



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ KASDI MERBAH – OUARGLA  
FACULTÉ DES MATHÉMATIQUES ET SCIENCES DE LA MATIÈRE  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

Présentée par

**LARGOT HANANE**

Pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences Physiques

**OPTION : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX**

THEME

**Synthèse et caractérisation des  
verres phosphates dopés  $\text{Sm}^{+3}$  et co-  
dopés  $\text{sm}^{+3}/\text{AgNPs}$**

*Soutenue le : 06 /01 / 2020 devant le jury*

CHIH I Smail	Professeur	U. K.M. Ouargla	Président
BENTOUILA Omar	Maitre de conférence A	U. K.M. Ouargla	Examineur
FERHAT Rehouma	Professeur	U. E. H.L. Eloued	Examineur
MAHBOUB Mohammed Sadok	Maitre de conférence A	U.E. H.L. Eloued	Examineur
MOKTAR Férid	Professeur	CNRSM (Tunisie)	Co- Directeur de thèse
AIADI Kamal Eddine	Professeur	U. K.M. Ouargla	Rapporteur

Année universitaire : 2019/2020

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes parents*

*Mon mari*

*Mes enfants*

*Et à tous ceux qui me sont chers...*

## **Remerciements**

*C'est avec un grand plaisir que je réserve ces lignes en signe de gratitude et de reconnaissance à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'élaboration de ce travail.*

*Avant tous, je remercie Allah, le tout grand et puissant qui m'a aidé à arriver à ce moment en succès et en bonheur.*

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Minéraux et leurs Applications (LPCMM) au Centre National de Recherche en Sciences des Matériaux du Technopole Borj-Cedria en Tunisie.*

*Je tenais dans un premier temps à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **MOKHTAR FERID**, directeur du Centre National des Recherches en Science des Matériaux (Tunisie) de m'avoir permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions et dans un environnement scientifique de qualité.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame, **SANA HRAIECH**, Maître de conférence au Centre National des Recherches en Science des Matériaux (Tunisie), a dirigé entièrement ce travail avec une grande rigueur scientifique et un formidable dynamisme grâce auxquels j'ai pu découvrir le côté passionnant de la recherche. Je tiens également à lui exprimer ma gratitude pour le temps qu'elle a consacré à lire et à relire et à corriger ce manuscrit.*

*Je remercie vivement Madame **KARIMA HORCHANI-NAIFER**, Professeur au Centre National des Recherches en Science des Matériaux (Tunisie), de m'avoir dirigé très judicieusement ce travail. Je la remercie pour toute son aide précieuse, ses conseils et sa gentillesse m'ont été d'un soutien inestimable pour mener à bien ce travail.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur **CLARANCE CHARNAY**, Professeur à la Faculté de science à Montpellier(France), pour son aide précieuse.*

*Je désire exprimer ma reconnaissance au Monsieur **KAMAL EDDINE AIADI** qui a bien voulu encadrer ce travail. Je le remercie pour ses intérêt et sa patience.*

*Je remercie aussi les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail. Je remercie Monsieur **CHIH SMAIL**, Monsieur **FERHET REHOUMA**, Monsieur **MOHAMMED SADOK MAHBOUB** et Monsieur **OMAR BENTOUILA** d'avoir accepté le rôle d'examineur.*

*Je tiens à remercier infiniment mon mari **ALI GABOUSSA**, Maître de conférences à la Faculté de science économique d'université d'eloued qui est resté à mes côtés depuis des années, pour son patience et son soutien qui m'a sans nul doute permis de réaliser ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **CHAKER BOUZIDI** Maître de conférence au Centre National des Recherches en Science des Matériaux (Tunisie), pour son soutien et ses précieux conseils.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les membres de laboratoire de Recherche de Physico-Chimie des Matériaux Minéraux et leurs Applications pour leurs encouragements et leur gentillesse et j'exprime ma gratitude à tous par leur nom.*

*Je n'oublie pas tous mes amis avec ses encouragements : **SAHAR, FATIHA, ATEER, MAROUA, HAMED, SOFIA, SORYA, FATIMA, LEILA, SOUHILA.***

*Enfin, je ne voudrais 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.*

*Mes remerciements pour tous et toutes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Hanane Larget*

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

---

## SOMMAIRE

Dédicace

*Remerciements*

Liste des figures

Liste des tableaux

**INTRODUCTION GENERALE..... 1**

**Référence :..... 4**

### **Chapitre I: Synthèse bibliographique**

**Introduction : ..... 6**

**A. Généralités sur les verres de phosphate ..... 6**

**I. Généralités sur les verres ..... 6**

**II. Généralités sur les verres de phosphates comme matrice d'hôte ..... 25**

**B. Etat de l'art des ions terres rares et les nanoparticules..... 30**

**I. Généralités sur les ions terres rares ..... 30**

**II. Généralités sur les nanoparticules métalliques ..... 46**

**Conclusion ..... 52**

**Références..... 53**

### **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation**

**Introduction ..... 58**

**I. Matériaux utilisés et méthodes d'élaboration ..... 58**

**I.1. Matrice hôte ..... 58**

**I.2. Dopants..... 59**

**I.3. Méthode d'élaboration des verres de phosphates ..... 59**

**I.4. Nomenclatures ..... 61**

**II. Les techniques de caractérisation ..... 62**

**II.1. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ..... 62**

**II.2. Diffraction des rayons X (DRX) ..... 64**

**II.3. Spectroscopie infrarouge..... 65**

**II.4. Spectroscopie Raman ..... 67**

**II.4. 1.Principe de la spectroscopie Raman ..... 67**

**II.4. 2.Dispositif expérimental:..... 68**

## SOMMAIRE

---

II.5. Spectroscopie d'absorption UV-Visible –NIR : .....	69
II.6. Mesure de photoluminescence et de déclin de fluorescence.....	70
Conclusion .....	72
Références.....	73
<b>Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup> et nanoparticules métalliques Ag</b>	
Introduction .....	75
I. Propriétés thermiques.....	75
I.1. Analyse thermique des verres de phosphate dopé Sm <sup>3+</sup> .....	75
I.2. Analyse thermique des verres de phosphate codopés Sm <sup>3+</sup> /Ag NPs.....	77
II. Propriétés structurales:.....	78
II.1. Caractérisations par diffraction des rayons X .....	78
II.2. Spectroscopie Vibrationnelle .....	80
II.2. 1. Spectroscopie Infrarouge (FTIR) .....	80
II.2. 2. Spectroscopie Raman.....	83
II.3. Propriétés optiques .....	86
II.2.1. Détermination du gap optique : .....	89
II.2.2. Détermination de l'énergie d'Urbach.....	91
Conclusion .....	93
Références.....	94
<b>Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)</b>	
Introduction .....	97
I- Etude spectroscopique des verres de phosphate dopés samarium .....	97
I.1. Etude de l'absorption de l'ion Sm <sup>3+</sup> .....	97
I.2. Application de la théorie de Judd-Ofelt : .....	99
II. Spectroscopie d'émission et la dynamique de fluorescence des systèmes vitreux dopés aux ions Sm <sup>3+</sup> .....	104
II. 1. Mesure de la photoluminescence .....	104
II. 2. Mesure des durées de vie .....	106
II. 3. Mesure de la section efficace d'émission .....	108
III. Spectroscopie d'émission des verres de phosphate codopés Sm <sup>3+</sup> /Ag NPs .....	109

## SOMMAIRE

---

III.1. Spectres de Luminescence.....	109
III.2. Mesure de durée de vie.....	110
Conclusion .....	113
Références : .....	115
Conclusion générale.....	119



# Liste des figures et des tableaux

## Liste des figures

### Liste des figures

<b>Chapitre I: Synthèse bibliographique</b>		
<b>Figure (I.1)</b>	Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux.	<b>7</b>
<b>Figure (I.2)</b>	Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température.	<b>8</b>
<b>Figure (I.3)</b>	Schéma d'une courbe d'analyse thermique pour un verre $T_g$ est la température de transition vitreuse et $T_c$ est la température de cristallisation.	<b>9</b>
<b>Figure (I.4)</b>	Schémas illustrant chacune des règles de Zachariasen. Le polyèdre de base est un tétraèdre $AO_4$ . (a) les règles n°1 et n°3 (b) la règle n°2 (c) la règle n°4, il partage ses sommets avec quatre octaèdres.	<b>10</b>
<b>Figure (I.5)</b>	Représentation schématique de la structure des verres de silice	<b>11</b>
<b>Figure (I.6)</b>	Formation d'une paire d'oxygènes non pontants	<b>11</b>
<b>Figure (I.7)</b>	représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique)	<b>12</b>
<b>Figure (I.8)</b>	Insertion d' $Al_2O_3$ dans le réseau	<b>13</b>
<b>Figure (I.9)</b>	Schéma structural d'un verre dans lequel un oxyde intermédiaire ( $Al_2O_3$ ) est en position de formateur de réseau en raison de la présence d'un ion alcalin $M^+$	<b>13</b>
<b>Figure (I.10)</b>	Evolution de la dilatation thermique en fonction de la température d'un verre.	<b>14</b>
<b>Figure (I.11)</b>	variation de la viscosité d'un verre en fonction de la température.	<b>16</b>
<b>Figure (I.12)</b>	Indice de réfraction des verres binaires de silicates alcalins.	<b>18</b>
<b>Figure (I.13)</b>	courbes de transmission des verres d'oxyde, de fluorure et du chalcogénure. (a) verre de la Silice, (b) verre de $57HF_4-36BaF_2-3LaF_3-4AlF_3$ (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.%) .	<b>18</b>
<b>Figure (I.14)</b>	Effet de remplacement partiel de $SiO_2$ par $K_2O$ et $Na_2O$ sur la conductivité électrique.	<b>19</b>
<b>Figure (I.15)</b>	Domaine de transmission des différentes familles des verres.	<b>20</b>

## Liste des figures

<b>Figure (I.16)</b>	Verres métalliques	<b>22</b>
<b>Figure (I.17)</b>	Verre en structure de silice.	<b>23</b>
<b>Figure (I.18)</b>	Verre en structure de borate.	<b>24</b>
<b>Figure (I.19)</b>	Entité structurale de base dans $P_2O_5$	<b>26</b>
<b>Figure (I.20)</b>	Représentation schématique des groupements phosphates et leur dénomination en termes de $Q^n$	<b>27</b>
<b>Figure (I.21)</b>	Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites $Q^n$ .	<b>28</b>
<b>Figure (I.22)</b>	Position des terres rares dans le tableau périodique.	<b>31</b>
<b>Figure (I.23)</b>	Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de $TR^{3+}$ .	<b>33</b>
<b>Figure (I.24)</b>	Niveaux d'énergie des ions de $TR^{3+}$ dans la matrice $LaCl_3$ .	<b>34</b>
<b>Figure (I.25)</b>	Eclatement des niveaux énergétiques de l'ion terre rare sous l'effet des différentes interactions.	<b>36</b>
<b>Figure (I.26)</b>	Transitions entre deux niveaux d'énergie (a) Absorption; (b) Emission spontanée et (c) Emission stimulée.	<b>38</b>
<b>Figure (I.27)</b>	Principe général d'un transfert d'énergie (TE).	<b>40</b>
<b>Figure (I.28)</b>	Les populations des sous-niveaux Stark suivent la loi de Boltzmann les sous-niveaux les plus bas, sont les plus peuplés.	<b>44</b>
<b>Figure (I.30)</b>	Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles.	<b>49</b>
<b>Figure (I.31)</b>	Schéma illustrant l'action d'un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique.	<b>51</b>
<b>Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation</b>		
<b>Figure (II.1)</b>	Exemple de profil thermique adopté pour l'élaboration des verres.	<b>61</b>
<b>Figure (II.2)</b>	Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre.	<b>63</b>
<b>Figure (II.3)</b>	Schéma de principe de la calorimétrie à balayage différentiel.	<b>64</b>
<b>Figure (II.4)</b>	Schéma de principe du diffractomètre de rayons X.	<b>65</b>
<b>Figure (II.5)</b>	Schéma du dispositif de spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.	<b>66</b>
<b>Figure (II.6)</b>	Spectre Raman pour un composé présentant un seul mode de vibration.	<b>68</b>

## Liste des figures

<b>Figure (II.7)</b>	Dispositif expérimental de la spectroscopie Raman LabRAM HR (Horiba).	<b>69</b>
<b>Figure (II.8)</b>	Spectromètre Perkin-Elmer-Lamda 950UV/VIS/NIR.	<b>70</b>
<b>Figure (II.9)</b>	Dispositif expérimental de la manipulation de photoluminescence (1) et de photoluminescence résolue en temps (2) à 707 nm.	<b>71</b>
<b>Figure (II.10)</b>	Principe de la détection résolue en temps (largeur du pulse laser =10 ns) D=délai, P= largeur de porte.	<b>72</b>
<b>Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup> et nanoparticules métalliques Ag</b>		
<b>Figure (III.1)</b>	Courbes DSC des verres dopés Sm <sup>3+</sup> pour tous les échantillons.	<b>76</b>
<b>Figure (III.2)</b>	Courbes DSC des verres de phosphates codopés Sm <sup>3+</sup> /Ag NPs pour tous les échantillons.	<b>77</b>
<b>Figure (III.3)</b>	Diffractogrammes des rayons X des verres PNZSm0 à PNZSm1.7.	<b>79</b>
<b>Figure (III.4)</b>	Diffractogrammes des rayons X des verres codopés Sm <sup>3+</sup> /AgNPs.	<b>80</b>
<b>Figure (III.5)</b>	Spectres d'absorption infrarouge des verres dopés Sm <sup>3+</sup>	<b>81</b>
<b>Figure (III.6)</b>	Spectres d'absorption infrarouge des verres codopés Sm <sup>3+</sup> /AgNPs.	<b>82</b>
<b>Figure (III.7)</b>	Spectres de diffusion Raman des verres synthétisés dopés Sm <sup>3+</sup> .	<b>84</b>
<b>Figure (III. 8)</b>	Spectres Raman des verres codopés Sm <sup>3+</sup> /Ag NPs	<b>85</b>
<b>Figure (III.9)</b>	Représentation schématique de la structure électronique d'un composé amorphe.	<b>86</b>
<b>Figure (III.10)</b>	Spectres d'absorption des verres dopés Sm <sup>3+</sup> (a) UV-VIS (b) NIR.	<b>89</b>
<b>Figure (III.11)</b>	Diagramme schématique du processus de luminescence d'inter-band dans (a) les matériaux amorphe à transitions permises directes et (b) à transitions permises indirectes .	<b>90</b>
<b>Figure (III.12)</b>	Détermination de l'énergie du gap optique la transition directe et (E <sub>opt</sub> <sup>dir</sup> ) indirectes (E <sub>opt</sub> <sup>ind</sup> ) en verres de phosphates dopés Sm <sup>3+</sup> (cas de x = 0.5 mol.%).	<b>90</b>
<b>Figure (III.13)</b>	ln(α) en fonction de l'énergie de photon hν pour obtenir l'énergie d'Urbach des verres de phosphates dopés Sm <sup>3+</sup> (cas de x = 0.5 mol. %).	<b>92</b>
<b>Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)</b>		
<b>Figure (IV.2)</b>	Diagramme d'énergie de l'ion Sm <sup>3+</sup> (0.5 %mol) dans la matrice	<b>99</b>

## Liste des figures

	PNZSm.	
<b>Figure (IV.3)</b>	Spectres de photoluminescence après excitation à 400 nm des échantillons	<b>105</b>
<b>Figure (IV.4)</b>	Diagramme des niveaux d'énergie du samarium et transitions observées	<b>105</b>
<b>Figure (IV.5)</b>	Courbes de déclin de la durée de vie dans les verres de phosphates dopés Sm <sup>3+</sup> .	<b>106</b>
<b>Figure (IV.6)</b>	Spectres d'émission de verres de phosphates co-dopés Sm <sup>3+</sup> / AgNPs avec une longueur d'onde d'excitation de 404 nm.	<b>110</b>
<b>Figure (IV.7)</b>	Spectres de déclin des verres de phosphates codopés Sm <sup>3+</sup> /Ag NPs à différentes concentrations	<b>111</b>
<b>Figure (IV.8)</b>	Diagramme des niveaux d'énergie pour les verres de phosphates codopés Sm <sup>3+</sup> / Ag NPs	<b>113</b>

## Liste des tableaux

### Liste des tableaux

<b>Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation</b>		
<b>Tableau (II.1)</b>	Nomenclature des verres élaborés.	<b>61</b>
<b>Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup> et nanoparticules métalliques Ag</b>		
<b>Tableau (III.1)</b>	Paramètres thermiques des verres dopés Sm <sup>3+</sup> .	<b>76</b>
<b>Tableau (III.2)</b>	Paramètres thermiques des verres de phosphates codopés Sm <sup>3+</sup> / Ag NPs.	<b>78</b>
<b>Tableau (III.3)</b>	Les fréquences des bandes d'absorption et attribution des modes de vibrations dans le domaine 400 à 1400 cm <sup>-1</sup> des verres synthétisés dopés Sm <sup>3+</sup> .	<b>82</b>
<b>Tableau (III.4)</b>	Les fréquences des bandes d'absorption et Attribution des modes de vibrations dans le domaine 400 à 4000 cm <sup>-1</sup> des verres synthétisés codopés Sm <sup>3+</sup> /AgNPs.	<b>82</b>
<b>Tableau (III.5)</b>	Energie de gap optique pour les transitions permises directe (E <sub>opt</sub> <sup>dir</sup> ) et indirectes (E <sub>opt</sub> <sup>ind</sup> ) dans verres de phosphates dopés Sm <sup>3+</sup> .	<b>91</b>
<b>Tableau (III.6)</b>	Energie d'Urbach des verres de phosphates.	<b>93</b>
<b>Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)</b>		
<b>Tableau (IV.1)</b>	Positions des raies d'absorption de l'ion Sm <sup>3+</sup> dans la matrice vitreuse.	<b>98</b>
<b>Tableau (IV.2)</b>	Forces d'oscillateur des bandes d'absorption de l'Sm <sup>3+</sup> dans nos verres de phosphates	<b>101</b>
<b>Tableau (IV.3)</b>	Paramètres Ω <sub>2</sub> , Ω <sub>4</sub> et Ω <sub>6</sub> des verres de phosphates dopés aux ions Sm <sup>3+</sup> .	<b>101</b>
<b>Tableau (IV.4)</b>	Paramètres spectroscopiques des verres de phosphates dopés Sm <sup>3+</sup>	<b>104</b>
<b>Tableau (IV.6)</b>	Largeur à mi-hauteur, la longueur d'onde d'émission, Section efficace d'émission et gain des verres de phosphates dopés Sm <sup>3+</sup> .	<b>108</b>
<b>Tableau (IV.7)</b>	Durées de vie mesurées des verres de phosphates codopés Sm <sup>3+</sup> /AgNPs.	<b>112</b>

# Introduction générale

# INTRODUCTION GENERALE

L'origine des verres remonte à la plus haute antiquité, ils ont été découverts pour la première fois aux îles grecques de Mélos et théra. Le verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte ils remontent à environ 3000 ans avant J-C [1]. Au premiers temps le verre a été utilisé en morceaux taillés pour fabriquer des perles et des objets de bijouterie et des outils.

