno-phosphate sont étudiés : le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Er}$, Ho et/ou Yb), et le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$). Les différentes propriétés : thermiques, mécaniques et élastiques des deux systèmes sont présentées et discutées. Tout d'abord, on a étudié le système $(100 - x) \text{NaPO}_3 - x\text{PbCl}_2$. L'analyse thermique de ce système montre une décroissance de la température de transition vitreuse ce qui indique un raccourcissement des chaînes phosphatées avec l'augmentation de la teneur en PbCl_2 . Pour le même système, les mesures de la masse volumique montrent un accroissement linéaire avec l'ajout de PbCl_2 . La stabilité de ces compositions est examinée à l'aide de facteurs de stabilité et les résultats indiquent que ces échantillons sont stables vis-à-vis la dévitrification.

L'étude de deux systèmes $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Er}$, Ho et/ou Yb) et $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$) montrent que :

- Le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ est plus stable thermiquement que le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$,
- Le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ présente des valeurs de module de Young environ de 43GPa, tandis que les valeurs de ce module se trouvent entre 37 et 44GPa pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$,
- Le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ possède des valeurs des indices de réfraction inférieures à celles de système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$.

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

Bibliographie

- [1] K. Richard, *J. Non-Cryst. Solids* 263–264 1-28(2000)
- [2] P.Y. Shih; *Materials Chemistry and Physics* 84 151–156(2004)
- [3] T. Satyanarayana; T. Kalpana; V. Ravi Kumar; N. Veeraiah; *Journal of Luminescence* 130 498–506 (2010)
- [4] S. Chenu ; R. Lebullenger ; J. Rocherullé ; *J Mater Sci.* 45 6505–6510 (2010)
- [5] P.A. Bingham; R.J. Hand ; O.M. Hannant; S.D. Forder; S.H. Kilcoyne; *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 1526–1538(2009)
- [6] F. Rehouma and K. E. Aiadi, Glasses for passive integrated optical devices, Proceedings of the 7th WSEAS International Conference on MICROELECTRONICS, NANO ELECTRONICS, OPTOELECTRONICS (MINO '08), Istanbul, Turkey, May 27-30, 2008, pp17-25, ISBN: 978-960-6766-65-7, ISSN: 1790-5117.
- [7] M. Abid; M. Et-tabirou; M. Taibi; *Materials Science and Engineering B97* 20-24 (2003)
- [8] Poulain, M., Poulain, M., Lucas, J., Brun, P.: *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 243.
- [9] M. Poulain; Fluoride glass composition and processing, P. 1-35, *Fluoride Glass Fiber Optics*, Eds I. D. Aggarwal, G. Lu, Academic Press, Boston, USA, (1991).
- [10] M. Matecki and M. Poulain, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982)1035.
- [11] M.Wang, L. Yi, Y. Chen, C. Yu, G.Wang, L. Hu, J. Zhang, Effect of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ content on physical, chemical and optical properties of fluorophosphate glasses for $2\mu\text{m}$ application, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 295–299
- [12] A. Ozturk, Crystallization kinetics of fluorophosphates glasses, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 2623–2627
- [13] V.B. Sreedhar, D. Ramachari, C.K. Jayasankar, Optical properties of zincfluorophosphate glasses doped with Dy^{3+} ions, *Physica B* 408 (2013) 158–163
- [14] T.V. Bocharova, A.N. Vlasova, G.O. Karapetyan, O.N. Maslennikova, S.A. Sirotkin, N.O. Tagil'tseva, Influence of Small Additives of Rare-Earth Elements on the Structure of Fluorophosphate Glasses, *Glass Physics and Chemistry*, 2010, Vol. 36, No. 3, pp. 286–293.
- [15] S.A. Polishchuk, L.N. Ignat'eva, Yu.V. Marchenko, V.M. Bouznic, Oxyfluoride Glasses (A Review), *Glass Physics and Chemistry*, 2011, Vol. 37, No. 1, pp. 1–20.
- [16] T. Djouama, A. Boutarfaia and M. Poulain, Fluorophosphate glasses containing manganese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (11) 2756-2763 (2008),
- [17] J. Wasylak and E. Czerwosz, Phosphate-Halide glasses, structure and properties, *Journal of Non-Crystalline Solids* 56 (1983) 117-122.

- [18] A. Elyamani, M. Poulain, Properties of chlorofluorozirconate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 119 (1990) 187-194.
- [19] A. Herby, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA , *Czech. J. Phys.*, 22 (11), (1972) 1187-1193.
- [20] M. Saad, M. Poulain, Glass forming ability criterion, *Materials Science Forum* 19-20 (1987) 11-18.
- [21] N. H. Ray, The structure and properties of inorganic polymeric phosphates, *British Polymer Journal*, (1979) 163
- [22] W.H. Wang, The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 487–656.
- [23] K. A. Matori, M. H. M. Zaid, H. A. A. Sidek, M. K. Halimah, Z. A. Wahab and M. G. M. Sabri, Influence of ZnO on the ultrasonic velocity and elastic moduli of soda lime silicate glasses, *International Journal of the Physical Sciences* 5(14) (2010) 2212-2216.
- [24] J. E. Shelby, “Introduction to Glass Science and Technology”, Royal Soc. Chem., Cambridge, 1997.

CHAPITRE 5

Chapitre 5 :

Étude spectroscopique des verres halogéno-phosphate dopés aux ions de terres rares

1. Introduction

L'étude spectroscopique des ions de terres rares dans les verres permet d'obtenir les paramètres spectroscopiques (sections efficaces d'absorption et d'émission, durée de vie radiative, etc.) qui sont utiles dans le choix des verres pour des applications actives tel que les lasers et les amplificateurs optiques. A partir des spectres d'absorption, il est possible de remonter aux valeurs de durée de vie radiative du niveau émetteur ainsi qu'aux rapports de branchement des transitions concernées via l'analyse de Judd-Ofelt.

Cette étude spectroscopique des ions de terres rares dans les matrices vitreuses passe par la connaissance d'un certain nombre de données expérimentales comme les spectres d'absorption, les indices de réfractions, les concentrations des ions actifs ainsi que les masses volumiques des échantillons étudiés.

Dans ce chapitre on va déterminer les différents paramètres spectroscopiques de l'erbium et de l'holmium dans le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{LnF}_3$ et le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$.

2. Spectres d'absorption

À partir des spectres d'absorption, il est possible de calculer les coefficients d'absorption ainsi que les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde. En plus, plusieurs informations spectroscopiques peuvent être déterminées, comme les probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchement, les sections efficaces intégrées de l'émission et les durées de vie radiatives des différents niveaux d'énergie des ions terres rares, à l'aide de l'analyse de Judd-Ofelt.

Les spectres d'absorption pour les verres étudiés sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type « Perkin Elmer Lambda 1050 » opérant entre 200 et 3000 nm. Les courbes enregistrées donnent la variation de la

densité optique (D.O) en fonction de la longueur d'onde sur un large domaine spectral allant de l'ultraviolet (200nm) jusqu'à le proche infrarouge (2500nm), avec une résolution spectrale de 2nm.

2.1. Sections efficaces d'absorption de l'erbium:

Les spectres d'absorption des verres dopés avec l'erbium sont présentés dans les figures (5-1) et (5.2). À partir de ces spectres, on peut compter dix bandes d'absorptions centrées à 1533, 974, 800, 651, 544, 520, 488, 451, 406 et 378nm qui sont attribués aux transitions optiques de l'ion Er^{3+} de son état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ aux différents états excités $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^3\text{F}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$ et $^4\text{G}_{11/2}$, respectivement. Ces bandes d'absorption sont utilisés pour le calcul des paramètres de Judd-Oflet.

2.1.1. Le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 : \text{ErF}_3$

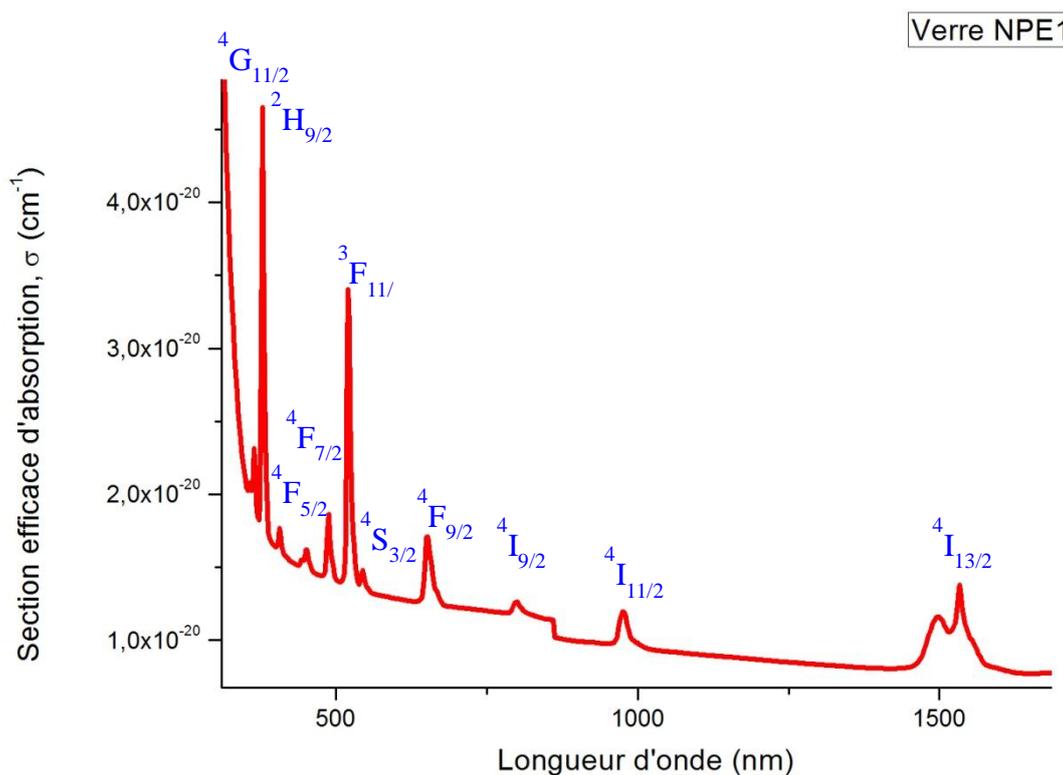


Figure 5.1 : Sections efficaces d'absorption de verre NPE1

2.1.2. Le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{ErF}_3$

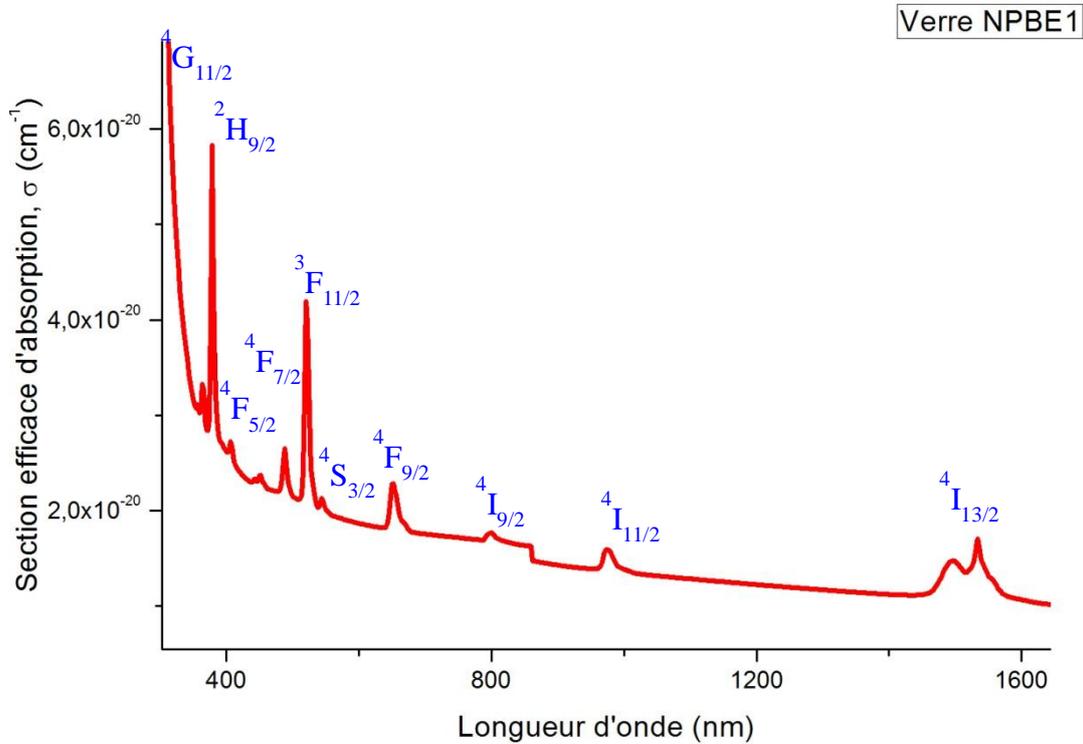


Figure 5.2 : Sections efficaces d'absorption de verre NPBE1

2.2. Sections efficaces d'absorption de l'holmium:

Pour les verres dopés avec l'holmium, les spectres d'absorption sont présentés dans les figures (5-3) et (5-4). On peut compter dix bandes d'absorptions centrées à 1957, 1155, 642, 538, 486, 472, 448, 418, 386 et 360nm correspondants aux transitions optiques de l'ion Ho^{3+} de son état fondamental $^5\text{I}_8$ aux différents états excités : $^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_6$, $^5\text{F}_5$, $^5\text{F}_4$, $^5\text{F}_3$, ($^5\text{F}_2$, $^3\text{K}_8$), $^5\text{G}_6$, $^5\text{G}_5$, $^5\text{G}_4$ et $^3\text{H}_6$ respectivement. Ce sont les dix bandes qui sont utilisées pour le calcul des paramètres de Judd-Oflet.

2.2.1 Le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{HoF}_3$

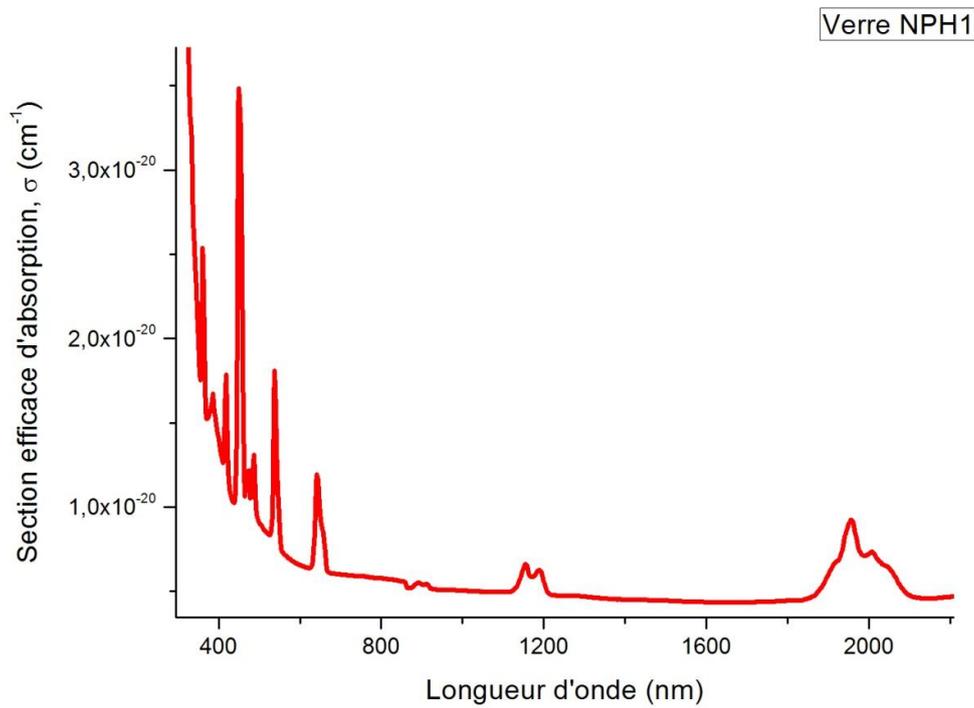


Figure 5.3 : Sections efficaces d'absorption de verre NPH1

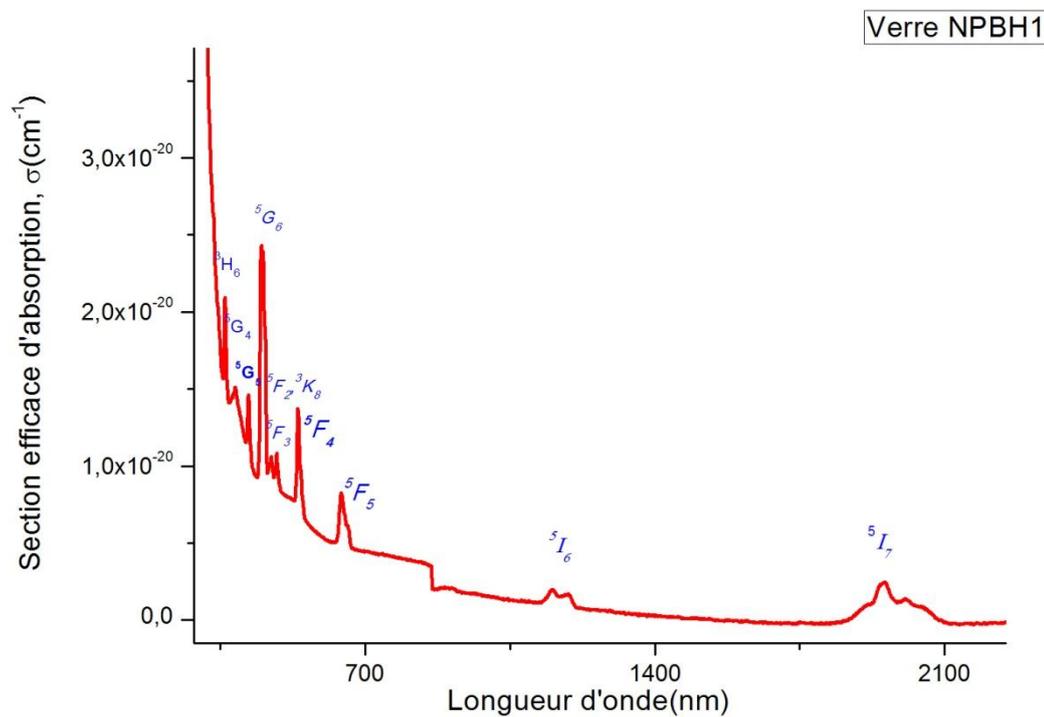


Figure 5.4 : Sections efficaces d'absorption de verre NPBH1

Les sections efficaces d'absorption d'Erbium ainsi que d'Holmium dans les verres présentent des raies larges, comparativement à ce qui est observé dans des matrices cristallines fluorées et phosphatés.