Les progrès technologiques vers la fin du XIXe siècle ont été accompagnés d'une meilleure physico- chimie du verre, c'est la même période où le verre optique et ses qualités spéciales furent mis en valeurs [1].

Le verre est un solide amorphe caractérisé par une fenêtre de transparence au spectre électromagnétique et une température de transition vitreuse. Sa structure est désordonnée, analogue à celle d'un liquide, ne présentant qu'un ordre à courte distance. C'est un matériau hors équilibre, possédant une énergie interne en excès. Il sera plus ou moins stable face à la dévitrification, processus de retour à l'équilibre au cours duquel ses atomes vont s'ordonner pour cristalliser. Ils ont de plus la particularité, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, de présenter une viscosité suffisante permettant une mise en forme aisée (tirage de fibres, moulage..), propriété que ne présentent pas les solides cristallins. Les trois grandes familles de verres généralement distinguées sont les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures auxquels peuvent être ajoutés les verres métalliques ainsi que les verres organiques [2].

Connus depuis longtemps pour leur utilisation dans le bâtiment , l'emballage, etc... ces matériaux sont devenus au cours de ces dernières décennies l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'optique avec la réalisation de fibres optiques pour les télécommunications, fibres laser, guides d'ondes et autres dispositifs pour l'amplification optique, l'optoélectronique, etc... [3]

Les verres constituent une grande famille de matériaux optiques. Ils possèdent plusieurs avantages, tels que la transparence, la facilité de mise en forme, et la flexibilité de leur composition chimique. Les verres optiques actifs sont des verres contenant des centres luminescences, qui peuvent transformer une énergie d'excitation en lumière à des longueurs d'onde spécifiques [4]. Ces matériaux sont largement utilisés dans les sources lasers et les amplificateurs optiques.

De nombreux matériaux solides sont utilisés comme des hôtes pour les lasers et les amplificateurs optiques. Parmi ces matériaux, les verres contenant des ions de terres rares se



## INTRODUCTION GENERALE

---

sont révélés similaires à bonnes 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. Ces verres comprennent des verres phosphatés, des verres halogénés et des verres halogéno-phosphates. Les verres au phosphate sont des matériaux de choix pour les optiques guidées en raison de leur bonne stabilité chimique et de leur transparence sur un large domaine spectral allant du visible au proche infrarouge. Ils permettent a priori une grande variété de compositions et de dopages [5]. Il est donc possible d'envisager la fabrication de mélanges d'oxydes, de matrices co-dopés par des ions actifs ou par des nanoparticules [6] [7]. Les terres rares peuvent être insérées dans des matrices vitreuses, ce qui leur confère des propriétés électroniques, optiques et magnétiques donnant lieu à de nombreuses applications dans différents domaines. Outre leur utilisation en tant que luminophores ou dans le domaine de la radiographie médicale [8], les terres rares sont également utilisées pour la production de sources laser ou d'amplificateurs optiques pour les transmissions par fibres optiques dans les régions visible et infrarouge [9] [10]. Les verres de phosphate se caractérisent des silicates par leurs faibles températures de fusion [11].

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse consisté à étudier l'incorporation des ions de terres rares dans une matrice vitreuse sont orientés vers la synthèse par la méthode de trempe des verres de phosphates dopés et codopés par les ions terres rares ( $\text{Sm}^{3+}$ ) et les nanoparticules d'argent (AgNPs), et l'amélioration des propriétés optiques de verres de phosphates.

Notre étude sera réalisée via des caractérisations structurales, thermiques et optiques des verres dopés par des ions de terres rares et les nanoparticules. Il est bien connu que les propriétés optiques des ions de terre rare dans les verres dopés sont étroitement liées à la structure et la composition du verre. Au cours des dernières décennies, l'accent a été mis sur l'effet des liaisons chimiques, la symétrie, et la coordination au sein du réseau de verre sur les propriétés optiques. Cette dépendance a été étudiée via plusieurs techniques de caractérisation telles que la photoluminescence et la spectroscopie Raman qui a pris place depuis l'avènement du laser accordable. Cette dernière technique, en particulier, est largement utilisée dans les tentatives d'élucider la dépendance structurale des propriétés luminescentes des verres dopés par des ions de terres rares. Ceci a aidé à mieux comprendre l'environnement local des terres rares. En résumé, tous les échantillons élaborés ont été caractérisés par mesures par technique DSC, DRX, technique FTIR, technique Raman, technique de photoluminescence et de durées de vie. En parallèle à l'étude expérimentale, une étude théorique basée sur la théorie de Judd-

## INTRODUCTION GENERALE

---

Ofelt qui a permis de déterminer les paramètres principaux caractérisant les propriétés optiques des matériaux tels que les paramètres de Judd-Ofelt et le facteur de qualité, le rendement quantique et la section efficace d'émission.

Il est clair que l'intérêt de cette thèse n'a pas conduit à la fabrication de composants, mais bien à montrer que les verres à base de phosphate, dopés des ions à base de terres rares, pourraient présenter de nouveaux matériaux prometteurs pour le développement de dispositifs optiques tels que les amplificateurs optiques et laser.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique sur les verres et les ions terres rares et les nanoparticules d'argent ainsi que leurs propriétés physiques, spectroscopiques et leurs différents domaines d'applications. Ce chapitre présente aussi les modèles théoriques utilisés pour la détermination des propriétés spectroscopiques de nos verres dopés aux ions de terres rares et les nanoparticules.
- ❖ Le deuxième chapitre porte sur les techniques d'élaboration et les dispositifs expérimentaux utilisés pour les caractérisations thermiques (DSC), structurales (diffraction rayons X et Raman) et optique (absorption optique, photoluminescence continue et résolue dans le temps et absorption infrarouge F-TIR).
- ❖ Dans le troisième chapitre est consacré aux résultats des propriétés thermiques et structurales des systèmes vitreux à base de phosphate dopés aux ions de terres rares et les nanoparticules d'argent (AgNPs).
- ❖ Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux et leurs interprétations de la caractérisation optique des systèmes vitreux à base de phosphates dopés aux ions TR. Dans une première partie, nous présentons une analyse expérimentale, dans le cadre de la théorie de Judd-Ofelt, des résultats d'absorption. A travers cette théorie, différents paramètres spectroscopiques tels que les probabilités d'émission spontanées, les durées de vie radiatives et les taux de branchement. Dans une deuxième partie, nous présentons les caractérisations par photoluminescence continue et résolue dans le temps à l'ambiante. Une étude de la section efficace dans les verres de phosphates élaborés.

Chaque chapitre terminera avec une brève conclusion sur son contenu, une conclusion générale pour résumer les travaux de recherche effectués est proposée à la fin du manuscrit.

## Référence :

- [1]. A.Ayadi, «Technologie du Verre»,OPU,(2004)7.
- [2]. H. Rawson, “Inorganic glass-forming systems”, Academic Press (New York) (1976).
- [3]. P.C. Becker, N.A. Olsson, J.R. Simpson, Erbium-Doped Fiber Amplifiers, Academic Press 1999, ISBN 0-12-094590-3.
- [4]. U.Kreibig and M.Vollmer, Optical properties of Metal Clusters (Springer, Berlin, (1995).
- [5]. G C Righini, Pure Appl. Opt 5 (1996) 655.
- [6]. J.D. Mackenzie, E.P. Bescher, Accounts of chemical research 4 (2007) 810.
- [7]. Katarzyna Raulin Woznica, thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille1 (2007).
- [8]. A Garcia-Murillo, C Le Luyer, C Garapon, C Dujardin, E Bernstein, C Pedrini, J Mugnier, Opticals Materials 19 (2002) 161.
- [9]. A.Q. Le Quang, J. Zyss, I. Ledoux, V.G. Truong, A.M. Jurdyc, Chemical Physics (2005) 318.
- [10]. V. Martinez, A.M. Jurdyc, D. Vouagner, C. Martinet, et B. Champagnon, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 2421.
- [11]. K. Brow Richard, Review: the structure of simple phosphate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 263–264, 1-28(2000).

Chapitre I:  
Synthèse bibliographique

# Chapitre I: Synthèse bibliographique

### Introduction :

Le verre est l'un des plus anciens matériaux utilisés et fabriqués par l'homme. Depuis des années, les recherches portent sur l'utilisation de l'optique active, en particulier pour deux applications importantes: les amplificateurs laser et optiques. Les progrès technologiques ont été accompagnés par une meilleure connaissance physico-chimique du verre, et c'est la même époque que le verre optique et ses qualités spéciales furent mises en valeurs [1].

Les verres deviennent actifs lorsqu'ils sont dopés par de faibles quantités d'ions luminescents telles que les terres-rares (TR) par exemple. Ces ions terres-rares présentent de nombreuses transitions optiques, dans un large domaine de longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Leurs introductions dans un matériau hôte présentent un intérêt principalement applicatif, mais également fondamental. Ils sont caractérisés par des processus de transferts d'énergie générateurs d'émissions intenses qui ont donné lieu à de nombreuses applications: éclairage, écrans radiologiques, affichage, matériaux lasers, etc... [2]

Le verre est une substance qui, théoriquement, présente 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.

Ce chapitre est consacré à une présentation générale sur les verres ainsi ses propriétés. Dans cette première partie, nous allons nous intéresser à la présentation des différentes familles des verres dans la littérature et les différents domaines d'application. et la deuxième partie est consacré à une généralité sur les ions terres rares est également abordée, nous présentons également la théorie de Judd-Ofelt.

## A. Généralités sur les verres de phosphate

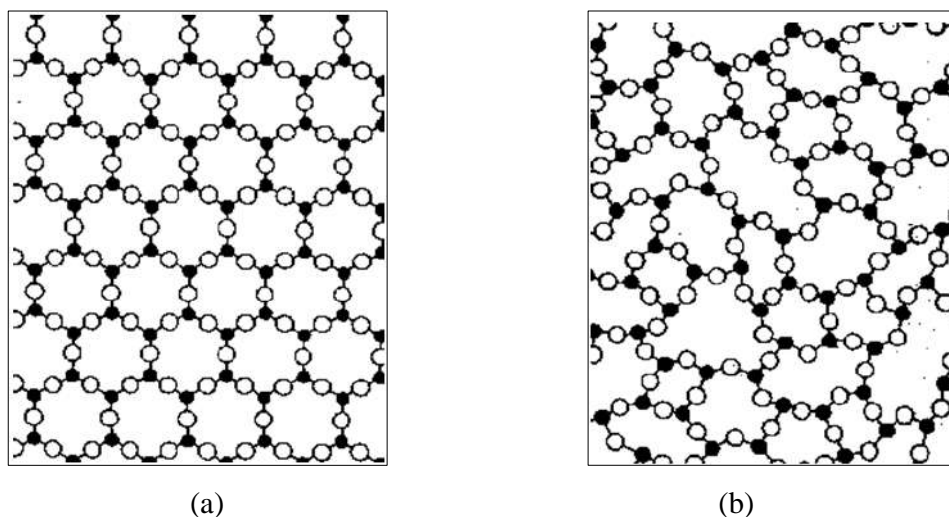
### I. Généralités sur les verres

Quelques généralités seront présentées sur les structures optiques et les propriétés des verres. Les concepts importants de vitrification et d'état du verre soulèvent un certain nombre de problèmes tels que la nature de la transition vitreuse, la structure du verre et ses caractéristiques thermodynamiques.

#### I.1. Définition d'un verre :

Il n'y a pas de définition uniforme du verre, mais il en existe plusieurs, en fonction de l'aspect fonctionnel, structurel ou opérationnel. Selon ces normes, le verre peut être défini respectivement comme suit: Le verre est un matériau solide, transparent, homogène et cassant,

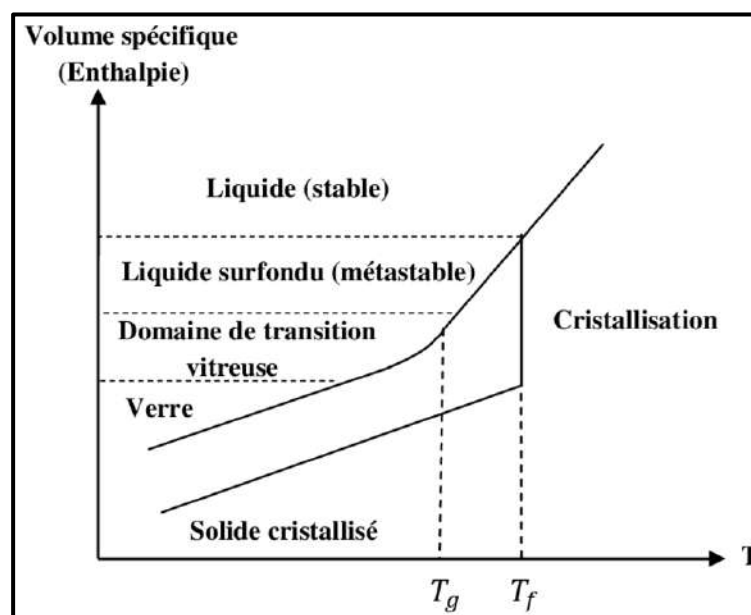
il résister au feu, et au contact de tous les liquides, c'est un solide non cristallin, encore appelé solide amorphe, présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux [3]. Le verre peut être alors décrit comme un solide possédant une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance à l'inverse du cristal qui se caractérise par un arrangement structural, périodique et tridimensionnel (existence d'une maille cristalline) (Figure (I.1)) [4].



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

### **I.2. Comportement phénoménologique :**

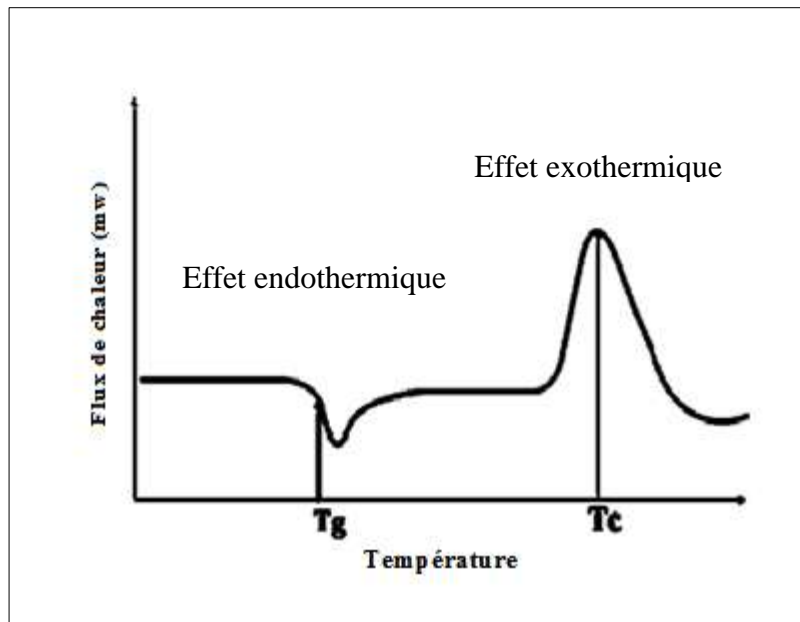
Les verres sont des solides amorphes. La manière la plus classique d'obtenir des solides amorphes consiste à les refroidir rapidement depuis l'état liquide afin qu'il se rigidifie sans cristalliser. L'accroissement continu de la viscosité lors du refroidissement d'un liquide a pour résultat un figeage du liquide jusqu'à solidification. Pour étudier ce processus, on suit généralement l'évolution d'une variable thermodynamique (souvent le volume spécifique) en fonction de la température en voir la Figure (I.2) [5].



**Figure (I.2) :** Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température.

De point de vue de la thermodynamique, le verre est un état hors équilibre car il présente un excès d'enthalpie par rapport aux composés cristallins de même composition. Pour certaines compositions très durables, on parle alors de verre métastable. Pour obtenir un verre, une solution simple consiste à refroidir brusquement un liquide (trempe), entraînant son passage successif de l'état liquide à l'état vitreux. Le liquide se fige alors progressivement dans une configuration proche de celle qu'il a au-dessus de sa température de fusion ( $T_f$ ) par accroissement de la viscosité ou du temps de relaxation vers l'équilibre thermodynamique [5] [6]. Il est impératif que la vitesse de refroidissement soit supérieure à la vitesse de nucléation pour éviter la formation de cristaux à la température de fusion ( $T_f$ ). Le passage à l'état vitreux, quant à lui, se caractérise alors par une température que l'on appelle température de transition vitreuse ( $T_g$ ) dont la valeur dépend de la vitesse de refroidissement et fluctue sur un domaine appelé « intervalle de transition ». Cet intervalle s'explique par le fait que la valeur de  $T_g$  dépend de l'histoire thermique du verre. Communément on observe en effet que les valeurs de  $T_g$  seront d'autant plus hautes que la vitesse de trempe est rapide. Le passage au-dessus de  $T_g$  nous conduit à la formation de l'état vitreux ou matériau solide amorphe dont la structure est définie comme désordonnée à moyenne et grande distance.

En fait, le verre sera caractérisé par sa courbe d'analyse thermique Différentiel, dont le schéma est présenté à la Figure (I.3). La température de transition vitreuse a un caractère endothermique et la cristallisation est un effet exothermique.



**Figure (I.3) :** Schéma d'une courbe d'analyse thermique pour un verre :  $T_g$  est la température de transition vitreuse et  $T_c$  est la température de cristallisation. [7].

### I.3.Règles Zachariasen pour la formation des verres d'oxydes :

L'histoire du verre est paradoxale, bien qu'il soit l'un des plus anciens matériaux utilisés, sa structure n'est pas encore connue dans tous ses détails. Ce n'est qu'en 1932 qu'une première théorie fut développée par Zachariasen: la théorie du réseau aléatoire. Les hypothèses sur la structure du verre sont ainsi regroupées en deux grands courants:

- les modèles atomistiques. Le plus connu est celui de Zachariasen, qui définit le verre comme un réseau continu.
- les modèles basés sur des considérations cinétiques de transformation de phase.