Dans le cas du NPE1, et pour la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, la section efficace d'absorption est supérieure à $0,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ sur une largeur de 30 nm autour de la longueur d'onde au maximum d'absorption (1533nm). Alors que pour le verre NPBE1, et pour la même transition, la section efficace est supérieure à $1,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ sur presque la même largeur autour de 1533nm. Dans le cas des verres NPH1 et NPBH1, on trouve une largeur de 50nm autour de la longueur d'onde au maximum d'absorption (1957nm) pour la transition $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ avec des sections efficaces supérieures de $0,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

L'élargissement des raies d'absorption est une caractéristique des matrices vitreuses et elle due à la diversité des environnements chimiques de l'ion actif dans les verres, qui sont, de plus, des matériaux de faible symétrie. A cause de l'absence de la périodicité dans la structure des verres, les ions de terres rares se trouvent dans une variété des environnements énergétiques différents. Cela ramené à un élargissement relatif des bandes de l'absorption par rapport aux émissions similaires dans les cristaux et les vapeurs. Ce phénomène entraîne une distribution des longueurs d'ondes d'absorption autour d'une valeur centrale, ce qui facilite le pompage optique. Ce phénomène permet de placer les verres comme des matériaux attractifs pour l'amplification optique.

3. Etude spectroscopique du système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{InF}_3$

3.1. Détermination des paramètres spectroscopique

Il est bien connu que les différents paramètres spectroscopiques des ions de terres rares dans les différentes matrices hôtes sont calculés par l'application de la théorie de Judd-Ofelt. Les hypothèses détaillées de cette théorie ont été décrites dans le chapitre 2. Pour plus de clarté, un bref résumé de la théorie sera présenté, en prenant en compte uniquement les formules nécessaires pour déterminer les différents paramètres spectroscopiques : les forces d'oscillateur, les paramètres de Judd-Ofelt, probabilités des transitions radiatives, rapports de branchement, durée de vie radiative et section efficace intégrée de l'émission.

La majorité des transitions f-f des ions de terres rares observées dans les spectres d'absorption sont des transitions dipolaires électriques, bien que quelques transitions

dipolaires magnétiques soient également présentes. Les intensités de ces transitions peuvent être décrites par les forces d'oscillateur f_{mes} de chaque transition $J \rightarrow J'$. L'intensité de la bande d'absorption est proportionnelle à la force d'oscillateur et on peut la calculer, expérimentalement, à partir de la surface sous la courbe d'absorption. Les forces d'oscillateur f_{mes} peuvent être calculées à partir de la valeur du coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ à une longueur d'onde particulière λ selon la relation :

$$f_{mes} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \quad (5.1)$$

Où m est la masse de l'électron, c est la célérité de la lumière dans le vide et e la charge de l'électron.

D'un autre côté, la force d'oscillateur peut être donnée en fonction de la force de la transition dipolaire électrique S_{ed} :

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\lambda} \frac{(n^2+2)}{9n} S_{ed} \quad (5.2)$$

$$S_{ed} = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k | \langle J' || U^{(k)} || J \rangle |^2 \quad (5.3)$$

Où Ω_k (exprimés en cm^2) sont les paramètres de Judd-Ofelt et $U^{(k)}$ sont les composantes de l'opérateur tensoriel réduit. Les valeurs de $U^{(k)}$ sont constantes et indépendantes de la matrice hôte.

Les valeurs de Ω_k sont déterminées empiriquement par la comparaison des valeurs calculées à partir de la formule (5.2) avec les valeurs obtenues à partir de spectre d'absorption à température ambiante des forces d'oscillateur (formule (5.1)). si q est le nombre des bandes d'absorption considérées expérimentalement, la résolution d'un système de q équation à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d'atteindre les valeurs des paramètres Ω_k . Une mesure de l'ajustement est donnée par l'écart quadratique moyen (RMS) :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (f_{cal} - f_{mes})^2}{q-3}} \quad (5.4)$$

Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt obtenues sont utilisées pour calculer les forces de transition entre l'état initiale J et l'état finale J' en utilisant l'équation (5.3). Les probabilités de transitions radiatives sont données par l'équation :

$$A_{rad}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] S_{ed} \quad (5.5)$$

Les rapports de branchement peuvent être obtenus à partir des probabilités de transitions radiatives A_{rad} par l'équation :

$$\beta = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (5.6)$$

La durée de vie radiative du niveau J est donnée par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (5.7)$$

Un autre paramètre, la section efficace intégrée de l'émission (en m), qui est particulièrement utile pour déterminer la possibilité de l'effet laser dans un verre, est défini par :

$$\Sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi c n^2} A_{rad}(J, J') \quad (5.8)$$

Si la valeur de la section efficace intégrée de l'émission est proche ou supérieur à $\sim 10^{-20}$ m, il y a une possibilité de l'effet laser [1].

3.1. Le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2$: ErF_3

Afin d'accéder aux propriétés radiatives de l'ion terre rare dans les verres étudiés, on a appliqué la théorie de Judd-Ofelt. Les bandes d'absorption mesurées sont toutes dominées par transitions dipolaires électriques. La contribution dipolaire magnétique ne doit être pas prise en compte. Dans un premier temps, en intégrant chacune des bandes d'absorption, on détermine les forces d'oscillateurs expérimentaux correspondantes aux 10 transitions.

3.1.1. Forces d'oscillateur et paramètres de Judd-Ofelt

Les valeurs des forces d'oscillateur de la transition dipolaire électrique entre deux états sont calculées en utilisant la théorie Judd-Ofelt. Un système d'équations matricielles a été résolu pour minimiser la différence entre les forces d'oscillateurs f_{calc} calculés et observés f_{exp} . Les valeurs des forces d'oscillateur calculés et observés pour l' Er^{+3} sont présentées dans le tableau (5-1), ainsi que les valeurs de la qualité de l'ajustement (RMS) correspondantes. Les

petites valeurs de RMS indiquent raisonnablement un bon ajustement entre la théorie et l'expérience et démontrent l'applicabilité de la théorie JO. Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt Ω_k pour l'Er³⁺ dans les verres sont présentés dans les tableaux (5-2).

| ⁴ I _{15/2} → | λ (nm) | Force d'oscillateur f (x10 ⁻⁶) | | | |
|----------------------------------|----------------|--|-----------|-----------|-----------|
| | | NPE1 | | NPBE1 | |
| | | f_{mes} | f_{cat} | f_{mes} | f_{cat} |
| ⁴ I _{13/2} | 1533 | 1,607 | 1,031 | 1,989 | 1,098 |
| ⁴ I _{11/2} | 974 | 0,401 | 0,507 | 0,400 | 0,541 |
| ⁴ I _{9/2} | 800 | 0,159 | 0,237 | 0,167 | 0,205 |
| ⁴ F _{9/2} | 651 | 1,583 | 1,538 | 1,563 | 1,472 |
| ⁴ S _{3/2} | 544 | 0,246 | 0,392 | 0,164 | 0,426 |
| ³ F _{11/2} | 520 | 6,473 | 6,486 | 6,654 | 6,352 |
| ⁴ F _{7/2} | 488 | 1,385 | 1,552 | 1,195 | 1,615 |
| ⁴ F _{5/2} | 451 | 0,233 | 0,477 | 0,272 | 0,518 |
| ² H _{9/2} | 406 | 0,353 | 0,585 | 0,496 | 0,624 |
| ⁴ G _{11/2} | 378 | 11,486 | 11,480 | 11,072 | 11,245 |
| RMS(x10 ⁻⁶) | | 0,240 | | 0,425 | |

Tableau 5.1 : longueurs d'ondes et forces d'oscillateur des bandes d'absorption de l'Er³⁺ dans les verres NPE1 et NPBE1

| Verre | Ω_2 (x10 ⁻²⁰ cm ²) | Ω_4 (x10 ⁻²⁰ cm ²) | Ω_6 (x10 ⁻²⁰ cm ²) | Ω_4/Ω_6 |
|-------|--|--|--|---------------------|
| NPE1 | 2.031 | 0.525 | 0.489 | 1.087 |
| NPBE1 | 2.017 | 0.449 | 0.531 | 0.846 |

Tableau 5.2 : Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt pour l'Er³⁺ dans les verres NPE1 et NPBE1

Les paramètres Judd-Ofelt Ω_k ($k = 2, 4, 6$) dépendent principalement de la composition du verre hôte, et ils peuvent fournir des informations divers concernant l'ion de terres rares dans la structure de verre. Des corrélations empiriques entre les paramètres de Judd-Ofelt et la structure locale des ions de terres rares ont été rapportées dans la littérature [2-4]. Généralement, Ω_2 est un indicateur de la covalence des liaisons ligand-terre rare. Dans notre étude, les valeurs observées de Ω_2 pour les verres dopés avec l' Er^{3+} sont trouvés proches de ceux de verres ioniques (pour verres fluorés, $\Omega_2 \sim 2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [5]). D'autre part, Ω_4 et Ω_6 se rapportent à la rigidité des matrices hôtes. Ils dépendent des propriétés telles que la viscosité et la constante diélectrique des milieux. Ils sont également affectés par les transitions vibroniques des ions de terres rares liés à des atomes de ligand. Selon la théorie de Jacobs et Weber [2], l'intensité d'émission de terre rare peut être caractérisée d'une manière unique par les deux paramètres Ω_4 et Ω_6 . Ainsi, nous avons utilisé ce qu'on appelle le facteur de qualité spectroscopique (Ω_4/Ω_6). Ce facteur est important pour prédire le comportement de différentes transitions lasers dans une matrice donnée. Les valeurs de (Ω_4/Ω_6) pour les verres étudiés sont données dans le tableau (5-2) pour l' Er^{3+} . Sur la base de ce facteur, on peut constater que le verre NPE1 semble être de bon candidat pour les applications actifs.

3.1.2. Paramètres spectroscopiques

L'obtention des paramètres de Judd-ofelt Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 permet de calculer certains caractéristiques radiatives théoriques tels que la probabilité de transition radiative $A_{J'}$ entre deux états excités J et J' , la durée de vie radiatif τ_{rad} d'un niveau excité, le rapport de branchement $\beta_{J'}$ et la section efficace intégrée de l'émission suivant les relations déjà présentés dans le chapitre 2. Les résultats obtenues pour les verres NPE1 et NPBE1 sont résumées dans les tableaux (5-3) et (5-4).

| Transition | $\lambda(\text{nm})$ | S_{cal} (10^{-20} cm^2) | $A_{JJ'}(\text{s}^{-1})$ | $\beta_{JJ'}$ | Σ ($\times 10^{-20} \text{ m}$) | $\tau(\text{ms})$ |
|---|----------------------|---|--------------------------|---------------|---|-------------------|
| ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 1533 | 0,801 | 364,48 | 1,000 | 5,94 | 2,744 |
| ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 2777,7 | 0,688 | 61,386 | 0,106 | 3,40 | 1,724 |
| ${}^4I_{15/2}$ | 974 | 0,251 | 518,82 | 0,894 | 3,41 | |
| ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ | 4629.6 | 0,104 | 2,39 | 0,004 | 0,36 | 1,757 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 1739.1 | 0,357 | 155,55 | 0,273 | 3,26 | |
| ${}^4I_{15/2}$ | 811.49 | 0,096 | 411,19 | 0,722 | 1,88 | |
| ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | 3553.7 | 0,277 | 14,14 | 0,003 | 1,24 | 0,216 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1973.2 | 0,777 | 231,95 | 0,050 | 6,26 | |
| ${}^4I_{13/2}$ | 1137.6 | 0,136 | 211,81 | 0,046 | 1,90 | |
| ${}^4I_{15/2}$ | 653 | 0,507 | 4177,29 | 0,901 | 12,35 | |
| ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | 1719.7 | 0,166 | 186,85 | 0,033 | 3,83 | 0,176 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1239.3 | 0,038 | 115,54 | 0,020 | 1,23 | |
| ${}^4I_{13/2}$ | 848 | 0,169 | 1592,40 | 0,281 | 7,94 | |
| ${}^4I_{15/2}$ | 548 | 0,108 | 3768,44 | 0,665 | 7,85 | |
| ${}^4H_{911/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ | 2545.2 | 0,750 | 86,95 | 0,009 | 3,91 | 0,107 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1467.1 | 0,596 | 361,08 | 0,039 | 5,39 | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1114.1 | 0,163 | 225,65 | 0,024 | 1,94 | |
| ${}^4I_{13/2}$ | 795.7 | 0,105 | 396,83 | 0,043 | 1,74 | |
| ${}^4I_{15/2}$ | 522 | 0,612 | 8227,18 | 0,885 | 15,54 | |

Tableau 5.3 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPE1

| Transition | $\lambda(\text{nm})$ | S_{cal} (10^{-20} cm^2) | $A_{J'J''}(\text{s}^{-1})$ | $\beta_{J'J''}$ | Σ ($\times 10^{-20} \text{ m}$) | $\tau(\text{ms})$ |
|---|----------------------|---|----------------------------|-----------------|---|-------------------|
| ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 1533 | 0,852 | 390,06 | 1,000 | 6,32 | 2,564 |
| ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 2777,7 | 0,720 | 71,50 | 0,115 | 3,56 | 1,603 |
| ${}^4I_{15/2}$ | 974 | 0,267 | 552,33 | 0,885 | 3,63 | |
| ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ | 4629.6 | 0,104 | 2,41 | 0,005 | 0,38 | 1,885 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 1739.1 | 0,386 | 169,36 | 0,319 | 3,53 | |
| ${}^4I_{15/2}$ | 811.49 | 0,083 | 358,68 | 0,676 | 1,63 | |
| ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | 3553.7 | 0,276 | 14,17 | 0,003 | 1,23 | 0,223 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1973.2 | 0,829 | 249,04 | 0,055 | 6,68 | |
| ${}^4I_{13/2}$ | 1137.6 | 0,127 | 199,33 | 0,044 | 1,78 | |
| ${}^4I_{15/2}$ | 653 | 0,486 | 4026,73 | 0,897 | 11,84 | |
| ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ | 719.7 | 0,170 | 193,33 | 0,031 | 3,94 | 0,162 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1239.3 | 0,041 | 124,70 | 0,020 | 1,32 | |
| ${}^4I_{13/2}$ | 848 | 0,184 | 1739,92 | 0,282 | 8,62 | |
| ${}^4I_{15/2}$ | 548 | 0,117 | 4117,54 | 0,667 | 8,52 | |
| ${}^4H_{911/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ | 2545.2 | 0,743 | 86,71 | 0,010 | 3,87 | 0,112 |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1467.1 | 0,600 | 365,80 | 0,041 | 5,43 | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 1114.1 | 0,154 | 213,91 | 0,024 | 1,83 | |
| ${}^4I_{13/2}$ | 795.7 | 0,102 | 388,78 | 0,044 | 1,70 | |
| ${}^4I_{15/2}$ | 522 | 0,582 | 7874,37 | 0,882 | 14,80 | |

Tableau 5.4 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPBE1

La durée de vie radiative de niveau $^4I_{13/2}$ pour la transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ autour de 1533nm se trouve égale à 2,744ms et à 2,564ms pour les verres NPE1 et NPBE1 respectivement. Les valeurs de Σ correspondantes sont supérieures à $\sim 10^{-20}$ m, ce qui indique la possibilité de l'effet laser avec ces verres à cette longueur d'onde.

On peut prédire aussi, d'après les tableaux (5.3) et (5.4), que certaines émissions pour l' Er^{3+} dans les verres NPE1 et NPBE1 sont possibles :

- Dans l'infrarouge : autour de 974nm (transition $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) avec des rapports de branchement environ de 0,9, et autour de 810nm (transition $^4I_9 \rightarrow ^4I_{15/2}$) avec des rapports de branchement environ de 0,7.
- Dans le rouge : autour de 653nm (transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) avec des rapports de branchement environ de 0,9.
- Dans le vert : autour de 548nm (transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et autour de 522nm (transition $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) avec des rapports de branchement environ de 0,7 et de 0,9 respectivement.

3.2. Le Système $NaPO_3 - PbCl_2 - BaCl_2 : HoF_3$

3.2.1. Forces d'oscillateur et paramètres de Judd-Ofelt

Les valeurs des forces d'oscillateur calculés et observés et les valeurs de la qualité de l'ajustement (RMS) correspondantes pour l' Ho^{3+} sont présentés dans le tableau (5-5). Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt Ω_k pour l' Ho^{3+} dans les verres sont présentés dans le tableau (5.6).