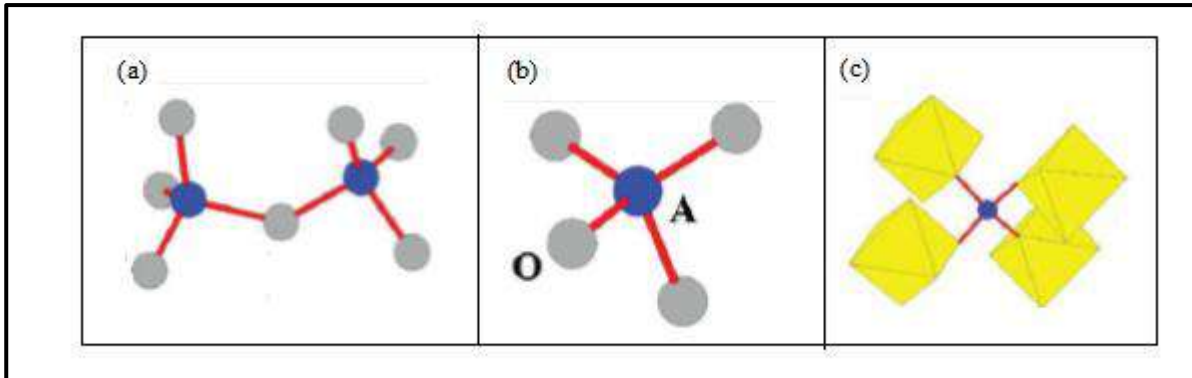
Cette théorie est basée sur un raisonnement empirique. Le postulat de départ suppose que le verre est un réseau tridimensionnel et que sa structure est composée de liaisons de polyèdres. La structure de base du réseau est donc le tétraèdre silicium-oxygène; le silicium est connecté à 4 atomes d'oxygène. Et Zachariasen a défini des critères pour joindre les polyèdres pour que ce réseau s'apparente à celui d'un cristal. Les règles de Zachariasen sont les suivantes [8] :

- 1- Un atome d'oxygène est lié à la limite à deux autres atomes.
- 2- Le nombre de coordination des autres atomes est petit.
- 3- Les polyèdres de coordination, formés par les oxygènes autour des autres atomes, partagent des sommets et non pas des côtés ou des faces.
- 4- Les polyèdres sont reliés entre eux pour former un réseau tridimensionnel.



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

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 quatre règles sont indiquées sur la Figure (I.4) [9].



**Figure (I.4) :** Schémas illustrant chacune des règles de Zachariasen. Le polyèdre de base est un tétraèdre  $AO_4$ . (a) les règles n°1 et n°3 (b) la règle n°2 (c) la règle n°4, il partage ses sommets avec quatre octaèdres.

### I.4. Structure de verres :

Une grande quantité de matériaux est capable de former un verre. Les verres à base d'oxydes sont les matériaux vitreux qui trouvent le plus d'applications.

Dans tous les verres, l'arrangement existant entre les éléments constituant détermine sa structure. Il est nécessaire de connaître la structure des verres avant de comprendre ou de prévoir leurs propriétés.

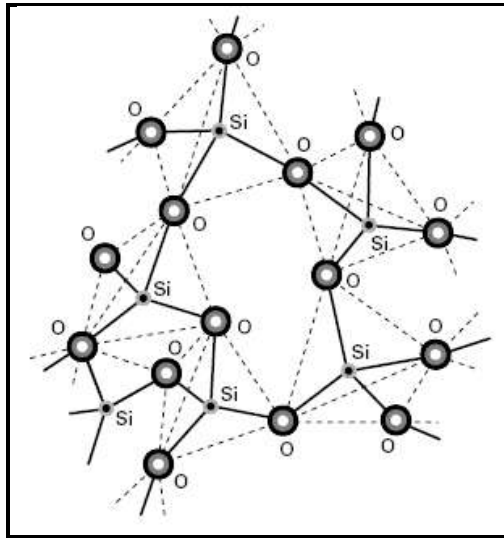
Nous allons présenter, pour commencer, un ensemble de données définissant les structures des verres d'oxydes. Les oxydes contenus dans les verres sont classés suivant leur fonction à l'intérieur du réseau.

Selon Zachariasen [10] a établi des classifications des oxydes permettant l'élaboration d'un verre selon trois catégories: les formateurs de réseau, les modificateurs et enfin les composés intermédiaires sont les constituants possibles d'un verre. Ci-dessous un petit récapitulatif du rôle de chacun :

#### I.4.1. Les formateurs de réseau :

Ce sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un réseau vitreux. Les composés les plus importants sont les oxydes de silicium ( $SiO_2$ ), de bore ( $B_2O_3$ ), de phosphore ( $P_2O_5$ ), de germanium ( $GeO_2$ ) et d'arsenic ( $As_2O_3$ ). Les entités structurales sont des motifs (exemple,  $SiO_4$ ) relativement réguliers avec, cependant, une faible distribution dans la longueur de liaison. Par contre, l'arrangement des tétraèdres entre eux est relativement désordonné (Fig(I.5))

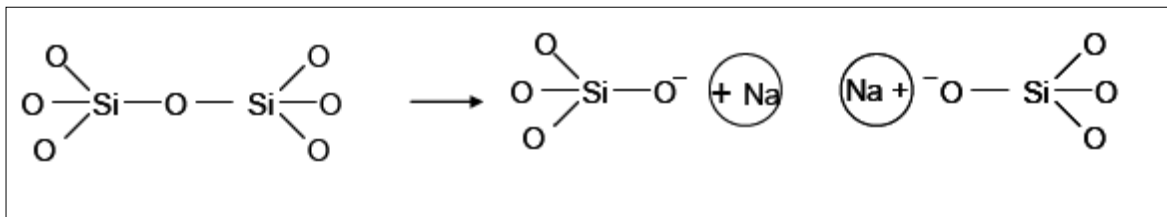
[10]. La liaison entre les tétraèdres voisins se fait par l'intermédiaire d'un oxygène, sommet commun à deux tétraèdres (exemple,  $\text{SiO}_4$ ). Dans un verre constitué uniquement d'oxydes formateurs de réseau, tout l'oxygène est un " pontants " : ils forment un "pont" entre deux polyèdres. Les ions présents dans ces oxydes sont de valence élevée (3 à 5) forment des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène. Ces liaisons covalentes ont de multiples coordonnées (3 ou 4), reliées à leurs sommets, qui forment de verre. Les oxydes formateurs se caractérisent par des liaisons covalentes faibles et l'énergie de liaisons est supérieure pour l'oxyde de silice à 335 Joules/moles. Et leur température de fusion reste élevé 1730<sup>0</sup>C .



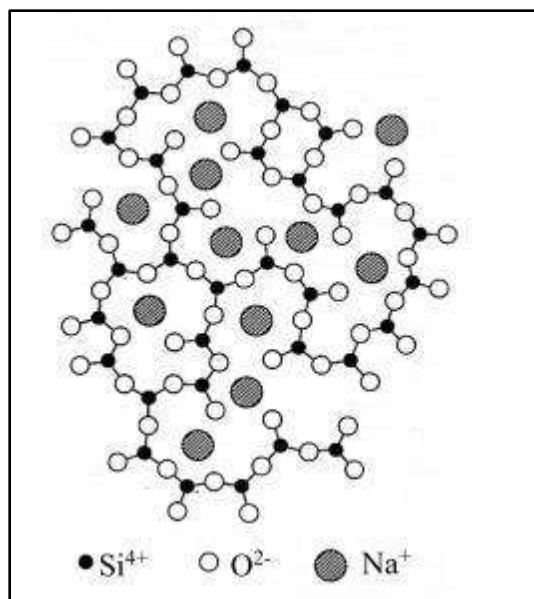
*Figure (I.5) : Représentation schématique de la structure des verres de silice*

### I.4.2. Les modificateurs de réseau :

Ne peuvent pas former de verre à eux seuls dans des conditions de refroidissement normales. Sont essentiellement les oxydes alcalins  $\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Cs}_2\text{O}$ ), et les oxydes alcalino-terreux  $\text{MO}$  ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{BaO}$ ), composés essentiellement ioniques. L'introduction de ces oxydes dans le réseau provoque une rupture de ponts Si-O-Si par exemple pour un verre de silice pure ce qui engendre la formation d'oxygènes non-pontants selon le principe suivant (figure (I.6)) et (figure (I.7)) [11] :



*Figure (I.6) : Formation d'une paire d'oxygènes non pontants*



**Figure (I.7) :** représentation schématique plane d'un réseau désordonné (verre sodique)

L'atome d'oxygène porteur de la charge  $-$  est fortement polarisable (sa polarisabilité dépend du contre-ion), par conséquent, l'interaction avec la lumière sera plus importante donc l'indice de réfraction d'un verre comportant des oxygènes non pontants sera plus élevé.

Les oxydes modificateurs de réseau dépolymérisent le réseau vitreux, ainsi, le verre sera moins visqueux, sa température de transition vitreuse sera plus faible et son coefficient de dilatation sera plus important que celui de la silice pure. Et l'énergie de liaison sera inférieure à 240 K.J/mole.

### **I.4.3. Les intermédiaires de réseau :**

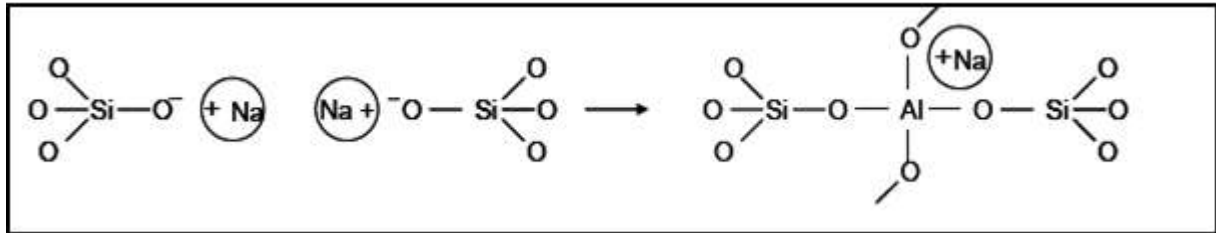
Sont soit des formateurs, soit des modificateurs du réseau vitreux (en fonction de la composition du verre). Les oxydes intermédiaires les plus utilisés sont :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ .

Prenons selon l'exemple de la figure (I.8) et ajoutons de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On a déjà une rupture de pont et sachant que les rayons ioniques d' $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  sont proches, l'atome d'Aluminium s'insère dans le réseau vitreux (site tétraédrique) et l'ion  $\text{Na}^+$  sert d'ion compensateur de charge. Ainsi, pour qu'un oxyde intermédiaire soit formateur de réseau, il faut qu'il trouve dans son environnement un compensateur de charge (Figure (I.7)). De plus, dans le cas où il y a autant d'atomes Na que d'atomes Al, il n'y a plus d'oxygènes non pontants.

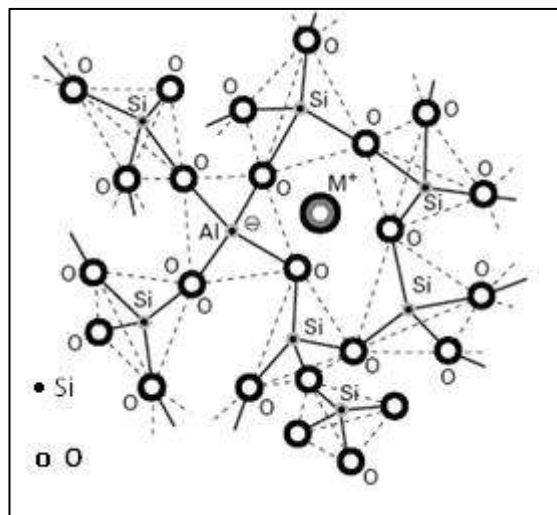
L'aluminium possède un rayon ionique voisin de celui du silicium. Géométriquement, il peut admettre un environnement tétraédrique. Sa charge électrique est  $3^+$  alors que celle du silicium est  $4^+$ . En conséquence, le tétraèdre ( $\text{AlO}_4$ ) est chargé négativement. On peut restaurer la neutralité électrique si le verre contient par ailleurs des ions alcalins ou alcalino-terreux.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

Ainsi, l'aluminium peut se trouver en position de formateur de réseau, au même titre que le silicium, pour autant que, dans le voisinage du tétraèdre  $(AlO_4)^-$ , soit localisé un cation  $M^+$ . Bien évidemment, un cation alcalino-terreux  $M^{++}$  concourt à la formation de deux tétraèdres  $(AlO_4)^-$  [11]. Théoriquement le rapport  $[M^+]/[Al^{3+}]$  doit être égal à 1 pour que tous les atomes d'aluminium soient en position de formateurs de réseau. Corrélativement, le verre présente alors uniquement des oxygènes pontants (Figure (I.8)) et (figure (I.9)).



**Figure (I.8) :** Insertion d' $Al_2O_3$  dans le réseau



**Figure (I.9) :** Schéma structural d'un verre dans lequel un oxyde intermédiaire ( $Al_2O_3$ ) est en position de formateur de réseau en raison de la présence d'un ion alcalin  $M^+$

### I.5. Propriétés des verres :

Un optimum et une utilisation d'un matériel exige une excellentes et plus profondes connaissance et compréhension de leurs propriétés. Les verres ont quelques propriétés qui ne sont pas trouvées en d'autres matériaux de technologie, en particulier transparent. La structure interne et par conséquent les propriétés d'un verre dépendent de sa composition et du taux de refroidissement.

La composition chimique joue un rôle important dans la détermination des plusieurs propriétés des verres. L'intérêt fondamental des verres par rapport aux matériaux cristallisés réside dans la possibilité de les obtenir dans très larges domaines de compositions.

### I.5.1. Propriétés thermiques:

Les propriétés thermiques des verres sont des grandeurs qui caractérisent le comportement de verres lorsqu'ils sont soumis à une variation de température. Elles sont très importantes pour la solidification, traitement thermique et couche extérieure de verre optique, et sont:

#### I.5.1.1. Dilatation thermique :

La dilatation thermique est un phénomène engendré par une variation de température. Au niveau microscopique, les atomes qui constituent la matière s'écartent ou se rapprochent en fonction de la température. Dans chaque particule de matière oscille par suite de l'énergie thermique. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique augmente et il en résulte un accroissement de l'amplitude de vibration des particules. Ainsi deux atomes liés l'un à l'autre par des forces (non harmoniques) voient leur distance s'accroître à cause de ce processus : cela signifie que, lorsque la température augmente, il se produit une dilatation. La dilatation thermique nous renseigne sur les réactions du verre aux chocs thermiques.

La variation de la dilatation en fonction de la température est représentée dans la Figure (I.10), le point d'inflexion de la courbe correspond à la température de transformation vitreuse ( $T_g$ ).

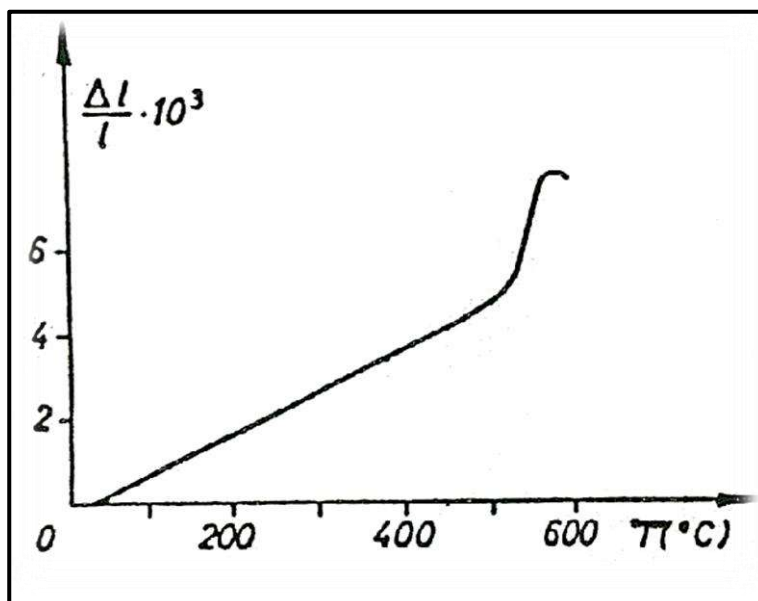


Figure (I.10) : Evolution de la dilatation thermique en fonction de la température d'un verre

[12].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

La valeur la pente de courbe est appelé coefficient de dilatation et il est exprimé par :

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (\text{I.1})$$

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

$\Delta T$ : Intervalle de température considéré

Il est visible que le coefficient de dilatation augmente d'une manière continue avec la température de transformation.

Le coefficient de dilatation présente un grand intérêt pratique car il lui est associé une résistance aux chocs thermiques. La dilatation thermique dépend largement de la composition du verre [13].

### I.5.1.2. La viscosité :

La propriété la plus importante pour la fabrication et le travail des verres est la viscosité, car de nombreux processus en dépendent.

La viscosité n'est pas seulement une propriété essentielle pour la fabrication et le formage du verre, mais elle dépend aussi étroitement de la nature et de la structure du verre fondu.

La viscosité  $\eta$  caractérise la force nécessaire pour déplacer deux surfaces parallèles à une distance déterminée l'une de l'autre avec une vitesse donnée.

On peut considérer les verres comme des liquides idéaux ou newtoniens ou la viscosité  $\eta$  [13] donnée par la relation :

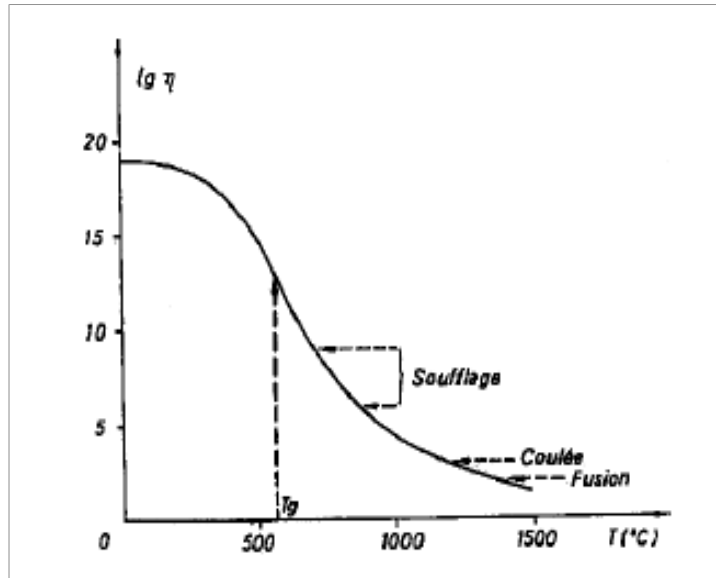
$$\eta = d\gamma/\tau dt \quad (\text{I.2})$$

Où :  $\eta$ : la facteur de viscosité ( l'unité de mesure de la viscosité est « poise », 1 poise = 1dyne.s.cm<sup>-2</sup>).