Dans notre étude, aucune conclusion claire peut être extraite de Ω_2 pour les verres dopés avec l' Ho^{3+} , car les valeurs de Ω_2 observées sont situées entre le côté supérieur aux valeurs indiquées pour les verres ioniques (pour les verres fluorés, $\Omega_2 \sim 2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [5]) et ceux des verres covalents (pour les verres phosphates, $\Omega_2 \sim 5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [6]). Les valeurs de (Ω_4 / Ω_6) sont donnés dans les tableaux (5.6) pour l' Ho^{3+} . Le verre NPH1 semble être un bon candidat pour les applications actives.

| Transition $^5I_8 \rightarrow$ | λ (nm) | Force d'oscillateur f ($\times 10^{-6}$) | | | |
|-----------------------------------|----------------|--|-----------|-----------|-----------|
| | | NPH1 | | NPBH1 | |
| | | f_{mes} | f_{cal} | f_{mes} | f_{cal} |
| 5I_7 | 1957 | 1,454 | 1,386 | 1,040 | 0,999 |
| 5I_6 | 1155 | 0,765 | 1,012 | 0,593 | 0,739 |
| 5F_5 | 642 | 2,364 | 2,864 | 1,571 | 1,818 |
| 5F_4 | 538 | 3,371 | 3,030 | 2,366 | 2,050 |
| 5F_3 | 486 | 1,203 | 1,080 | 0,716 | 0,812 |
| $^5F_2, ^3K_8$ | 472 | 0,681 | 0,668 | 0,323 | 0,503 |
| 5G_6 | 448 | 16,752 | 17,137 | 9,611 | 9,700 |
| 5G_5 | 418 | 2,937 | 2,895 | 1,525 | 1,537 |
| 5G_4 | 386 | 1,586 | 0,364 | 0,589 | 0,223 |
| 3H_6 | 360 | 5,234 | 3,246 | 2,281 | 1,822 |
| RMS($\times 10^{-6}$) | | 0,928 | | 0,287 | |

Tableau 5.5 : longueurs d'ondes et forces d'oscillateur des bandes d'absorption de l' Ho^{3+} dans les verres NPH1 et NPBH1

| Verre | Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) | Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) | Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) | Ω_4/Ω_6 |
|-------|---|---|---|---------------------|
| NPH1 | 4,280 | 2,654 | 1,746 | 1,520 |
| NPBH1 | 2,442 | 1,407 | 1,312 | 1,072 |

Tableau 5.6 : Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt pour l' Ho^{3+} dans les verres NPH1 et NPBH1

3.2.2. Paramètres spectroscopiques

Les probabilités de transitions radiatives, le rapport de branchement, les sections efficaces intégrées de l'émission et les durées de vie radiative pour la transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ de l' Ho^{3+} dans les verres NPH1 et NPBH1 sont présentés dans le tableau (5.7).

La durée de vie radiative se trouve égale à 15,72 ms et à 10,55 ms pour les verres NPH1 et NPBH1 respectivement. A titre de comparaison, ces valeurs sont proches des valeurs rapportées pour les verres fluorés (12,6ms)[7] et les verre alumino-germano-silice (15.51ms) [1] et supérieurs à ceux des verres de gallate de métaux lourds (5,42ms) [8].

Les valeurs de Σ sont supérieures à $\sim 10^{-20}$ m, ce qui indique la possibilité de l'effet laser avec ces verres. Mais il faut dire que l'effet laser ne peut être précisément déterminée que si les sections efficaces de l'émissions et la duré de vie de fluorescence sont prises en compte.

| Verre | A(s) | $\beta(\%)$ | $\Sigma(\times 10^{-20} \text{ m})$ | $\tau \text{ (ms)}$ |
|-------|------|-------------|-------------------------------------|---------------------|
| NPH1 | 63,6 | 1 | 1,39 | 15,72 |
| NPBH1 | 94,7 | 1 | 2,07 | 10,55 |

Tableau (5.7) : probabilités de transitions radiatives, rapport de branchement, sections efficaces intégrées de l'émission et les durées de vie radiative pour la transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ de l' Ho^{3+} dans les verres NPH1 et NPBH1.

4. Etude spectroscopique de système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{HoF}_3$

4.1. Présentation du système

On a va étudié le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{HoF}_3$ (figure (5.5) avec un teneur d' HoF_3 égal à : 0.5, 1 , 1.5 et 2 mol%. Les concentrations en ions. cm^{-3} sont illustrées dans le tableau (5.8) .

| Système | NPSZH0.5 | NPSZH1 | NPSZH1.5 | NPSZH2 |
|--|----------|--------|----------|--------|
| Concentration ($\times 10^{20}$ ions. cm^{-3}) | 0,79824 | 1,5977 | 2,4059 | 3,2147 |

Tableau 5.8 : Concentrassions (en ions. cm^{-3}) pour le système NPSZH_n



Figure 5.5 : Echantillons de verres NPSZH_n après le polissage

4.2. Forces d'oscillateur et paramètres de Judd-Ofelt

Pour ces échantillons, les spectres d'absorption sont présentés dans la figure 5.6. On a sélectionné, pour l'analyse de Judd-Ofelt, dix bandes d'absorptions centrées à 1957, 1155, 642, 538, 486, 472, 448, 418, 386 et 360nm correspondants aux transitions optiques de l'ion Ho³⁺ de son état fondamental ⁵I₈ aux différents états excités ⁵I₇, ⁵I₆, ⁵F₅, ⁵F₄, ⁵F₃, (⁵F₂, ³K₈), ⁵G₆, ⁵G₅, ⁵G₄ et ³H₆ respectivement.

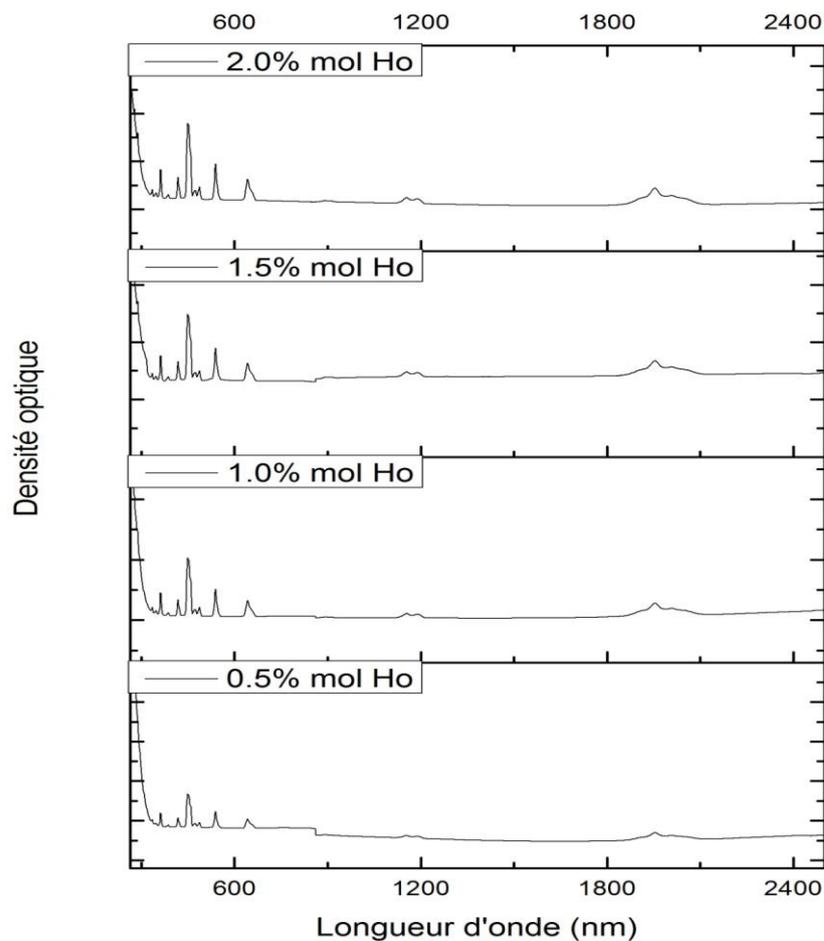


Figure 5.6 : spectres d'absorption pour des verres NPZSH_n (n=0.5, 1, 1.5, 2)

Les forces d'oscillateur et les paramètres de Judd-Ofelt sont présentés dans les tableaux (5.9) et (5.10) respectivement. Les petites valeurs de la qualité de l'ajustement (RMS) indiquent un bon accord entre les valeurs des forces d'oscillateur expérimentales et calculées

| Transition: $^5I_8 \rightarrow$ | Force d'oscillateur f ($\times 10^{-6}$) | | | | | | | |
|------------------------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | NPZSH0.5 | | NPZSH1 | | NPZSH1.5 | | NPZSH2 | |
| | f_{mes} | f_{cal} | f_{mes} | f_{cal} | f_{mes} | f_{cal} | f_{mes} | f_{cal} |
| 5I_7 | 1,1608 | 1.25557 | 1,1951 | 1.30792 | 1,2077 | 1,27670 | 1,2446 | 1,37450 |
| 5I_6 | 0,5794 | 0.92274 | 0,5946 | 0.96128 | 0,5845 | 0,93758 | 0,6287 | 1,01439 |
| 5F_5 | 2,3700 | 2.50459 | 2,3739 | 2.57079 | 2,3503 | 2,52987 | 2,5009 | 2,60088 |
| 5F_4 | 3,2740 | 2.70582 | 3,3668 | 2.79476 | 3,2975 | 2,73952 | 3,4516 | 2,88311 |
| 5F_3 | 0,6234 | 1.00005 | 0,8187 | 1.04389 | 0,7174 | 1,01654 | 0,8406 | 1,11180 |
| $^5F_2, ^3K_8$ | 0,5343 | 0.61908 | 0,5251 | 0.64620 | 0,5275 | 0,62926 | 0,5338 | 0,68823 |
| 5G_6 | 11,9114 | 12.15420 | 12,4917 | 12.70179 | 12,2562 | 12,52785 | 11,7716 | 12,05465 |
| 5G_5 | 2,2525 | 2.39814 | 2,3285 | 2.42021 | 2,2879 | 2,40731 | 2,1654 | 2,31676 |
| 5G_4 | 0,6056 | 0.31487 | 0,3533 | 0.32203 | 0,6052 | 0,31762 | 0,4850 | 0,32212 |
| 3H_6 | 3,5322 | 2.26200 | 3,4714 | 2.37699 | 3,7526 | 2,33255 | 3,7152 | 2,23420 |
| RMS ($\times 10^{-6}$) | 0,584 | | 0,511 | | 0,627 | | 0,645 | |

Tableau 5.9: forces d'oscillateur des bandes d'absorption de l' Ho^{3+} dans les verres NPZSH_n (n=0.5, 1, 1.5, 2)

| Verre | Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) | Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) | Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$) | Ω_4/Ω_6 |
|----------|---|---|---|---------------------|
| NPZSH0.5 | 2,864 | 2,243 | 1,650 | 1,359 |
| NPZSH1 | 3,035 | 2,262 | 1,721 | 1,314 |
| NPZSH1.5 | 2,983 | 2,248 | 1,675 | 1,342 |
| NPZSH2 | 2,850 | 2,164 | 1,832 | 1,181 |

Tableau 5.10 : Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt pour l' Ho^{3+} dans les verres NPZSH_n (n=0.5, 1, 1.5, 2)

La comparaison des valeurs du paramètre Ω_2 pour les quatre échantillons de verres (tableau (5.10)) montre premièrement une tendance à l'accroissement avec l'augmentation de la teneur en HoF_3 (de 0.5 à 1 mol%) puis une tendance au décroissement au-delà de cette concentration (de 1 à 2 mol%). Les valeurs de Ω_2 sont proches à celles des verres ioniques ce qui peut être traduit par la nature ionique des bandes entre l'ion Ho^{3+} et les ions de ligand.

D'après les valeurs de facteur de qualité spectroscopique (Ω_4 / Ω_6) (tableau 5.10), tous ces échantillons semblent être des bons candidats pour les applications photoniques.

4.3. Paramètres spectroscopiques

Les valeurs des différents paramètres spectroscopiques pour les quatre échantillons sont rassemblées dans les tableaux (5.11), (5.12), (5.13) et (5.14).

Au contraire des rapports de branchement, qui sont faiblement dépendants du matériau hôte, les probabilités des transitions radiatives, les sections efficaces intégrées de l'émission et la durée de vie radiative montrent une dépendance beaucoup plus fortes.

Pour la transition $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$, on remarque que les valeurs des sections efficaces intégrées de l'émission supérieures à 10^{-20}m , ce qui signifie la possibilité de l'effet laser. Les valeurs de la durée de vie radiative de cette transition sont situées entre 16 et 18 ms. La comparaison entre ces valeurs et les valeurs obtenues pour les verres NPH1 et NPBH2 (situés entre 10 et 16ms), nous permet de déduire que le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{HoF}_3$ possède des propriétés spectroscopiques mieux que celles du système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{HoF}_3$.

D'après les tableaux (5.11), (5.12), (5.13) et (5.14), on peut constater que plusieurs transitions peuvent avoir lieu :

- Dans l'infrarouge proche : environ de $1,2\mu\text{m}$ (transition $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$) et environ de $1,66\mu\text{m}$ (transition $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$) avec des rapports de branchement environ de 0,9 et de 0,5 respectivement.
- Dans le rouge : autour de 645nm (transition $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$) avec des rapports de branchements environ de 0,8.
- Dans le vert : environ de 540nm pour les transitions $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ et $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ avec des rapports de branchements environ de 0,5 et 0,8 respectivement.

| Transition | $\lambda(\text{nm})$ | S_{cal} (10^{-20} cm^2) | $A_{\text{JJ}}(\text{s}^{-1})$ | β_{JJ} | Σ ($\times 10^{-20} \text{ m}$) | $\tau(\text{ms})$ |
|---|----------------------|---|--------------------------------|---------------------|---|-------------------|
| ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 1960 | 2,884 | 54,931 | 1,000 | 1,455 | 18,205 |
| ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 1175 | 1,251 | 127,644 | 0,910 | 1,215 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 2934 | 1,927 | 12,626 | 0,090 | 0,749 | 7,129 |
| ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 899 | 0,177 | 47,553 | 0,404 | 0,265 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 1662 | 1,525 | 64,963 | 0,553 | 1,237 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 3831 | 1,453 | 5,055 | 0,043 | 0,511 | 8,505 |
| ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 749 | 0,013 | 7,228 | 0,091 | 0,028 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 1211 | 0,266 | 35,822 | 0,449 | 0,362 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 2064 | 1,165 | 31,672 | 0,397 | 0,930 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 4472 | 1,868 | 4,994 | 0,063 | 0,688 | 12,545 |
| ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 645 | 1,898 | 1383,129 | 0,770 | 3,967 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 961 | 1,507 | 332,020 | 0,185 | 2,114 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 1430 | 1,125 | 75,280 | 0,042 | 1,061 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 2282 | 0,352 | 5,799 | 0,003 | 0,208 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 4658 | 0,020 | 0,039 | 0,000 | 0,006 | 0,557 |
| ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 540 | 0,375 | 1023,544 | 0,534 | 2,057 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 746 | 0,676 | 700,495 | 0,365 | 2,687 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 1000 | 0,300 | 129,295 | 0,067 | 0,891 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 1354 | 0,185 | 32,048 | 0,017 | 0,405 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 1942 | 0,527 | 30,991 | 0,016 | 0,806 | |
| $\rightarrow {}^5\text{F}_5$ | 3330 | 0,031 | 0,357 | 0,000 | 0,027 | 0,522 |
| ${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 536 | 1,707 | 2649,687 | 0,804 | 5,247 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 738 | 0,499 | 297,001 | 0,090 | 1,115 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 986 | 0,862 | 215,006 | 0,065 | 1,441 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 1327 | 1,068 | 109,257 | 0,033 | 1,326 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 1887 | 0,480 | 17,065 | 0,005 | 0,419 | |
| $\rightarrow {}^5\text{F}_5$ | 3173 | 0,777 | 5,814 | 0,002 | 0,404 | |
| $\rightarrow {}^5\text{S}_2$ | 67656 | 0,041 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,304 |

Tableau 5.11 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPZSH0.5

| Transition | $\lambda(\text{nm})$ | S_{cal} (10^{-20} cm^2) | $A_{\text{JJ}}(\text{s}^{-1})$ | β_{JJ} | Σ ($\times 10^{-20} \text{ m}$) | $\tau(\text{ms})$ |
|---|----------------------|---|--------------------------------|---------------------|---|-------------------|
| ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 1960 | 2,998 | 57,357 | 1,000 | 1,519 | 17,435 |
| ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 1175 | 1,302 | 133,428 | 0,910 | 1,270 | 6,822 |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 2934 | 2,001 | 13,166 | 0,090 | 0,781 | |
| ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 899 | 0,183 | 49,599 | 0,404 | 0,276 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 1662 | 1,589 | 67,972 | 0,553 | 1,294 | 8,142 |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 3831 | 1,505 | 5,256 | 0,043 | 0,532 | |
| ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 749 | 0,013 | 7,571 | 0,091 | 0,029 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 1211 | 0,277 | 37,485 | 0,450 | 0,379 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 2064 | 1,213 | 33,116 | 0,397 | 0,972 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 4472 | 1,940 | 5,208 | 0,062 | 0,718 | 11,993 |
| ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 645 | 1,946 | 1424,395 | 0,770 | 4,085 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 961 | 1,547 | 342,280 | 0,185 | 2,179 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 1430 | 1,165 | 78,248 | 0,042 | 1,103 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 2282 | 0,366 | 6,045 | 0,003 | 0,217 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 4658 | 0,021 | 0,040 | 0,000 | 0,006 | 0,540 |
| ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 540 | 0,391 | 1072,039 | 0,534 | 2,155 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 746 | 0,705 | 733,685 | 0,366 | 2,815 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 1000 | 0,312 | 134,731 | 0,067 | 0,929 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 1354 | 0,192 | 33,508 | 0,017 | 0,423 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 1942 | 0,548 | 32,335 | 0,016 | 0,841 | |
| $\rightarrow {}^5\text{F}_5$ | 3330 | 0,031 | 0,364 | 0,000 | 0,028 | 0,498 |
| ${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 536 | 1,762 | 2746,204 | 0,806 | 5,439 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 738 | 0,505 | 301,869 | 0,089 | 1,133 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 986 | 0,879 | 220,199 | 0,065 | 1,476 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 1327 | 1,104 | 113,396 | 0,033 | 1,376 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 1887 | 0,498 | 17,808 | 0,005 | 0,437 | |
| $\rightarrow {}^5\text{F}_5$ | 3173 | 0,813 | 6,106 | 0,002 | 0,424 | |
| $\rightarrow {}^5\text{S}_2$ | 67656 | 0,042 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,294 |