$\tau$  : la contrainte cisaillement.

$d\gamma/dt$  : la vitesse de déformation angulaire (vitesse de cisaillement)

La variation de la viscosité avec la température est montrée à la figure (I.11).



**Figure (I.11) :** variation de la viscosité d'un verre en fonction de la température [13] [9].

À la température ambiante, la viscosité est très élevée ( $\sim 10^{19}$  poise), c'est-à-dire qu'elle représente un corps fragile. Lorsque la température augmente, la viscosité diminue tout d'abord peu, puis plus rapidement, puis enfin plus lentement pour atteindre, aux températures habituelles de fusion ( $1400^\circ \text{C}$  à  $1500^\circ \text{C}$ ), une valeur encore relativement élevée d'environ  $10^2$  poise [13].

Le comportement de la viscosité du verre en fonction de la température on utilise la formule pratique par le modèle de Vogel-Fulcher-Tamman par la relation suivante [5] :

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{I.3})$$

Où :

A, B,  $T_0$  sont des paramètres déterminés expérimentalement par la mesure de points de viscosité fixes.

### I.5.2. Propriétés optiques :

Les verres optiques doivent être uniformes en composition, c.-à-d., les matériaux homogènes; avec la densité et la structure uniformes « idéales », et doit être l'externe librement des impuretés et les imperfections, comme les particules, les bulles, et le produit chimique dans les homogénéités, degré d'homogénéité élevé. Les propriétés optiques des verres sont basées sur l'interaction de milieu avec l'énergie des ondes électromagnétiques.

### I.5.2.1. Indice de réfraction:

L'indice de réfraction est une caractéristique d'un milieu, c'est donc une grandeur physique qui peut être utilisée pour identifier une substance. En effet, chaque milieu transparent est caractérisé par un indice de réfraction qui lui est propre, pour une onde lumineuse donnée.

L'indice de réfraction est défini comme rapport de la vitesse  $c$  de la lumière dans le vide à celle  $v$  dans le matériau :

$$n = c/v \quad (\text{I.4})$$

L'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde et, normalement décroît lorsque la longueur d'onde  $\lambda$  augmente. Cette variation porte le nom de dispersion et peut être définie par la relation [5] :

$$D = dn/d\lambda \quad (\text{I.5})$$

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

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

$n_D$  pour  $\lambda = 5893 \text{ \AA}$  (raie jaune de Sodium)

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

La différence  $(n_F - n_c)$  est appelée dispersion moyenne et le rapport  $\left(\frac{n_F - n_c}{n_D - 1}\right)$  est appelée dispersion relative.

L'inverse de la dispersion relative constitue le nombre d'Abbe selon la relation suivante:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_c} \quad (\text{I.6})$$

Le nombre d'Abbe est fréquemment employé pour caractériser les verres d'optique.

Dans le verre de silice, il n'y a que des oxygènes pontants avec une polarisation faible, donc l'indice de réfraction est relativement faible. Pour les verres silicates alcalins binaires, il existe des oxygènes non pontants qui ont une polarisabilité plus grande, en conséquence on aboutit à une élévation de l'indice de réfraction lorsque la teneur en oxyde alcalin augmente [5].



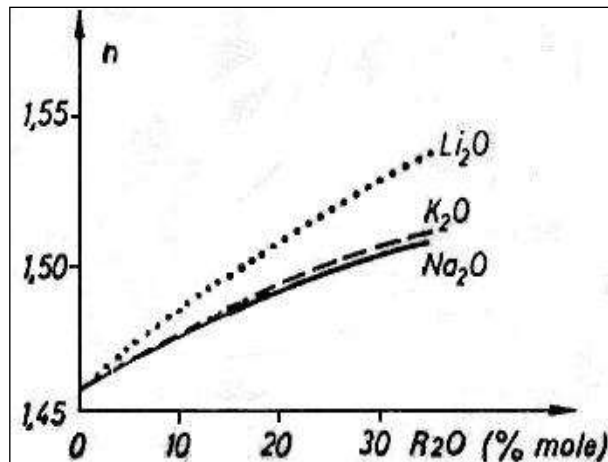


Figure (I.12) : Indice de réfraction des verres binaires de silicates alcalins [13]

### I.5.2.2. Transmission de la lumière :

La transparence du verre varie avec sa composition et pour une composition donnée avec la partie du spectre lumineux considérée. L'utilisation courante des verres d'oxydes à base de silice est liée à leur bonne transmission dans la partie « optique » (U.V.+ visible + proche infrarouge) du spectre [5].

Certains verres à base de fluorures et de phosphates transmettent dans l'ultraviolet plus que les verres à base de silice. La transmission dans l'infrarouge apparaît dans les verres de chalcogénures qui sont opaques dans le visible et commencent généralement à transmettre à partir de 1 à 15  $\mu\text{m}$  pour les sélénures et 20  $\mu\text{m}$  pour les tellures [14]. La figure (1.13) montre les courbes de transmission de quelques types des verres [15].

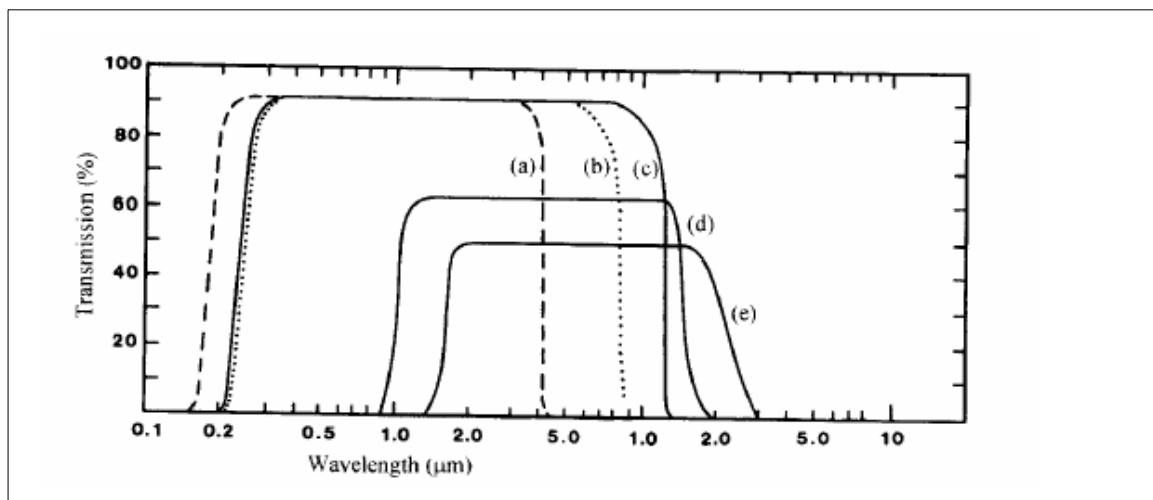


Figure (I.13) : courbes de transmission des verres d'oxyde, de fluorure et du chalcogénure. (a) verre de la Silice, (b) verre de :  $57\text{HfF}_4-36\text{BaF}_2-3\text{LaF}_3-4\text{AlF}_3$  (mol%), (c) verre de :  $19\text{BaF}_2-27\text{ZnF}_2-27\text{LuF}_3-27\text{ThF}_4$  (mol%), (d) verre :  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , (e) verre de :  $10\text{Ge}-50\text{As}-40\text{Te}$  (at.%) [15].

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

La transmittance optique des verres définie par la loi de Beer-Lambert :

$$I/I_0 = \exp(-\alpha x) \quad (I.7)$$

Ou :

$x$  : épaisseur du verre en cm.

$\alpha$  : Coefficient d'absorption

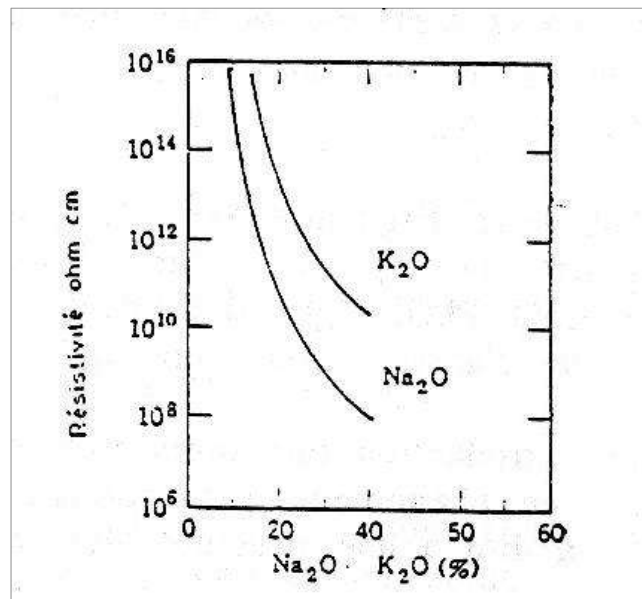
$I_0$  : L'intensité d'un rayon entrant dans un volume, défini l'intérieur du verre, d'épaisseur  $x$ .

$I$  : L'intensité du rayon émergent.

### I.5.3. Conductivité électrique :

A basse température, le verre est isolant .lorsqu'on le chauffe suffisamment, il devient conducteur d'électricité. Donc crier une mobilité des ions, si bien que les verres possèdent une faible conductivité électrique. C'est également un bon diélectrique et il résiste bien aux forts champs électriques.

La mobilité des ions divalents et de valence plus élevée est généralement très faible comparés à celle des ions alcalins .Donc la conductivité du verre augmente avec l'augmentation en teneur d'alcaline comme l'illustre la figure (1.14) [13].



**Figure (I.14) :** Effet de remplacement partiel de  $SiO_2$  par  $K_2O$  et  $Na_2O$  sur la conductivité électrique [13].

### I.6. Différents types de verres :

Parmi les substances minérales on distingue trois grandes familles de verres pour l'optique: les oxydes, les halogénures et les chalcogénures.

### I.6.1. Les verres de chalcogénures :

La découverte de ces verres, appelés "verres de chalcogénures", date du début des années 1950 [16] [17] [18] [19]. Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te) forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs éléments des groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) ou VII (F, Cl, Br ou I).

Ces matériaux stables chimiquement, se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge : certaines compositions transmettent jusqu'à 20 $\mu\text{m}$  (figure (I.15)). Leur faible transparence dans le visible est à l'origine de la couleur rouge des verres de sulfures et de la couleur noire des verres de sélénures et de tellures. Les verres de chalcogénures possèdent des liaisons chimiques à caractère covalent [20] [21].

Les applications dans ce domaine peuvent être rangées en deux catégories : l'optique passive ou active. Les applications passives sont, associées à la transparence exceptionnelle de ces matériaux dans le moyen infrarouge, telles que la réalisation de lentilles pour des caméras à vision nocturne, de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [22] [19] ou de capteurs infrarouge [23] [24].

Dans le domaine de l'optique active, la basse énergie de phonon des verres de chalcogénures permettant d'obtenir un rendement quantique important pour les terres-rares rend ces matériaux pertinents pour une utilisation en tant qu'amplificateur optique [25]. Grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures ont montré leur fort potentiel en optique non linéaire et dans les télécommunications [26].

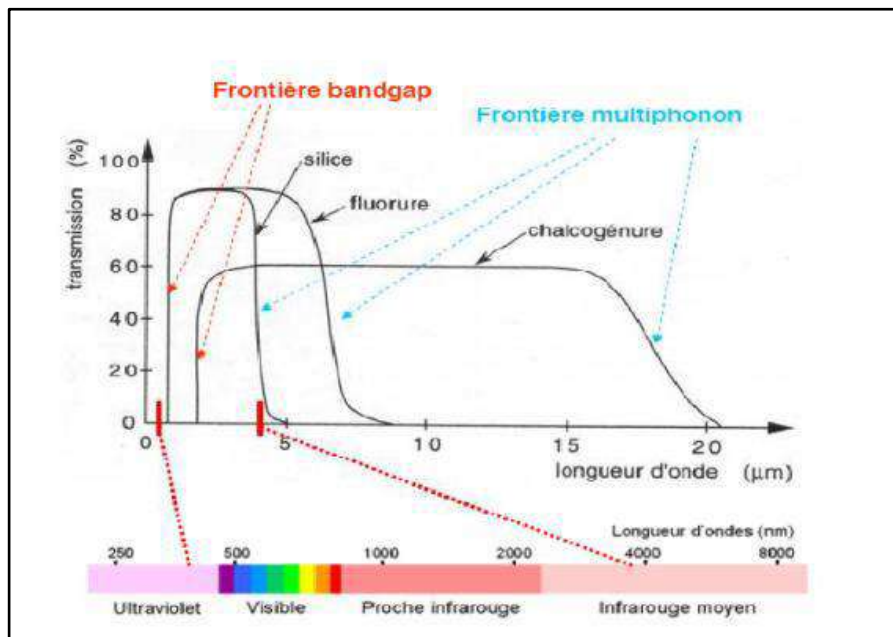


Figure (I.15) : Domaine de transmission des différentes familles des verres [27].

### I.6.2. Les verres d'halogénures :

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode, les énergies de vibration moléculaires des réseaux vitreux sont réduites et la transparence dans l'infrarouge est étendue (figure I.15). Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres aux fluorures ont des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes. Cependant, leurs applications sont limitées par leur hygroscopie et leur tendance à éliminer la dévitrification. Les verres aux fluorures ont été décrits en utilisant le fluorure de zirconium  $ZrF_4$  comme formateur de réseau en 1975 par Paulin et al. [8]. Cette famille de verre est issu le verre ZBLAN [5] . ( $53ZrF_4-20BaF_2-4LaF_3-3AlF_3-20NaF$ ) qui est aujourd'hui le plus largement utilisé dans le domaine de l'optique. Ses applications principales sont l'optique infrarouge (trame spectrale 3 à 5 mm) et l'amplification optique des fibres optiques utilisées en communication. 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 [28].

### I.6.3. Les verres métalliques :

Les verres métalliques sont des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide [29]. Ces alliages peuvent aussi être obtenus par d'autres techniques telles que : le broyage [30], le laminage [31], le dépôt en couche mince [32], ou le dépôt électrochimique [33]. Ces verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain, ni de grain), et l'absence d'ordre atomique à longue distance. Les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges. Ces verres se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures et l'absence d'ordre atomique à longue distance.

L'utilisation de ces verres est limitée car ils ne peuvent être obtenus qu'à l'état de fils ou de rubans, par exemple dans la fabrication des cadrans de montres, des bijoux, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB. Le lecteur pourra se reporter à la littérature pour de plus

amples informations concernant d'autres applications possibles des verres métalliques [34] [35] [36].

Les caractéristiques structurales (absence d'ordre atomique, présence d'une température de transition vitreuse, isotropie idéale) confèrent aux verres métalliques un ensemble original de propriétés, qui diffèrent des alliages et métaux cristallisés. Nous pouvons citer en premier lieu les propriétés mécaniques. Les verres métalliques présentent un comportement superélastique. D'autres propriétés comme leurs propriétés chimiques (bonne résistance à la corrosion en milieu acide de certains alliages), font des verres métalliques des matériaux très attractifs, ou leurs propriétés magnétiques. Ces verres sont aussi exploités pour la fabrication de transformateurs, d'aimants doux, de têtes de lecture pour disques magnétiques, ou d'antivols, dans la fabrication des cadrans de montres et des bijoux [36] (Figure (I.16)).



*Figure (I.16) : Verres métalliques*

### **I.6.4. Les verres d'oxydes :**

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités. Les verres d'oxydes constituent la plus grande famille de verres industriels, notamment les oxydes suivants:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{As}_2\text{O}_3$ , qui peuvent former des verres seuls ou association avec un ou plusieurs autres oxydes. Les verres d'oxydes sont des matériaux transparents en l'absence d'impuretés. Ils se caractérisent par d'excellentes propriétés thermomécaniques et une bonne durabilité chimique. Dans le domaine de l'optique, on utilise les verres de silice pour leur très grande pureté et leur bonne tenue aux températures élevées. Ils présentent cependant un domaine de transparence limité dans l'infrarouge ne s'étendant que jusqu'à  $3 \mu\text{m}$  (Figure(I.15)).

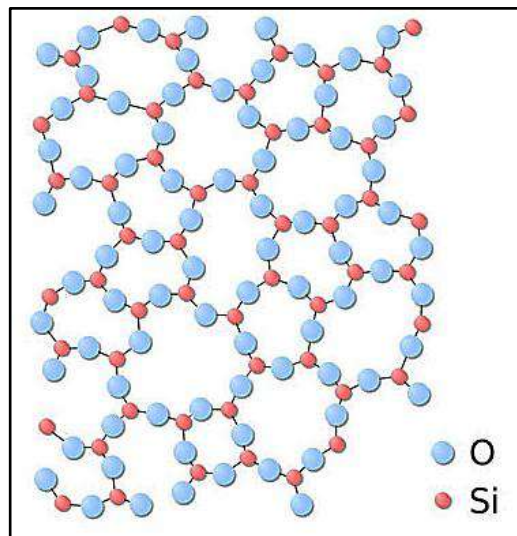
Le verre à vitre est un verre d'oxydes optimisé pour son inertie chimique, sa dureté, sa transparence et son coût de fabrication. La composition d'un verre d'oxyde industriel est toujours exprimée en pourcentage pondéral d'oxydes. Il est généralement constitué par un grand nombre d'éléments. La multiplicité des éléments contribue au désordre et favorise l'obtention d'un verre en évitant la cristallisation lors de l'étape de refroidissement. En général, les verres

sont classés dans un grand nombre de types, dont les plus importants sont les suivants : les silicates, les borates, les phosphates ou des mélanges de ces composants forment une série de verres usuels [5].

### I.6.4.1. Les silicates :

La famille des silicates fait intervenir la silice  $\text{SiO}_2$  comme élément essentiel de la composition du réseau vitreux. La silice à l'état naturel est très abondante sous forme de cristaux de quartz (sable). Après  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ , on obtient un liquide qui refroidi rapidement, donnera naissance à un verre de silice vitreuse. (Les différentes nuances des verres de silice sont infinies car un verre de silice peut aussi être obtenu par d'autres voies de synthèse (réaction de  $\text{SiCl}_4$  avec  $\text{O}_2$ , gels, irradiation de quartz, dépôt par pulvérisation...).

Comme toute propriété du verre peut être modifiée de manière continue par une modification de composition. Des nombreux verres industriels (verre à bouteille, verre de lampe) sont des verres silico-sodo-calciques modifiés. Les modifications les plus courantes sont l'ajoute de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour augmenter la durabilité et modifier le coefficient de dilatation [5].

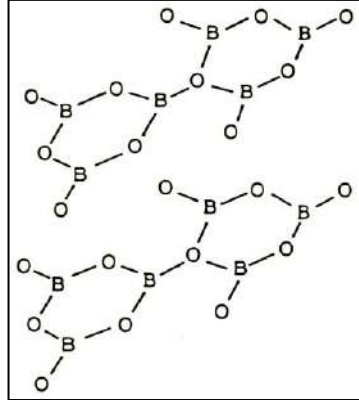


*Figure (I.17) : Verre en structure de silice.*

### I.6.4.2 Les borates:

Les verres de borates, contenant  $\text{B}_2\text{O}_3$  comme élément majeur, à cause de son hygroscopicité (le verre de  $\text{B}_2\text{O}_3$  est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuses verres industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Pour améliorer sa sensibilité à la corrosion, on ajoute de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de composés de terres rares. Les verres à haut indice de réfraction seront des borates de lanthanides [5]. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de

laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de  $3.10^{-6}K^{-1}$ ) et leur bonne résistance chimique. La structure du verre de  $B_2O_3$  est basée sur l'unité triangulaire  $BO_3$  (Figure (I.18)).



*Figure (I.18) : Verre en structure de borate.*

### **I.6.4.3 Les verres de phosphates:**

Les verres de phosphates font depuis quelques années l'objet d'études approfondies. En effet grâce à leurs propriétés physicochimiques, ils sont de bons candidats pour différentes applications (3). Les verres de phosphates présentent deux propriétés physicochimiques remarquables : des températures caractéristiques basses, ainsi que des coefficients de dilatation thermique élevés. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique, nettement observé pour l'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ . Ces verres sont l'objet de notre travail. L'utilité et les applications de ces sacs de phosphate seront explorées ainsi que Leur description en traitant leur structure et leur vitrification.

### **I.7. Domaines d'applications des verres**

Le verre est un excellent matériau pour l'optique ; il est un matériau macroscopiquement homogène et isotrope ceci est dû à sa nature amorphe. Il présente plusieurs propriétés intrinsèques uniques dans le domaine des technologies ; la plus importante est la transparence qui est commune à un grand nombre de verres. D'autres propriétés jouent un rôle variable selon le domaine d'application : la résistance thermique, la résistance mécanique et la résistivité électrique qui permet l'emploi du verre comme isolant. Les applications les plus intéressantes pour les verres sont les lasers. Les lasers trouvent des applications dans de nombreux secteurs, du diagnostic médical à la découpe des métaux, du stockage optique de l'information au décapage de surface [37]. Les applications les plus intéressantes sont les lasers qui présentent aujourd'hui un intérêt croissant dans de nombreux secteurs tel que :

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

- En informatique: lecture et gravure des disques compacts, imprimantes lasers et lecture de codes-barres sont utilisées sous la forme de diodes lasers comme des composants électroniques ordinaires.
- En télécommunications: diodes lasers ou fibres optiques.
- Médicales : soins de l'œil, chirurgie dentaire.....etc
- Nettoyage et préparations des surfaces (décapage des monuments historiques), découpe des matériaux (plexiglas, métaux...)
- Interaction laser-matière, physique des plasmas: laser mégajoule.

D'autres applications qui font intervenir les lasers. Nous mentionnerons, entre autres, les utilisations quotidiennes des lasers dans les laboratoires de recherche comme outils de caractérisations spectroscopiques. En plus également d'autres domaines d'application tels que le domaine de vitrage, d'emballage, l'industrie électrique, de l'éclairage et de la vitrification des déchets ....

### II. Généralités sur les verres de phosphates comme matrice d'hôte

Les verres de phosphates font l'objet d'une recherche scientifique soutenue depuis une trentaine d'années. On pourrait donc s'étonner d'un tel intérêt alors que leurs applications industrielles sont limitées face à celles des verres silicatés. Les verres de phosphate se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Ils sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares. Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [38]. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique, nettement observée pour l'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ . Cette propriété liée à leur caractère hygroscopique limite considérablement le développement de ces verres. Pourtant l'introduction de quelques oxydes ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) améliore fortement la résistance à la corrosion. Les phosphates ont généralement un coefficient de dilatation élevé et un indice de réfraction faible. Ces deux propriétés sont mises à profit dans le domaine de l'optique.

#### II.1. Structure générale des réseaux phosphates

L'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ , comme la silice, est un des principaux formateurs de réseau vitreux d'après la classification de Zachariasen, dont les tétraèdres  $PO_4$  constituent la base de l'ossature du réseau.

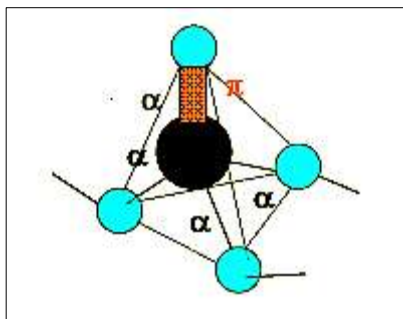
Dans ce site la pentavalence du phosphore requiert la présence d'électrons occupant des orbitales  $\pi$ . Ils sont localisés sur une double liaison  $P=O$  pour  $P_2O_5$  et plus au moins délocalisés



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

sur les liaisons P-O non pontantes pour les autres compositions. C'est pourquoi il ne peut exister que trois atomes d'oxygènes pontants, au maximum, dans chaque  $\text{PO}_4$ . Sur la figure (I.19) est donnée une représentation schématique des tétraèdres phosphatés dans  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

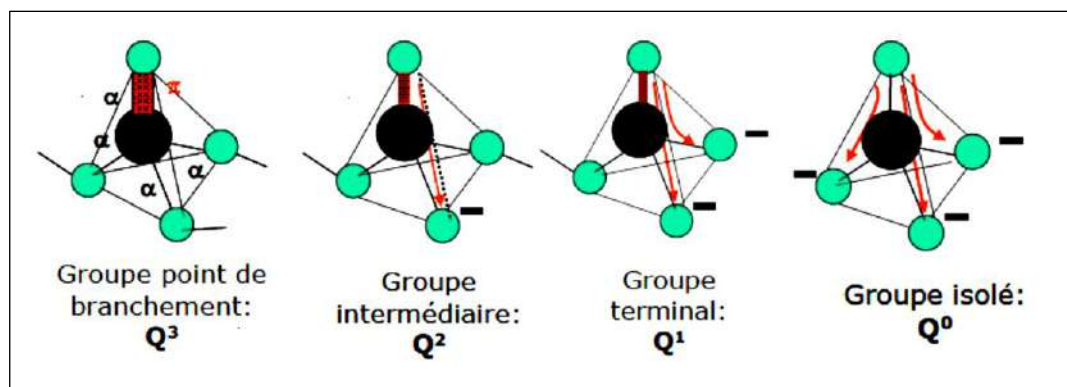


**Figure (I.19) :** Entité structurale de base dans  $\text{P}_2\text{O}_5$

D'après Van Wazer [39] [35], les entités structurales permettant de décrire toutes les configurations possibles du tétraèdre  $\text{PO}_4$  sont au nombre de 4: groupement point de branchement (3 atomes d'oxygène pontant et 1 non pontant), groupement intermédiaire (2 atomes d'oxygène pontant et 2 non pontant), groupement terminal (1 atome d'oxygène pontant et 3 non pontant), et un groupement isolé (4 atomes d'oxygène non pontant). Chaque atome d'oxygène pontant est lié à un autre groupe phosphate. La figure (I.20) décrit schématiquement ces différents groupements.

Pour la description de l'enchaînement des tétraèdres, il est devenu conventionnel d'utiliser le terme  $Q^n$ ,  $n$  étant le nombre d'atomes d'oxygène pontant par tétraèdre  $\text{PO}_4$ . Ainsi le groupe point de branchement est  $Q^3$ , le groupe intermédiaire  $Q^2$ , le groupe terminal  $Q^1$  et le groupe isolé  $Q^0$ . La notation  $Q_m^n$  ( $m$  le nombre de cations connectés aux sites  $Q^n$ ), apparue pour décrire les entités dans les aluminosilicates, est aussi utilisée pour les phosphates.

Les électrons  $\pi$ , localisés sur la double liaison  $\text{P}=\text{O}$  (atome d'oxygène non pontant) dans le groupement point de branchement ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), sont de plus en plus délocalisés sur les liaisons P-O non pontant suivant la série :  $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$  comme le montre la figure (I.20) (les atomes d'oxygène pontant étant liés à des groupes  $\text{PO}_4$  et les atomes d'oxygène non pontant ont leur charge négative neutralisée par un cation. Les flèches rouges indiquent la création de liaisons non pontant).



*Figure (I.20) : Représentation schématique des groupements phosphates et leur dénomination en termes de  $Q^n$*

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



Par conséquent à la formation d'espèces moins courtes. Selon Averbuch-Puchot et Durif [40] les phosphates peuvent être classés en 4 catégories dans les catégories suivantes :

**A. Les monophosphates :** Il s'agit de composés constitués de groupements  $PO_4^{3-}$  isolés c'est-à-dire un réseau complètement dépolymérisé.

**B. Les phosphates condensés :** cette famille est définie comme des sels constitués d'anions phosphatés condensés où chaque anion contient une ou plusieurs types de liaisons P-O-P . Au sein de cette famille on peut distinguer trois types :

- **Les polyphosphates :** Ce sont des enchainements linéaires formés de tétraèdres  $PO_4$ . Ils ont la formule suivante :  $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$

La nomenclature dépend de la valeur de n; pour n entre 2 et 5 on parle d'oligophosphates.

n=2 :  $[P_2O_7]^{4-}$  il s'agit de diphosphates

n=3 :  $[P_3O_{10}]^{5-}$  il s'agit de tripolyphosphates

n=4 :  $[P_4O_{13}]^{6-}$  il s'agit de tétrapolyphosphates

Si n tend vers l'infini :  $[P_nO_{3n}]^{n-}$  il s'agit du polyphosphate à longues chaînes qui peut être décrit par la formulation  $(PO_3)^{n-}$

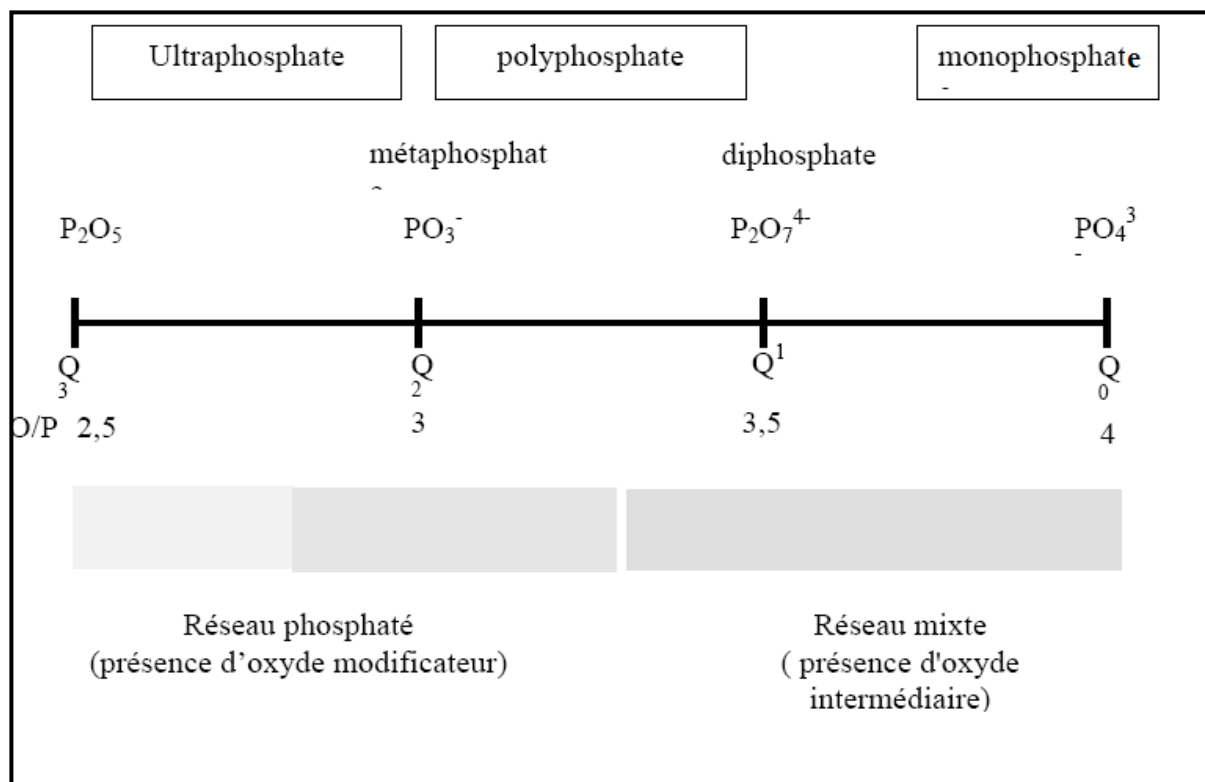
- **Les cyclophosphates:** ce type de phosphates condensés correspond à l'association cyclique d'anions phosphatés partageant essentiellement des sommets : ils ont la formule suivante :  $[P_nO_{3n}]^{n-}$

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

- **Les ultraphosphates** : Ce sont des phosphates très riches en  $P_2O_5$  dont les tétraèdres peuvent partager trois sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule suivante  $[P_{2m+n}O_{5m+3n}]^{n-}$ .

Pour la description de l'enchaînement des tétraèdres, il est devenu conventionnel d'utiliser le terme  $Q^n$ ,  $n$  étant le nombre d'oxygènes pontant par tétraèdre.

Ces entités structurales vont se retrouver dans les verres et ont été le plus souvent caractérisées par les techniques de spectroscopie de vibration (Infra-rouge ou Raman). L'objectif des études structurales dans les verres phosphatés est donc d'identifier les différents anions phosphatés, de calculer les quantités  $Q^n$  en fonction du rapport atomique O/P (figure I.21), de distinguer les liaisons pontantes et non pontantes et de déterminer l'environnement des ions modificateurs.



**Figure (I.21) :** Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites  $Q^n$ .

Les modèles structuraux impliquent, soit uniquement le réseau formateur «phosphate» avec la possibilité de création d'entités mixtes telles que les borophosphates, aluminophosphates, phosphotungstates ..., soit le réseau modificateur, soit enfin l'ensemble de deux sous réseaux. La variété des compositions possibles est très grande, on peut observer :

- qu'une partie des atomes d'oxygène peut être remplacée par d'autres anions tels que le fluor, l'azote,...

- que certains oxydes, tels que ZnO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les plus connus, peuvent avoir un rôle, soit de formateur, soit de modificateur.

### II.2 .Avantages des verres de phosphates

Les verres de phosphate sont des matériaux amorphes intéressants qui ont attiré une attention considérable des scientifiques en raison de leur importance technologique croissante et de leurs applications dans de nombreuses industries ; ils sont caractérisés par leurs facilités de préparation à une basse température, leurs structures simples et leurs conductivités ioniques élevées. Les verres au phosphate ont une faible durabilité chimique. Pour remédier à ce défaut, il est possible d'installer la matrice de phosphate en modifiant sa composition. Des séries de verre phosphaté ont été développées tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique). Les domaines de vitrification sont très étendus et acceptent quasiment tous les oxydes jusqu'à des compositions où P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est minoritaire, contrairement aux verres silicates dans lesquels SiO<sub>2</sub> est majoritaire. Ainsi, sur de larges domaines de composition vitreuse, l'étude des relations structure – propriétés en est facilitée. Les résultats des recherches font apparaître que les verres de phosphates bénéficient de propriétés potentiellement intéressantes qui peuvent être mises à profit dans diverses applications. On peut citer par exemple, leurs caractéristiques thermo-optiques comme matrice hôte laser pour la protection oculaire [41] et pour la fusion thermonucléaire, dans le cadre des projets Laser Mégajoules [42], leur coefficient de dilatation élevé pour le scellement verre-métal en électronique [43]. Leur biocompatibilité comme matériaux de substitution osseux [44], etc. Cependant, l'insuffisance de leur durabilité chimique reste un frein au développement de la majorité des compositions vitreuses.

D'une manière générale, les verres de phosphate ont surtout fait l'objet d'études fondamentales visant une meilleure connaissance de leur structure et donc une meilleure compréhension de leur propriété [45] [46] [47]. Cependant, des travaux récents ont montré qu'il était possible d'augmenter leur durabilité chimique tout en gardant une faible température de préparation [48] [49], ce qui relance l'intérêt pour ces verres. Ainsi, de part leur nombreuses propriétés, les verres de phosphates ont des domaines d'applications très variés.

Les verres de phosphates peuvent aussi être utilisés dans les lasers solides ou dans les systèmes optiques. En effet, ils ont une grande fenêtre de transmission et une bonne transparence dans l'ultraviolet et IR [50]. L'avantage d'utiliser des matériaux de verre inorganiques pour ce type d'application réside dans la possibilité d'adapter les propriétés

optiques en modifiant leur composition chimique. De plus, ils sont faciles à élaborer et à former, contrairement aux monocristaux. L'introduction d'ions de terres rares et de nanoparticules dans la matrice de verre phosphatée permet d'augmenter considérablement leurs propriétés

### **B. Etat de l'art des ions terres rares et les nanoparticules**

#### **I. Généralités sur les ions terres rares**

Les matériaux solides dopés avec des terres rares, sont de nos jours largement utilisés pour des applications comme luminophores des écrans de télévision, scintillateurs à usage scientifique ou matériaux lasers. Ils sont principalement formés d'un matériau solide inorganique composé d'une matrice hôte dopée avec des impuretés. Les propriétés de luminescence dépendent de la matrice hôte. Les terres rares ajoutées dans les matériaux inorganiques montrent plusieurs fines bandes d'émission dans une gamme spectrale allant du UV à proche l'infrarouge, selon la terre rare choisie.