Tableau 5.12 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPZSH1

| Transition | $\lambda(\text{nm})$ | S_{cal} (10^{-20} cm^2) | A_{JJ} (s^{-1}) | β_{JJ} | Σ ($\times 10^{-20} \text{ m}$) | $\tau(\text{ms})$ |
|---|----------------------|---|-------------------------------------|---------------------|---|-------------------|
| ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 1960 | 2,925 | 55,958 | 1,000 | 1,482 | 17,871 |
| ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 1175 | 1,270 | 130,069 | 0,910 | 1,238 | 6,996 |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 2934 | 1,955 | 12,861 | 0,090 | 0,763 | |
| ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 899 | 0,179 | 48,397 | 0,404 | 0,270 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 1662 | 1,547 | 66,204 | 0,553 | 1,261 | 8,351 |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 3831 | 1,474 | 5,147 | 0,043 | 0,521 | |
| ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 749 | 0,013 | 7,368 | 0,091 | 0,028 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 1211 | 0,270 | 36,504 | 0,449 | 0,369 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 2064 | 1,182 | 32,268 | 0,397 | 0,948 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 4472 | 1,895 | 5,087 | 0,063 | 0,701 | 12,311 |
| ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 645 | 1,914 | 1400,867 | 0,770 | 4,017 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 961 | 1,521 | 336,637 | 0,185 | 2,143 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 1430 | 1,140 | 76,555 | 0,042 | 1,079 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 2282 | 0,357 | 5,907 | 0,003 | 0,212 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 4658 | 0,020 | 0,039 | 0,000 | 0,006 | 0,549 |
| ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 540 | 0,380 | 1043,385 | 0,534 | 2,097 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 746 | 0,686 | 714,075 | 0,366 | 2,739 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 1000 | 0,304 | 131,543 | 0,067 | 0,907 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 1354 | 0,188 | 32,647 | 0,017 | 0,413 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 1942 | 0,535 | 31,550 | 0,016 | 0,820 | |
| $\rightarrow {}^5\text{F}_5$ | 3330 | 0,031 | 0,360 | 0,000 | 0,028 | 0,512 |
| ${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 536 | 1,726 | 2690,198 | 0,805 | 5,328 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 738 | 0,501 | 299,317 | 0,090 | 1,124 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 986 | 0,868 | 217,324 | 0,065 | 1,456 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 1327 | 1,080 | 110,997 | 0,033 | 1,347 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 1887 | 0,486 | 17,371 | 0,005 | 0,426 | |
| $\rightarrow {}^5\text{F}_5$ | 3173 | 0,801 | 6,018 | 0,002 | 0,418 | |
| $\rightarrow {}^5\text{S}_2$ | 67656 | 0,041 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,299 |

Tableau 5.13 : Paramètres spectroscopique pour le verre NPZSH1.5

| Transition | $\lambda(\text{nm})$ | S_{cal} (10^{-20} cm^2) | $A_{\text{JJ}}(\text{s}^{-1})$ | β_{JJ} | Σ ($\times 10^{-20} \text{ m}$) | $\tau(\text{ms})$ |
|---|----------------------|---|--------------------------------|---------------------|---|-------------------|
| ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 1960 | 3,150 | 60,374 | 1,000 | 1,599 | 16,563 |
| ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 1175 | 1,374 | 141,046 | 0,911 | 1,342 | 6,460 |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 2934 | 2,085 | 13,750 | 0,089 | 0,816 | |
| ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 899 | 0,193 | 52,254 | 0,402 | 0,291 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 1662 | 1,685 | 72,226 | 0,556 | 1,375 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 3831 | 1,543 | 5,402 | 0,042 | 0,547 | 7,699 |
| ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 749 | 0,014 | 8,076 | 0,091 | 0,031 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 1211 | 0,294 | 39,877 | 0,451 | 0,403 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 2064 | 1,284 | 35,115 | 0,397 | 1,031 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 4472 | 2,024 | 5,443 | 0,061 | 0,750 | 11,298 |
| ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 645 | 1,967 | 1442,911 | 0,769 | 4,138 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 961 | 1,559 | 345,783 | 0,184 | 2,201 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 1430 | 1,207 | 81,215 | 0,043 | 1,145 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 2282 | 0,380 | 6,296 | 0,003 | 0,226 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 4658 | 0,020 | 0,040 | 0,000 | 0,006 | 0,533 |
| ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 540 | 0,416 | 1143,560 | 0,535 | 2,299 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 746 | 0,750 | 782,632 | 0,366 | 3,002 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 1000 | 0,327 | 141,543 | 0,066 | 0,976 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 1354 | 0,204 | 35,561 | 0,017 | 0,449 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 1942 | 0,576 | 34,061 | 0,016 | 0,885 | |
| $\rightarrow {}^5\text{F}_5$ | 3330 | 0,030 | 0,356 | 0,000 | 0,027 | 0,468 |
| ${}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ | 536 | 1,817 | 2837,899 | 0,813 | 5,620 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_7$ | 738 | 0,490 | 292,990 | 0,084 | 1,100 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_6$ | 986 | 0,873 | 218,984 | 0,063 | 1,468 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_5$ | 1327 | 1,142 | 117,591 | 0,034 | 1,427 | |
| $\rightarrow {}^5\text{I}_4$ | 1887 | 0,525 | 18,791 | 0,005 | 0,461 | |
| $\rightarrow {}^5\text{F}_5$ | 3173 | 0,768 | 5,786 | 0,002 | 0,402 | |
| $\rightarrow {}^5\text{S}_2$ | 67656 | 0,040 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,286 |

Tableau 5.14: Paramètres spectroscopique pour le verre NPZSH2

Conclusion

Dans ce chapitre, on a déterminé les propriétés spectroscopiques des deux systèmes: $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{LnF}_3$ (Ln=Er, Ho, Ho/Yb) et $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$ (Ln=Ho) à l'aide du modèle de Judd-Ofelt. Différents paramètres spectroscopiques (paramètres de Judd-Ofelt, probabilités de transitions radiatives, sections efficaces intégrées de l'émission et les durées de vie radiatives) pour l' Er^{3+} et l' Ho^{3+} dans ces verres sont calculés. Les valeurs de facteur de qualité spectroscopique Ω_4/Ω_6 ainsi que les valeurs des sections efficaces intégrées de l'émission qui sont trouvés supérieur à 10^{-20}m , montrent que ces verres semblent être des meilleurs verres pour les applications lasers et amplificateurs optiques. Plusieurs transitions dans l'infrarouge, le rouge et le vert peuvent avoir lieu avec ces deux systèmes. Les valeurs de la durée de vie radiative pour la transition ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ de l'Holmium (autour de $2\mu\text{m}$) sont compris entre 10 et ~ 16 ms pour le système : $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{HoF}_3$ et entre 16 et ~ 18 ms pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$ (Ln=Ho), résultats qui montre que ce dernier système sera peut être le meilleur, entre les deux systèmes étudié dans ce travail, pour l'émission lasers. Mais ces résultats ne seraient confirmés que si les.0 mesures de fluorescence étaient prise en compte.