Pour nos applications, les verres de phosphates seront dopés par l'ion trivalent  $\text{Sm}^{3+}$ . En effet, 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 et peuvent être utilisées comme dopants actifs au sein de la matrice de verre. En particulier, l'étude des propriétés luminescentes des terres rares insérées dans des matériaux vitreux est devenue fondamentale parce que la matrice d'accueil peut alors transmettre le signal lumineux fourni par l'ion terre rare. Les lanthanides (Ln) ont une sous-couche électronique (4f) avec un remplissage progressif de 1 à 14 électrons. Ce sont les électrons 4f qui jouent un rôle majeur dans les propriétés spectroscopiques des lanthanides.

#### **I.1. Configurations électroniques**

Dans le tableau de classification des éléments périodiques de Mendeleïev, on distingue plusieurs familles d'éléments parmi lesquelles celle des lanthanides. Les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques très semblables, que l'on désigne aussi plus communément sous le nom, d'ailleurs impropre, de "terres rares" (parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes ressemblant aux alcalino-terreux, à partir de minéraux peu courants). Selon la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f (d'où le nom d'éléments 4f que leur donnent parfois les physiciens). Les terres rares représentent le groupe des

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) (Fig. ( I.22)). On distingue les terres cériques (lanthane, cérium, praséodyme et néodyme) des terres yttriques (les autres terres rares).

Malgré leur nom, les éléments constituant les terres rares ne sont pas rares. Le plus abondant, le cérium, est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre, le plus rare, le thulium, est 4 fois plus abondant que l'argent [51].

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté, avec les terres rares (éléments de numéros atomiques 21 à 71) mises en évidence par une couleur rouge. Les terres rares sont regroupées en deux rangées : la première rangée (Scandium, Yttrium, et lanthanides de La à Lu) et la seconde rangée (actinides de Ac à Lr). Les terres cériques (La, Ce, Pr, Nd) sont les premières terres rares de la série.

*Figure (I.22) : Position des terres rares 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  $5d^1 4f^{n-1}$ . 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 [52]. Les spectres de luminescence des ions terres rares dans un solide comportent des raies fines d'énergie très voisines de celles des ions libres. 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.

### I.2. Niveaux d'énergie des ions terres rares

Les électrons de la couche 4f, appelés électrons optiques, sont responsables de l'absorption ou de l'émission de la lumière lors du passage de l'ion d'un état initial  $\varphi_i$  à un état final  $\varphi_j$  pour lequel  $E_j - E_i = h\nu$ . Les spectres optiques des ions de terres rares insérés dans une matrice cristalline sont dus aux transitions entre niveaux appartenant à la configuration fondamentale  $4f^N$ . Pour les niveaux d'énergie de la configuration  $4f^N$  des ions Lanthanides sont dégénérés en  $14!/N!(14-N)!$  micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de diverses perturbations suivantes :

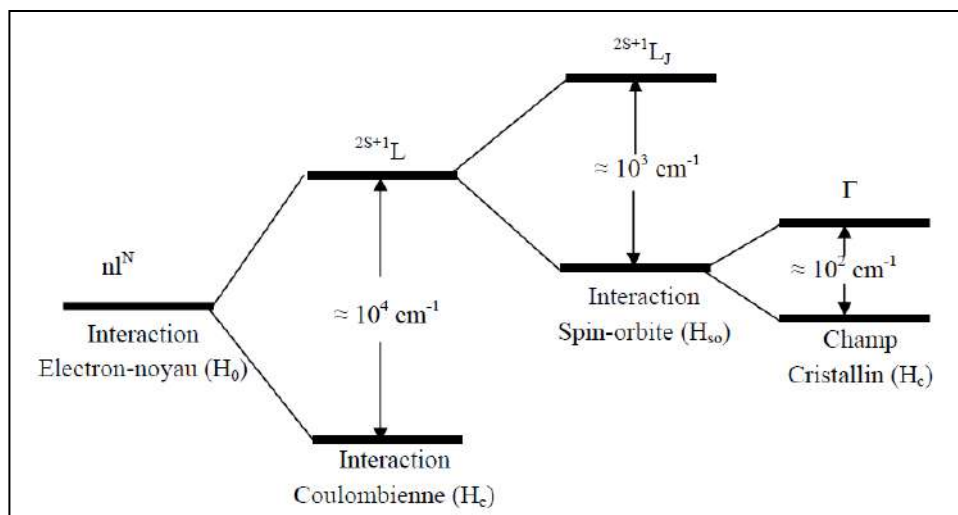
- **L'interaction coulombienne**: Provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes  $^{2S+1}L$  de l'ion libre qui sont dégénérés chacun  $(2S+1)(2L+1)$  fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

- **Le couplage Spin-Orbite** : Eclate ensuite chaque terme en multiplets  $^{2S+1}L_J$  distants entre eux de quelques  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

- **L'effet du champ cristallin** : Lève partiellement ou totalement la dégénérescence des différents multiplets en donnant les sous-niveaux Stark  $\Gamma_i$ . L'éclatement des sous-niveaux Stark correspondant à un multiplet donné est quelques  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare, à partir de la configuration sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la figure (I.23).

Pour comprendre comment sont obtenues les positions des niveaux d'énergie des ions de terres rares, nous devons analyser le rôle joué par les différents termes qui composent l'hamiltonien  $H$  décrivant les niveaux d'énergie d'un ion de terre rare inclus dans une matrice cristalline [53] [54].

L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare, à partir de la configuration sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la figure (I.23).



**Figure (I.23) :** Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de  $TR^{3+}$  [55]

L'efficacité de la luminescence des ions  $Ln(III)$  est liée à la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental : plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de retour à l'état fondamental non radiatifs sont probables. Selon Dieke [55] a déterminé les multiplets  $^{2S+1}L_J$  des différents ions de terres rares dans le Chlorure de Lanthane  $LaCl_3$ . Nous représentons ces niveaux d'énergie sur la figure (I-24). Chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  est alors dégénéré en un certain nombre de sous-niveau Stark. La levée de dégénérescence d'un multiplet  $^{2S+1}L_J$  donné dépendra de la symétrie ponctuelle du site occupé par l'ion  $TR^{3+}$ .



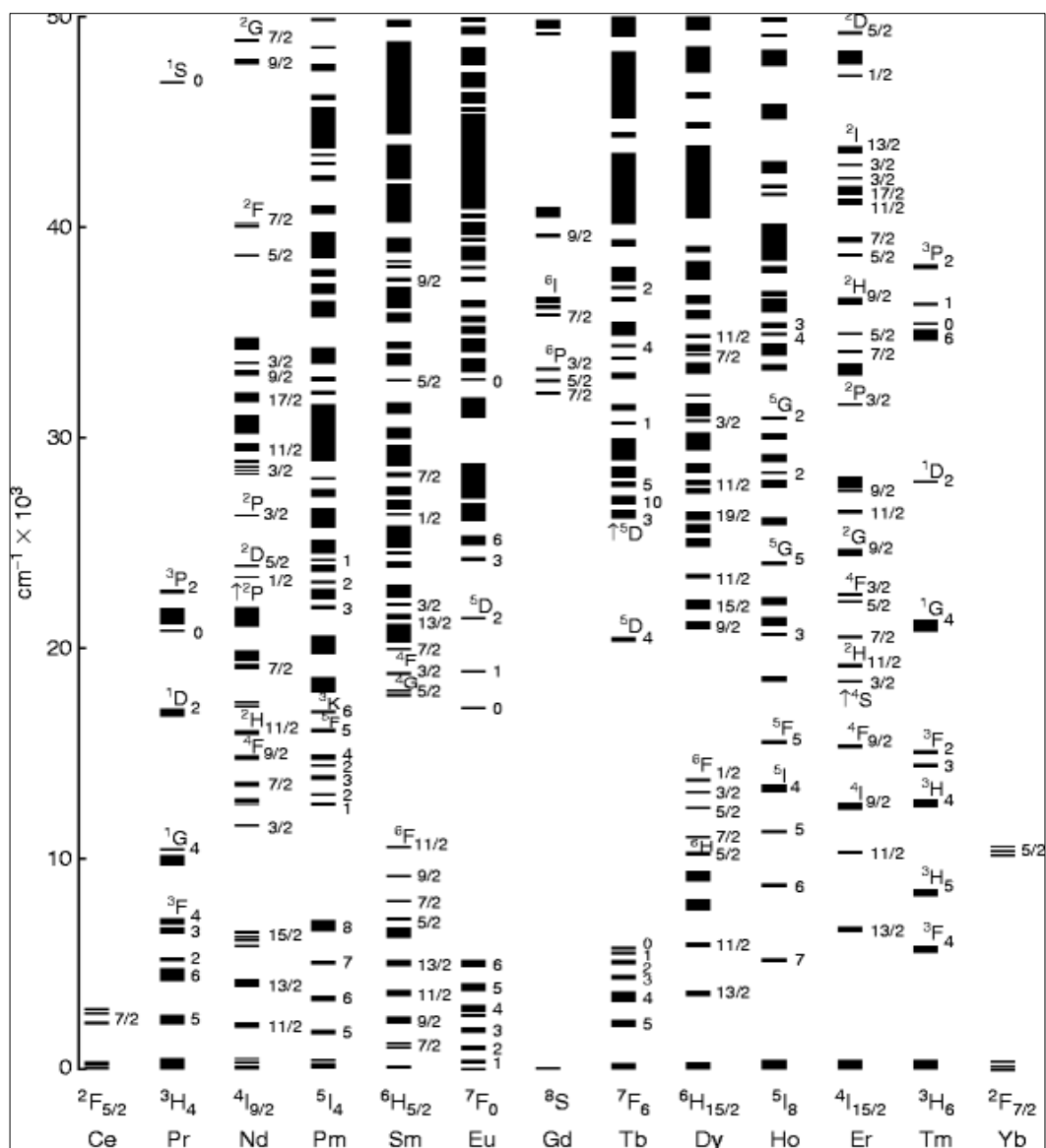


Figure (I.24) : Niveaux d'énergie des ions de  $TR^{3+}$  dans la matrice  $LaCl_3$  [55].

### I.3. Diagramme d'énergie de l'ion $Ln^{3+}$ et champ cristallin

Pour comprendre comment obtenir les niveaux de niveaux d'énergie dans les ions de terres rares, nous devons analyser le rôle joué par les divers termes constituant l'hamiltonien  $H$  qui décrivent les niveaux d'énergie d'un ion de terre rare contenu dans une matrice cristalline. [56] [57].

L'ion lanthanide libre est soumis à plusieurs interactions. Dans le cas de l'approximation, les niveaux d'énergie de la configuration fondamentale  $4f^n$  de l'ion  $Ln^{3+}$  peuvent être supposés comme indépendants de l'environnement cristallin, du fait que les interactions entre les électrons  $4f$  et les ligands sont faibles. On peut donc introduire un hamiltonien, dit de l'ion libre, pour décrire les interactions autres que celles résultant du champ

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

cristallin. L'expression de cet hamiltonien, comporte trois termes principaux, noté  $H_0$  s'écrit suivant la relation donnée par l'équation :

$$H_0 = H_{\text{conf}} + H_e + H_{s-o} \quad (1.9)$$

Avec :

✓  $H_{\text{conf}}$  est l'hamiltonien de configuration qui comporte les contributions des énergies cinétiques des électrons et des énergies potentielles des  $n$  électrons. En d'autres termes il traduit les interactions électron-noyau. Il sépare le niveau de la configuration  $4f^n$  de celui de la configuration  $4f^{n-1}$  d'une énergie de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

✓  $H_e$  est l'hamiltonien d'interaction électrostatique qui est associé à la répulsion coulombienne entre les électrons  $4f$  d'une énergie de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Les moments orbitaux s'ajoutent pour donner le moment orbital résultant  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ , de même les moments cinétiques de spin donnent  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ . La configuration  $4f$  est ainsi décomposée en différents termes spectraux notés  $^{2S+1}L$  ou  $L$  est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3, ... auquel on fait correspondre respectivement les lettres S, P, D, F, .... S est un nombre entier ou demi-entier. Le nombre  $2S+1$  traduit la multiplicité du terme  $^{2S+1}L$ . Chaque état caractérisé par  $L$  et  $S$  est  $(2S+1)(2L+1)$  fois dégénéré.

✓  $H_{s-o}$  est l'hamiltonien d'interaction magnétique entre le moment orbital  $L$  et le moment cinétique de spin  $S$ . L'interaction spin-orbite décompose les multiplets  $^{2S+1}L$  en sous niveaux séparés notés  $^{2S+1}L_J$ , ou  $J$  est représentée par le moment angulaire total  $J = L + S$  et vérifie  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ .

Ce couplage dit L-S ou de Russel-Saunders décompose chaque terme spectral  $^{2S+1}L$  en  $2S+1$  ou  $2L+1$  (selon que  $S < L$  ou  $L < S$ ) niveaux notés  $^{2S+1}L_J$  sont  $(2J + 1)$  fois dégénérés.

Lorsque l'ion est incorporé dans une matrice cristalline, sa symétrie est réduite de la symétrie sphérique à celle du site cristallographique occupé par l'ion terre rare. L'ion  $\text{Ln}^{3+}$  est soumis, de la part des ions qui l'entourent, à un champ électrique appelé champ cristallin traduit par l'hamiltonien  $H_c$ .

L'hamiltonien correspondant à l'énergie de l'ion au sein du cristal s'écrit suivant l'équation:

$$H = H_0 + H_c \quad (1.10)$$

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 sont faiblement perturbés par l'environnement de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$ , du fait de l'effet d'écran dû aux couches complètes  $5s$  et  $5p$ . Ainsi, on se situe dans le cas d'un champ cristallin faible où  $H_c$  est beaucoup plus petit que  $H_e$  et  $H_{s-o}$ .

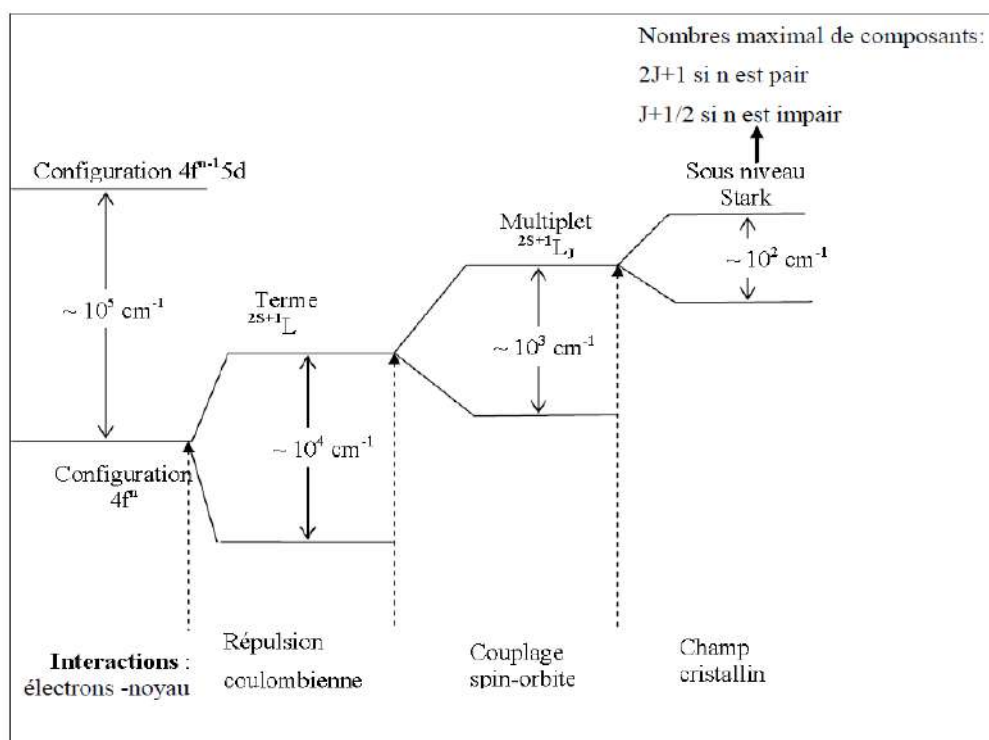
## Chapitre I: Synthèse bibliographique

D'une manière générale, lorsqu'un ion terre rare est inclus dans une matrice vitreuse ou cristalline, il est soumis au champ cristallin créé par les ions voisins de la matrice sur ses électrons 4f.

La première action du champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre de terre rare. Cette symétrie est alors remplacée par la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par l'ion terre rare. Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets  $^{2S+1}L_J$  qui se décomposent en  $(2J+1)$  sous niveaux Stark si  $J$  est entier, et en  $(J+1/2)$  sous niveaux si  $J$  est demi-entier. Le nombre des sous niveaux Stark attendus dépend d'une part de la nature de l'ion terre rare et d'autre part de la symétrie ponctuelle [58] [59].

Dans le cas des ions  $Ln^{3+}$ , l'effet du champ cristallin est faible. L'interaction du champ cristallin n'est pas négligée mais cette interaction contribue faiblement et entraîne un éclatement de quelques centaines de  $cm^{-1}$  des niveaux (Figure I.25).

L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$  de ion terre rare sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la Figure (I.25).



**Figure (I.25) :** Eclatement des niveaux énergétiques de l'ion terre rare sous l'effet des différentes interactions.

### I.4. Règles de sélection

L'interaction des ions de 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 de ces ions avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [60] : les transitions dipolaires électriques (DE) et les transitions dipolaires magnétiques (DM).

Les transitions dipolaires électriques, lorsqu'elles sont autorisées, sont les plus intenses. Elles ont une probabilité de transition d'environ  $10^8 \text{ s}^{-1}$ . Elles doivent vérifier la règle de Laporte donnée par  $\Delta L = \pm 1$ . Ceci impose que les transitions permises s'accompagnent d'un changement de parité [61]. Lorsque l'ion 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  $4f^{n-1} 5d$ . Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelés transitions dipolaires forcées.

En utilisant le modèle de Judd et Ofelt [62] [63], décrivant les intensités de ces transitions et en considérant les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin, on peut définir les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques forcées:

$$\Delta L = \pm 1 \quad \Delta L \leq 6 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| \leq 6$$

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 :

$$\Delta S = 0 ; \Delta L = 0 ; \Delta J = 0, \pm 1$$

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

Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions [64].

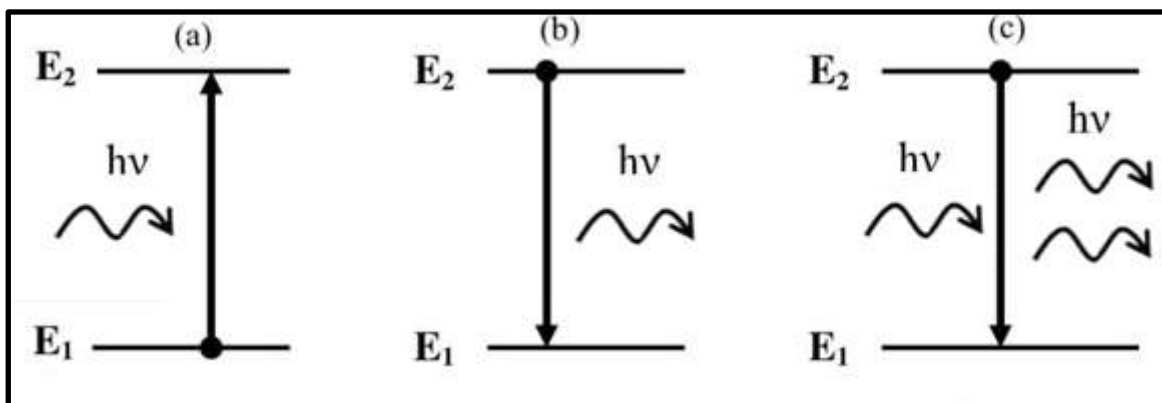
### I.5. Interaction du rayonnement électromagnétique avec les ions terres rares

L'interaction des ions terres rares dans une matrice hôte avec un rayonnement électromagnétique, va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes, génère deux types de transitions électroniques : les transitions radiatives et non radiatives.

#### I.5.1. Transitions radiatives des ions terres rares

Il existe trois types de transitions radiatives de rayonnement schématisés sur la Figure (I.26). Après l'absorption de photons de l'énergie incidente  $E_2 - E_1 = h\nu$ , deux processus peuvent être exécutés: le premier est provoqué par le photon incident appelé émission stimulée, le

second se produit indépendamment du flux lumineux appelé émission spontanée et donne un photon dont la direction est aléatoire. En revanche, le photon émis par l'émission stimulée est en tous points identiques au photon incident (direction de propagation et phase de polarisation). Pour induire cette émission induite, il est nécessaire d'atteindre le système de réflexion de population entre  $E_1$  et  $E_2$ , au moyen d'une excitation lumineuse (dans ce cas on parle de pompage optique). Cette amplification de photons est utilisée dans l'effet laser.



*Figure (I.26) : Transitions entre deux niveaux d'énergie : (a) Absorption; (b) Emission spontanée et (c) Emission stimulée.*

### I.5.1.1. Absorption

Soit un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie  $E=h\nu$  traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terre rare. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie  $\Delta E$  séparant l'état fondamental de  $E_1$  l'état excité  $E_2$ , ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre rare, ce qui se traduit par le passage de la terre rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit à la Figure (I.26(a)). Si il n'y a aucune sollicitation extérieure, les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité, ils vont retourner dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, selon deux processus possibles: un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

### I.5.1.2. Emission

#### (a). Emission spontanée

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, les ions de terre rare reviennent spontanément dans leur état fondamental d'énergie minimum en émettant un photon d'énergie  $h\nu$ . C'est le phénomène d'émission spontanée et fait passer les ions du niveau « 2 » vers le niveau « 1 » décrit à la Figure (I.26(b)).

#### (b). Emission stimulée

Le passage d'un électron sur un niveau inférieur par émission stimulée est provoqué par l'arrivée d'un photon de même énergie que celle susceptible d'être libérée par l'atome excité. L'émission stimulée d'un photon a été décrite sur la Figure (I.26(c)). Elle agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux  $E_2$  et  $E_1$  pour se produire.

L'émission stimulée possède des propriétés étonnantes : les rayonnements inducteurs et induits sont cohérents ils ont mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation). Il s'est produit une « amplification de la lumière par émission stimulée de rayonnement » qui est à l'origine du terme LASER. Cette analogie a été confirmée dans la pratique en réalisant l'effet laser, qui fonctionne par le processus d'émission stimulée.

### I.5.2. Transitions non radiatives des ions terres rares

Un ion de terre rare présent dans une matrice va absorber le rayonnement électromagnétique et faire passer ses électrons d'un état fondamental à un niveau excité. Une fois dans son état excité, l'électron peut récupérer son état initial par deux processus:

- 1- Transition radiative telle que décrite ci-dessus.
- 2- Transition non radiatif.

Ces processus non radiatifs sont généralement séparés en deux groupes : les relaxations multiphonons et les interactions entre ions.

#### I.5.2.1. La relaxation multiphonon

La relaxation multiphonon correspondant à l'interaction de l'ion dopant avec la matrice hôte (couplage électrons-phonons). Lorsque les ions terres rares se trouvent dans des niveaux excités, ils peuvent transférer directement leur surplus d'énergie au réseau par création des phonons (quanta d'énergie vibrationnelle). Si l'énergie excédentaire est plus importante que l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément, d'où le terme de relaxation multiphonon. Il est supposé que ce sont les phonons de plus haute énergie qui entrent en jeu, de manière à en limiter le nombre participant à la transition. La probabilité de relaxation multiphonon dépend de l'écart d'énergie entre les niveaux de la transition est donnée par la relation [65] :

$$W_{MP}(T) = W_{MP}(0) \left[ \frac{\exp(\hbar\omega/KT)}{\exp(\hbar\omega/KT) - 1} \right]^p \quad (1.11)$$

Où  $W_{MP}(0)$  est la probabilité de transition à basse température  $0^\circ\text{K}$ ,  $p$  le nombre entier de phonon conservant l'énergie lors de la relaxation multiphonon est défini par  $p = \Delta E/\hbar\omega$ .

La probabilité de relaxation multiphonon, qui augmente avec la température diminue lorsque le nombre de phonons impliqués augmente. Il est également très différent d'une matrice à une autre, car les modes vibratoires varient énormément.

### I.5.2.2. Transferts d'énergie

Lorsque la concentration en ions terres rares est élevée (généralement supérieure à 1%at.) dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (codopage), des interactions ion-ion se produisent, sous forme transfert d'énergie (Figure (I.27)). L'ion dans l'état excité est le donneur (D) tandis que l'ion dans l'état fondamental est l'accepteur (A). A concentration élevée, la distance entre deux ions diminue, la probabilité pour qu'ils échangent leur énergie est donc plus grande.

Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne des ions atteint quelques nm. Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur (D) va céder son énergie à un ion accepteur (A) sans émission radiative. Ce transfert d'énergie peut s'effectuer entre ions identiques ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ) et ( $\text{Ag NPs}/\text{Sm}^{3+}$ ) (c'est le cas étudié dans notre travail). Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [66]. La probabilité de transfert d'énergie est liée au recouvrement entre l'émission de l'ion donneur et l'absorption de l'ion accepteur.

Dans ce cas les transferts d'énergie entre ions ne sont plus négligeables et interviennent dans la mesure des déclinés de fluorescence.

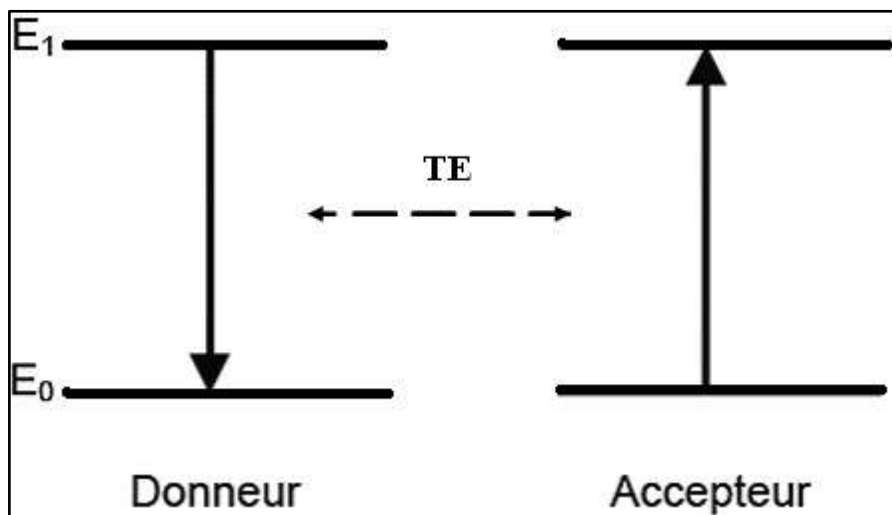


Figure (I.27) : Principe général d'un transfert d'énergie (TE).

On peut distinguer deux types de mécanismes de transfert d'énergie : résonnante ou non résonnante.

-Le mécanisme est résonant, lorsque l'ion donneur va relaxer vers un niveau inférieur, l'ion accepteur absorbe toute l'énergie libérée et passe du niveau fondamental à un niveau excité.

-Le mécanisme est non résonant, lorsque l'échange se fait avec l'émission ou l'absorption d'un phonon pour compenser la non-résonance.

Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un atome accepteur sans émission radiative. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [67].

### I.6. Théorie de Judd-Ofelt

La théorie de Judd-Ofelt, développée par Judd [68] et Ofelt [69] en 1962, elle permet d'évaluer les probabilités de transitions radiatives entre les niveaux d'énergie des ions terres rares dans les matrices solides. Cette théorie a été largement appliquée dans l'étude des matériaux vitreux et cristallisés dopés aux ions de terres rares [70] [71] [72] [73] [74]. Elle donne accès à des paramètres spectroscopiques (durée de vie radiative, rapport de branchement) dont la connaissance est capitale pour les différentes applications lasers. Le résultat le plus important obtenu de cette théorie est la caractérisation des probabilités des transitions entre ces états dynamiques par trois paramètres, dits « paramètres de Judd-Ofelt » et notés:  $(\Omega_t)_{t=2,4,6}$  qui dépend de l'environnement cristallin de l'ion de terre rare. Ces trois paramètres rendent compte de l'action du champ cristallin sur l'ion, ils permettent ainsi de calculer les probabilités des transitions radiatives entre les niveaux d'énergies de l'ion. Connaissant les probabilités, on évalue les durées de vie radiatives et les rapports de branchements et le rendement quantique  $\eta$ .

Un grand nombre d'études appliquaient la théorie de Judd-Ofelt dans un large domaine des matériaux dopés terres rares, beaucoup d'entre elles sont destinées à des applications importantes comme les lasers solides et amplificateurs optiques.

#### I.6.1. Forces d'oscillateurs dipolaires électriques expérimentales (DE)

Les forces d'oscillateurs dipolaires électriques expérimentales  $S_{exp}$  sont déterminées à l'aide du spectre d'absorption à température ambiante pour toutes les transitions provenant du niveau fondamental, à l'aide de l'équation (I-12) suivante (en unité  $cm^{-2}$ ) [75] [76] :

$$S_{meas} (J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \lambda e^2 N_0} \left[ \frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \Gamma, \quad (I.12)$$

$h$ : constante de Planck ( $6.62 \cdot 10^{-27}$  erg.s<sup>-1</sup>).



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

c: vitesse de la lumière dans le vide ( $3.10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>).

e: charge de l'électron ( $4,8.10^{-10}$  u.e.s).

n : indice de réfraction de la matrice.

J(J') : moment orbital du niveau fondamental (excité).

$\Gamma = \int \alpha(\lambda)d\lambda$  : La surface intégrée de la raie considérée (cm<sup>2</sup>).

### I.6.2. Forces d'oscillateurs dipolaires magnétiques expérimentales (DE) :

Les forces d'oscillateurs dipolaires magnétiques expérimentales sont définies par la relation suivante [77] :

$$S_{DM} = \left(\frac{h}{4\pi mc}\right)^2 \left| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle \right|^2 \quad (\text{I.13})$$

avec  $S_{DM} = \left| \langle J \| L + 2S \| J' \rangle \right|$  : élément de matrice réduit de l'opérateur de l'élément

$L + 2S$  qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition  $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$  considérée.

Les forces d'oscillateurs calculées sont écrites de la forme suivante :

$$S_{cal}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (\text{I.14})$$

Où  $\langle \| U^{(t)} \| \rangle$  sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel  $\| U^{(t)} \|$  de rang t (t=2, 4, 6) et  $\Omega_t$  les paramètres d'intensités de Judd-Ofelt qui sont généralement considérés comme des quantités phénoménologiques. Ces éléments de matrice sont répertoriés dans la littérature. Ces éléments sont des constantes considérées indépendantes de la matrice hôte et ont été tabulés par Carnall [78] et Kaminskii [79] .

La valeur des paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  est déterminée par une procédure d'ajustement par moindres carrés minimisant l'écart entre les forces d'oscillateurs expérimentales et calculées  $S_{exp}$  et  $S_{cal}$ . La qualité de l'ajustement est donnée par la déviation quadratique moyenne ou "Root Mean Square error"  $\Delta rms$  d'équation (I.15) :

$$\Delta S_{rms} = [(q - p)^{-1} * \sum (S_{mes} - S_{cal})^2]^{1/2} \quad (\text{I.15})$$

Où  $\Delta S = S_{calc} - S_{meas}$  est l'écart entre les valeurs de la force mesurée et la force théorique pour une même transition radiative, q est le nombre de transitions et p désigne le nombre de paramètres de calcul, c'est à dire les paramètres d'intensité de Judd (p=3).

### I.6.3. Probabilité d'émission

La probabilité d'émission radiative dipolaire électrique ( $A_{DE}$ ) est définie par [75] :

$$A_{DE}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^2 e^2}{3h(2J'+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9\lambda^3} S_{DE}^{calc}(J' \rightarrow J) \quad (I.16)$$

La probabilité d'émission dipolaire magnétique ( $A_{DM}$ ) est définie par [75] :

$$A_{DM}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^2 e^2}{3h(2J'+1)} \frac{n^3}{\lambda^3} S_{DM}^{calc}(J' \rightarrow J) \quad (I.17)$$

La probabilité d'émission spontanée s'écrit:

$$A_{tot}(J \rightarrow J') = A_{DE} + A_{DM} = \frac{64\pi^2 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (I.18)$$

### I.6.4. Durée de vie radiative :

La durée de vie radiative d'un niveau émetteur d'un ion de terre rare peut être calculée par la relation [75] :

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_{j'} A_{tot}(J \rightarrow J')} \quad (I.19)$$

### I.6.5. Rapport de branchement

Le calcul de branchement entre deux états  $|J'\rangle$  et  $|J\rangle$  se détermine de la manière suivante [80] :

$$\beta(J' \rightarrow J) = \frac{A_{tot}(J' \rightarrow J)}{\sum A_{tot}(J' \rightarrow J)} = \frac{A_{DM}(J' \rightarrow J) + A_{DE}(J' \rightarrow J)}{\sum [A_{DM}(J' \rightarrow J) + A_{DE}(J' \rightarrow J)]} = A_{tot}(J' \rightarrow J) \tau_r \quad (I.20)$$

Ce rapport est une mesure de l'intensité relative de la raie considérée. Plus  $\beta_{J,J'}$  est grand, plus la probabilité de la transition correspondante est élevée.

### I.6.6. Section efficace d'émission :

Comme nous avons vu, il est très facile de déterminer les sections efficaces d'absorption à partir d'un spectre d'absorption, qui fournit une information quantitative. Par contre, les spectres d'émission fournissent toujours des informations relatives, ne permettant pas le calcul direct des sections efficaces d'émission. Les relations qui existent entre les coefficients d'Einstein [81] ont permis pourtant de contourner cette difficulté à l'aide de deux méthodes:

- La méthode de McCumber;
- La méthode de Fuchtbauer-Ladenburg;

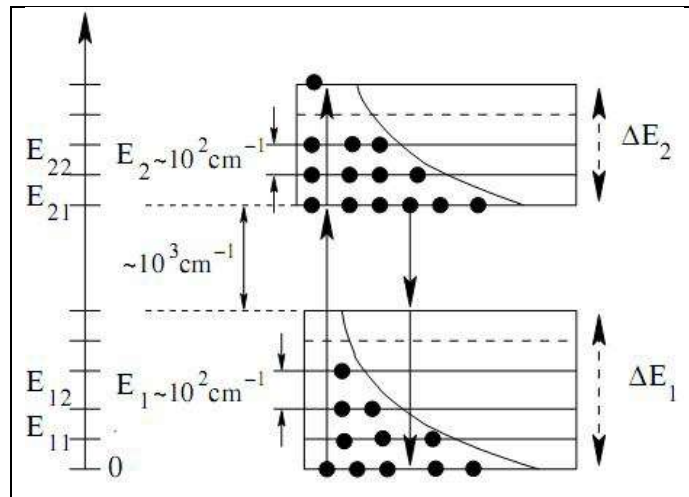
**I.6.6.1. Théorie de McCumber**

Dans la Figure (I.28) nous pouvons constater que les spectres d'émission et d'absorption ont des allures complètement différentes : même si les positions de leurs maxima (transition à zéro phonons) coïncident à moins d'un nanomètre près, l'émission est plus importante du côté des grandes longueurs d'onde, tandis que du côté des courtes longueurs d'onde c'est l'absorption qui est plus intense.

Ce comportement donnant l'impression d'un décalage entre les deux spectres est un phénomène rencontré dans tous les verres et peut s'expliquer par le fait que les populations des sous-niveaux Stark suivent la loi de Boltzmann:

$$N_i = \frac{N e^{\frac{\Delta E_{i1}}{KT}}}{\sum_{j=1}^n e^{\frac{\Delta E_{j1}}{KT}}} \quad (I.21)$$

Où N est la population totale,  $\Delta E_{j1}$  est la différence d'énergie entre les sous-niveaux i et j en  $\text{cm}^{-1}$  et n est le nombre de sous-niveaux Stark. Ce sont donc les sous-niveaux les plus bas qui sont les plus peuplés (voir Figure (I.28)). Par conséquent, l'absorption est plus importante à partir des premiers sous-niveaux Stark du niveau fondamental (hautes énergies donc courtes longueurs d'onde), de même que l'émission se fait en priorité à partir de la partie inférieure du niveau excité (basses énergies), ce qui explique le comportement observé. Le phénomène est encore plus évident à basse température, car dans ce cas toute la population se trouve dans le niveau Stark inférieur.



**Figure (I.28) :** Les populations des sous-niveaux Stark suivent la loi de Boltzmann: les sous-niveaux les plus bas, sont les plus peuplés [82] [78].