Bibliographie

- [1] P. R. Watekar, S. Ju, W.T. Han, Optical properties of Ho-doped alumino–germano-silica glass optical fiber, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1453–1459.
- [2] R. R. Jacobs and M. J. Weber, Dependence of the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ Induced-Emission Cross Section for Nd^{3+} on glass composition, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 12(2), 102-111(1976).
- [3] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, M. Bettinelli, A. Speghini, Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er^{3+} in fluoride phosphate and phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 240, 66-78(1998).
- [5] K. Binnemans and C. Cörrler-Walrand, Are the Judd–Ofelt intensity parameters sensitive enough to reflect small compositional changes in lanthanide-doped glasses?, *J.Phys.:Condens.Matter* 10, 167-170(1998).
- [5] O. L. Malta, L. D. Carlos, Intensities of 4f-4f transitions in glasses, *Quimica Nova*, 26(6), 889-895(2003).
- [6] Y. Tian, L. Zhang, S. Feng, R. Xu, L. Hu, J. Zhang, 2 μ m emission of Ho^{3+} doped glass sensitized by Yb^{3+} , *Optical Materials* 32, 1508-1513(2010).
- [7] G. Soundararajan, C. Koughia, A. Edgar, C. Varoy, S. Kasap, Optical properties of erbium-doped fluorochlorozirconate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 2475-2479(2011).
- [8] B.J. Chen, L.F. Shen, E.Y.B. Pun, H. Lin, 1.2 μ m near-infrared emission and gain anticipation in Ho^{3+} doped heavy-metal gallate glasses, *Optic Communications* 284, 5705-5709 (2011).

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail de la thèse avait pour objet la réalisation et l'étude des nouvelles compositions de verres dopés par des ions de terres rares permettant d'avoir des bonnes performances pour l'amplification optique.

La première phase de la thèse se rapportait à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux verres de halogéno-phosphate. Ils sont basés sur le caractère vitrificateur du polyphosphate de sodium. Plusieurs systèmes vitreux ont ainsi été étudiés, en particulier ceux impliquant des fluorures alcalino-terreux et du fluorure de zinc. Au sein de chaque système on a évalué les compositions les mieux adaptées à l'élaboration d'échantillons massifs. Des terres rares ont été introduites comme dopants, afin de servir à des études optiques. Des analyses thermiques ont été effectuées de façon systématique, ce qui a permis de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse et de la stabilité en fonction de la composition. D'autres propriétés physiques (masse volumique, indice de réfraction,...) et mécaniques (modules d'élasticité, micro-dureté,...) ont été mesurées.

Dans la deuxième phase du travail, des analyses spectroscopiques sur des compositions vitreuses dopées par des ions de terres rares ont été réalisées. À partir de spectres d'absorption enregistrés à la température ambiante et à l'aide de la théorie de Judd-Ofelt, les différents paramètres spectroscopiques de ces verres (sections efficaces d'absorptions, probabilités de transitions, rapports de branchement, durées de vie...) ont été déterminés. À la base de ces analyses, ces verres apparaissent comme des matériaux lasers potentiels et offrent des perspectives pour les applications photoniques.

A l'issue de ce travail, les résultats obtenus se résument comme suit :

Des nouveaux systèmes de verre halogéno-phosphate dopés avec des ions de terres rares dont les compositions : $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Ho}$ et/ou Yb) et $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$), sont mis en évidence. Ces systèmes sont stables thermiquement, résultat se traduit par le cratère de stabilité ΔT qui est trouvé supérieur ou égale environ 100°C pour presque tout les échantillons étudiés.

Conclusion Générale

Les propriétés thermiques, mécaniques et optiques de ces systèmes dépendent fortement de la composition vitreuse.

Les propriétés spectroscopiques de nos verres sont déterminées à l'aide du modèle de Judd-Ofelt. L'utilisation de ce modèle requiert que certains propriétés physiques sera déjà déterminés comme l'indice de réfraction, la masses volumique et les spectres d'absorption UV/Visible. Différentes paramètres spectroscopiques (paramètres de Judd-Ofelt, probabilités de transitions radiatives, sections efficaces intégrées de l'émission et les durées de vie radiatives) pour l' Er^{3+} et l' Ho^{3+} dans ces verres sont calculés. Les valeurs de facteur de qualité spectroscopique Ω_4/Ω_6 (qui est important pour prédire le comportement de différentes transitions lasers dans une matrice donnée) montrent que ces verres semblent être des meilleurs verres optiques. Résultats confirmés par les valeurs des sections efficaces intégrées de l'émission qui sont trouvés supérieur à 10^{-20}m , ce qui indique qu'il y a une possibilité d'émission laser avec ces verres. Les valeurs de la durée de vie radiative pour la transition $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ de l'Holmium (autour de $2\mu\text{m}$) sont compris entre 10 et ~ 17 ms pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2: \text{HoF}_3$ et entre 16 et ~ 18 ms pour le système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2: \text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho}$), résultats qui montre que ce dernier système sera peut être le meilleur, entre les deux systèmes étudiés dans ce travail, pour l'émission lasers. Mais ce résultat ne sera confirmé que si les mesure de la durée de vie de fluorescence sera pris en compte, qui permet de calculer le rendement quantique (le rapport entre la durée de vie radiative et la durée de vie de fluorescence).

Dans les perspectives, on propose l'étude de co-dopage (Holmium/Ytterbium) et tri-dopage (Holmium/Ytterbium/Thulium) du système $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2$, d'une part et d'autre part, l'amélioration de la durabilité chimique de ce système par l'introduction de l'étain (Sn) dans la structure des verres. L'introduction de l'étain provoque une diminution de la température de la transition vitreuse, résultat bien remarquée dans des études antérieures. L'ajout d'aluminium peut résoudre ce problème d'après des études précédentes. La composition de verre sera peut être suivant la formule: $(100-x-y)\text{NaPO}_3-10\text{ZnF}_2-10\text{SrF}_2-x\text{SnF}_2-y\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Ce verre sera dopé avec des ions de terre rare (Holmium) ou co-dopé (Holmium/Ytterbium) ou bien tri-dopé (Holmium/Ytterbium/Thulium) et caractérisé afin d'obtenir ces propriétés spectroscopiques.

Résumé :

Le but de ce travail est de réaliser et étudier des nouvelles compositions de verres dopés par des ions de terres rares permettant d'avoir des bonnes performances pour l'amplification optique. On a préparé et caractérisé des nouveaux systèmes de verre halogéno-phosphate dopés avec des ions de terres rares dont les compositions : $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln=Er, Ho, Ho/Yb) et $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln=Ho). Ces systèmes présentent une bonne résistance contre la dévitrification. On a accompli l'analyse spectroscopique basée sur la théorie de Judd-Ofelt. A partir des spectres d'absorption, on a évalué les forces d'oscillateur et les paramètres d'intensité Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , et on a déterminé les diverses propriétés radiatives, comme les probabilités des transitions radiatives, rapport de branchement, sections efficaces intégrés et les durées de vie radiatives. Ces verres peuvent être utilisés comme des matériaux lasers et offrent des perspectives pour les applications photoniques.

Mots Clés : Verres, Halogéno-phosphate, Terres Rares, Erbium, Holmium, théorie de Judd-Ofelt.

Abstract:

The aim of this work is to realize and to study new glass compositions doped by rare earth ions exhibit a good performance for optical amplification. We prepared and characterized new series of rare earth doped halogenophosphate glasses with compositions: $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln=Er, Ho, Ho/Yb) et $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln=Ho). These glasses exhibit a good resistance against devitrification. We performed spectroscopic analyses based on Judd-Ofelt theory. From absorption spectra, we have evaluated the oscillator strengths and we determined the intensity parameters Ω_2 , Ω_4 and Ω_6 , and various radiative properties like radiative transition probabilities, branching ratios, integrated cross sections and radiative lifetimes. These glasses could be used as lasing materials and offer prospects for photonics applications.

Keywords: Glass, Halogenophosphate, Rare Earth, Erbium, Holmium, Judd-Ofelt theory.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تحضير ودراسة تركيبات جديدة من الزجاج المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة تسمح بالحصول على أداء جيد من أجل التضخيم الضوئي. قمنا بتحضير وتحديد خواص سلسلتين جديدتين من زجاج هالوجينوفوسفاتي مطعم بالعناصر الترابية النادرة، وفق التركيبين: $\text{NaPO}_3 - \text{PbCl}_2 - \text{BaCl}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln=Er, Ho, Ho/Yb) و $\text{NaPO}_3 - \text{ZnF}_2 - \text{SrF}_2 : \text{LnF}_3$ (Ln=Ho). هاتان السلسلتان تبينان استقراراً جيداً. وقمنا بإنجاز الدراسة الطيفية استناداً على نظرية جود-أوفلت. انطلاقاً من طيف الامتصاص، قمنا بتحديد قيم قوى الاهتزاز ومعاملات جود-أوفلت Ω_2 ، Ω_4 ، Ω_6 ، بالإضافة إلى مختلف الخصائص الضوئية كاحتماليات الانتقالات الضوئية و نسب التفرع والمقاطع الفعالة التكاملية وفترات الحياة الإشعاعية. هاتان السلسلتان الزجاجيتان يمكن استغلالهما كمادة ليزيرية كما يمكن أن تكونا مرشحتين من أجل التطبيقات الضوئية.

الكلمات المفتاحية: الزجاج، هالوجينو فوسفات، العناصر الترابية النادرة، الإيريبيوم، الهولميوم، نظرية جود-أوفلت.