Si on suppose les sous-niveaux Stark équidistants dans les verres:  $\Delta E_i = (g_i - 1)E_i$ , où  $g_i = 2J_i + 1$  est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_i$ , la relation entre les sections efficaces d'émission et d'absorption s'exprime par la relation de McCumber [83] :

$$\sigma_e = \sigma_a(\nu) e^{\frac{\varepsilon - h\nu}{KT}} \quad (I.22)$$

$$\varepsilon = E - KT \ln \left[ \frac{1 + \sum_{j=2}^{g_2} e^{-\frac{(j-1)E_2}{KT}}}{1 + \sum_{j=2}^{g_1} e^{-\frac{(j-1)E_1}{KT}}} \right] \quad (I.23)$$

où E représente la différence d'énergie entre les sous-niveaux les plus bas de chaque multiplet et peut être calculée en prenant la moyenne des positions des pics d'absorption et d'émission à température ambiante. Pour déterminer les valeurs de  $\Delta E_i$ , Miniscalco et Quimby [84] considèrent que  $(g_1-1) E_1$  est la demi-largeur du spectre d'émission du côté des grandes longueurs d'onde, et  $(g_2-1)E_2$  est la demi-largeur du spectre d'absorption du côté des courtes longueurs d'onde. En pratique nous calculons ces valeurs entre la position du maximum et la longueur d'onde pour laquelle l'intensité n'est plus que de 5% de la valeur maximale. Cette méthode donne des résultats précis [85], mais elle nécessite la connaissance du spectre d'absorption, ce qui peut poser des problèmes dans les cas où le niveau inférieur de la transition est un niveau excité. Cet inconvénient peut être contourné par l'utilisation de la méthode que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

### I.6.6.2. Méthode de Fuchtbauer-Ladenburg

Cette méthode permet le calcul des sections efficaces d'émission à partir d'un spectre de fluorescence quantique, grâce à la relation suivante [86] [87] :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_R \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (I.24)$$

où  $\beta$  est le rapport de branchement de la transition, n est l'indice du matériau, c'est la vitesse de la lumière,  $\tau_{rad}$  est la durée de vie radiative du niveau émetteur,  $I(\lambda)$  est l'intensité de luminescence à la longueur d'onde  $\lambda$  de la transition.

Considérons une transition entre deux états ayant pour probabilité de transition spontanée la valeur  $A(aJ, bJ')$ ; La section efficace d'émission stimulée est donnée par [88] :

$$\sigma(aJ, bJ') = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(aJ, bJ') \quad (I.25)$$

Où on a  $\lambda_p$  : La longueur d'onde du pic d'émission.

$\Delta\lambda_{eff}$ : La longueur effective de la transition calculée par la relation

Suivante :

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{1}{I_{max}} \int I(\lambda) d\lambda \quad (I.26)$$

La formule de Fuchtbauer-Ladenburg est valable si l'une au moins des conditions suivantes est remplie [89] :

- les sous-niveaux Stark des deux multiplets sont également peuplés;
- toutes les transitions ont la même force;

Aucune de ces deux conditions n'est parfaitement vérifiée à température ambiante dans les verres, ce qui implique que cette méthode doit être utilisée avec prudence.

### I.6.7. Rendement quantique de luminescence :

Le rendement quantique de luminescence, noté  $\eta$  est égal au rapport entre la durée de vie mesurée  $\tau_{mes}$  (à partir du déclin de la luminescence) et la durée de vie radiative  $\tau_r$  déterminée à l'aide du modèle de Judd-Offelt.

$$\eta = \tau_{mes} / \tau_r \quad (I.27)$$

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

$\tau_r$ : La durée de vie radiative fournie par le modèle de Judd-Offelt.

Ce rendement représente le taux d'énergie émise par rapport à l'énergie d'excitation. Le reste de cette dernière est cédé au réseau sous forme de chaleur. Lorsqu'on a  $\tau_r \gg \tau_{nr}$ , pratiquement toute l'énergie d'excitation est transformée en chaleur et la matrice n'émet pas de radiation. Cet effet s'accroît quand la température augmente, ainsi la probabilité des transitions non radiatives augmente, la durée de vie et le rendement lumineux diminuent.

## II. Généralités sur les nanoparticules métalliques

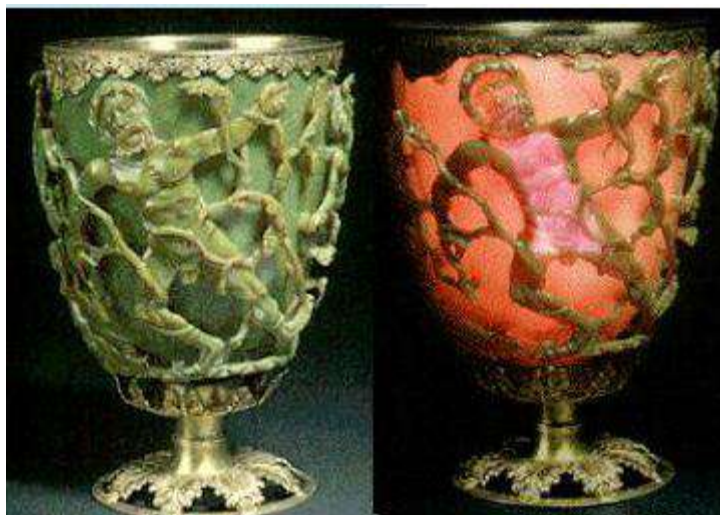
Les nanostructures métalliques sont depuis quelques années le sujet de nombreux travaux de recherches. Certains métaux, tels que les métaux nobles, lorsqu'ils sont nanostructurés dans un milieu diélectrique, ont la propriété, de créer une onde électromagnétique se propageant à l'interface métal-diélectrique: c'est une onde de plasmon de surface (RPS). Ce plasmon de surface a la propriété particulière, entre autres, de générer un champ électromagnétique local autour de la nanostructure. Ce phénomène a ainsi été exploité pour améliorer la luminescence d'ions terres rares possédant des niveaux d'énergie résonants avec ce plasmon dans des verres (90). Cela constitue alors une seconde voie possible pour augmenter la luminescence d'ions terres rares dans une matrice vitreuse. Les nanoparticules de

métaux nobles tel que l'argent a été utilisé pour la photonique, l'optoélectronique et pour obtenir une amplification du signal Raman (Surface-Enhanced Raman Scattering SERS).

### II.1. Présentation des nanoparticules métalliques

Les nanoparticules et les nano-agrégats constitués d'atomes de métaux nobles présentent un état intermédiaire entre l'état solide et l'état moléculaire. Ils possèdent des propriétés relatives à chacun de ces états de la matière. Ils font partie des outils les plus remarquables dans le domaine scientifique des nano-matériaux. Les métaux massifs sont conducteurs électriques et fortement réflecteur de la lumière, résultant de la forte délocalisation des électrons de la bande de conduction. Les nanoparticules métalliques se caractérisent par des couleurs très intenses à cause du phénomène de résonance plasmon de surface des électrons localisés. Ce phénomène est attribué à l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction sous l'effet de l'interaction avec un flux de lumière incident.

Depuis quelques années on observe un accroissement de la recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée sur les structures et dispositifs mettant en jeu le plasmon de surface. Les plasmons de surface sont, par définition, des oscillations cohérentes de charges se propageant le long d'une interface entre un diélectrique et un métal, et qui se comporte quasiment comme un plasma d'électrons libres [91]. Bien avant que les scientifiques ne s'intéressent aux propriétés optiques des nanostructures métalliques, elles étaient utilisées pour obtenir des colorations vives dans les verres et dans la fabrication des vitraux notamment. L'un des exemples les plus connus illustrant cette propriété est la coupe de Lycurgus" (figure (I.29) exposée au British Museum [92] [93], qui présente une coloration rouge vive lorsqu'elle est éclairée en transmission, et qui apparaît verte lorsqu'elle est éclairée par réflexion. Ce comportement particulier est dû aux petites particules d'or emprisonnées dans le verre: elles absorbent fortement la lumière dans la région du vert du spectre du visible. Depuis l'apparition de l'optique des plasmons de surface, on observe une transition progressive des études fondamentales vers une recherche plus orientée pour des applications.



*Figure (I.29) : Coupe de Lycurgus.*

L'actuelle vague de recherche sur les plasmons arrive à un moment où les technologies telles la lithographie optique, le stockage optique d'informations, ou encore la fabrication de dispositifs électroniques haute densité se rapproche des limites de la physique fondamentale. Plusieurs barrières technologiques pourraient être passées par l'utilisation des propriétés uniques des plasmons de surface.

Grâce à de nombreuses études récentes, un large domaine d'éléments et techniques basés sur l'optique des plasmons s'est aujourd'hui développé, incluant une variété de guides d'ondes passifs, d'interrupteurs optiques, de biocapteurs, de masques de lithographie ainsi d'autres applications tels que les guides d'ondes et le transfert optique de données [94], les lasers, les superlentilles, les diodes, le cosmétique (historiquement des traces de nanoparticules métalliques ont été retrouvées dans des cosmétiques égyptiens), les systèmes à transmission extraordinaire, les capteurs, les cellules solaires, etc... Tous ces développements ont mené à une dénomination propre de cette branche de la physique au début des années 2000 : la plasmonique. Elle peut être définie comme la science et la technologie de l'optique des métaux et de la nano photonique [95].

Dans ce travail, nous étudions l'effet plasmon dû à l'incorporation de l'argent au sein de la matrice de verre phosphaté.

### **II.2. Propriétés des nanoparticules métalliques**

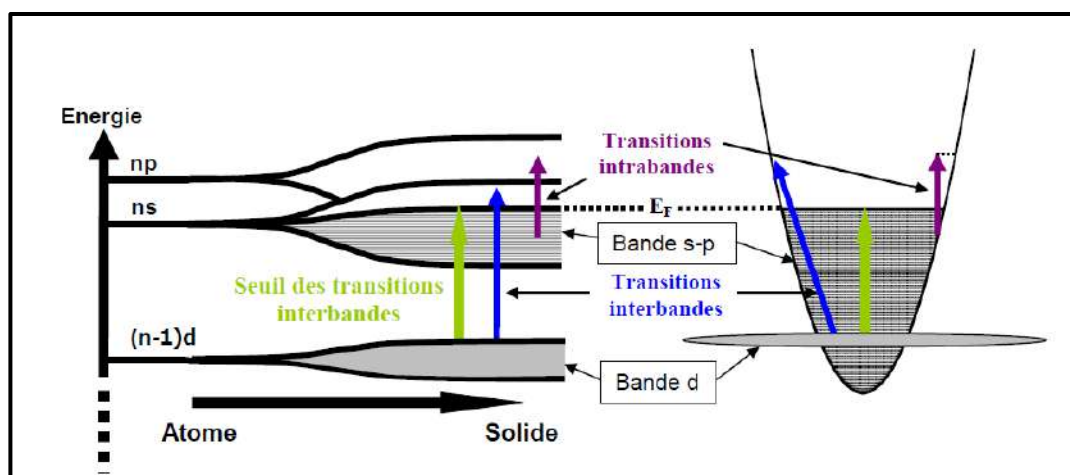
Les propriétés des nanoparticules diffèrent notamment par leur composition chimique, leur surface spécifique, leur taille, leur état de surface ou leur forme du nano-objet considéré. Afin de décrire les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules de métaux nobles, il est nécessaire d'abord de discuter certaines des propriétés de ces métaux à l'état massif.

### II.2.1. Propriétés électroniques

Dans les matériaux massifs, les états électroniques sont sous forme de bandes de continuum d'énergie résultant de l'infinité d'orbitales mises en jeu. Dans le cas des nanoparticules métalliques, les propriétés électroniques sont dépendantes du nombre d'atomes les constituant, ce qui induit des propriétés optiques différentes de celles de l'atome (ou de la molécule) et du solide massif.

La figure (I.30) illustre très schématiquement l'évolution de la structure électronique depuis les niveaux d'énergie discrets de l'atome vers les bandes d'énergie du solide massif.

Les métaux nobles sont caractérisés des métaux alcalins par la présence d'une première bande de valence (bande d'énergie des électrons d) peu éloignée énergétiquement de la bande sp de conduction, résultat de l'hybridation des bandes s et p. Des transitions interbandes des niveaux de cœur peu profonds appartenant à la bande d vers des niveaux de la bande de conduction situés au-dessus du niveau de Fermi sont alors mises en jeu à partir d'un seuil d'énergie suffisamment bas pour être atteint avec des photons, du domaine visible ou du proche UV [96] [97]. En marge de ces transitions interbandes, les transitions induites entre deux niveaux de la bande sp, situés dans le domaine IR, sont qualifiées de transitions intrabandes.



*Figure (I.30) : Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles [96].*

### II.2.2. Propriétés optiques

Parmi les systèmes nanométriques qui possèdent des propriétés optiques extrêmement intéressantes, les métaux et plus spécialement les métaux nobles ont été les plus largement étudiés de cette manière [98]. Dans ce qui suit nous nous sommes intéressés aux nanoparticules d'argent.



## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

L'argent possède une structure électronique similaire, à savoir l'orbitale (n-1)d remplie et possède un seul électron sur une orbitale de type s. En physique atomique, on écrit ainsi : Ag : [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>1</sup>. Ce sont ces électrons qui, délocalisés dans le réseau cristallin, rempliront les bandes de conduction dans le matériau massif. Le diagramme d'énergie de l'ion Ag<sup>+</sup> libre a pu être établi [99].

Cependant, il est nécessaire de prendre en compte l'action du champ cristallin créé par la matrice solide sur les niveaux d'énergie pour rendre compte des spectres d'absorption.

L'absorption de l'ion Ag<sup>+</sup> libre, dans la gamme du proche U.V, est attribuée aux transitions impliquant l'excitation d'un électron à partir d'un niveau fondamental 4d<sup>10</sup> vers un des niveaux de la configuration 4d<sup>9</sup>5s<sup>1</sup>. Ces transitions interdites par la règle de Laporte deviennent partiellement permises par couplage avec les modes de vibration impairs du réseau. Les états de Saunders de Russell sont 3D3, 3D2, 3D1 et 1D2 par ordre d'énergie croissante.

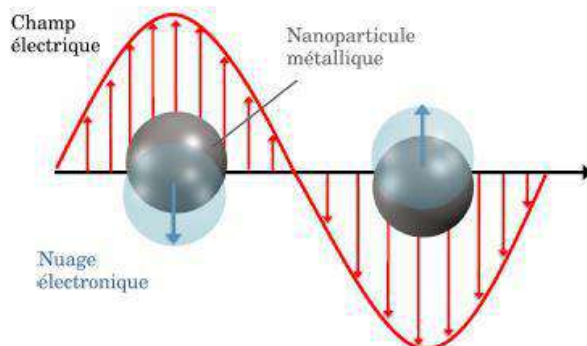
Sous la forme nanométrique, l'argent constitue une nouvelle classe de matériaux possédant des propriétés optiques, électroniques et chimiques distinctes de l'argent à l'état atomique ou de l'argent à l'échelle macroscopique. Ceci s'explique par l'augmentation du nombre d'atomes de surface avec la diminution de la taille des particules. Néanmoins, la propriété intrinsèque la plus remarquable des NPs d'argent reste indubitablement la résonance plasmatique de surface (RPS).

Dans le domaine du visible au proche UV, la réponse optique des nanoparticules de métaux nobles est caractérisée par une bande d'absorption due à l'excitation collective des électrons de conduction au sein des nanoparticules (RPS). Ce phénomène physique traduit l'effet de confinement diélectrique qui modifie les propriétés optiques du métal. Ces propriétés sont fortement influencées par la taille et la forme des nanoparticules ainsi que par la nature du milieu hôte. Dans cette section nous nous intéresserons à décrire l'effet de plasmon.

### II.2.3. Résonance Plasmon de Surface (RPS)

Dans le cas de nanoparticules métalliques, le phénomène de résonance plasmon de surface localisée est le plus intéressant [100]. Le terme plasmon de surface désigne classiquement l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface des particules métalliques en réponse à l'excitation d'une onde électromagnétique (figure (I.31)). Le plasmon de surface est donc une oscillation du plasma électronique des 2 côtés d'une interface métal/diélectrique. Un tel mode d'oscillation, quantifié, est appelée un plasmon. C'est une quasi-particule. Ce plasma électronique est composé d'électrons non localisés dans le matériau, c'est-à-dire d'électrons pouvant se mouvoir dans l'ensemble du matériau et n'étant pas liés

fortement à un atome en particulier. Ce sont les électrons de conduction, ou électrons libres du métal. Ces électrons se déplacent dans le métal avec un mouvement aléatoire et, sous l'effet d'un champ électrique peuvent s'orienter avec lui.



**Figure (I.31) :** Schéma illustrant l'action d'un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique [37].

Cette oscillation collective se manifeste dans la réponse optique par une bande d'absorption dont les caractéristiques (position, largeur, amplitude spectrale et sensibilité à la polarisation de la lumière) dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des nanoparticules (composition, structure, taille et forme) mais également de leur organisation et environnement local [101].

A la résonance, c'est-à-dire pour un rayonnement électromagnétique incident excitant les plasmons, on observe une forte extinction de ce rayonnement par absorption et diffusion, ainsi que l'apparition d'un champ électrique local exalté au voisinage immédiat de la surface de la particule. Seuls les métaux possédant des électrons libres (essentiellement l'or, l'argent, le cuivre, et les métaux alcalins) possèdent des résonances plasmon dans le spectre visible, et présentent pour cette raison de telles couleurs intenses. La fréquence de résonance plasmon, correspondant donc au rayonnement d'excitation,  $\lambda_{SP}$ , dépend de plusieurs paramètres qui sont la composition, la taille et la forme des particules, mais également la constante diélectrique du milieu environnant les particules [100].

Par exemple, dans le cas d'un verre transparent dans le visible et dopé par des nanoparticules d'argent, une coloration jaune-orange pâle apparaît, due à la bande d'extinction liée au plasmon, située aux alentours de 450 nm dans ces conditions. On peut alors contrôler la nucléation/croissance des nanoparticules en étudiant l'évolution de cette bande de plasmon.

La position ainsi que la largeur spectrale de la bande plasmon dépendent également de la constante diélectrique du matériau, de l'indice de réfraction, de la taille, de la forme

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

(particule, sphère, tube, etc...) et de la composition des particules. L'intensité de la bande d'absorption liée à la résonance plasmon est quant à elle fonction de la concentration en nanoparticules dans le verre. C'est dans ce contexte, les études de verres de composition optimisées pouvant déboucher sur des applications dans le domaine de nouveaux dispositifs photoniques.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté dans un premier temps des généralités sur les verres, les ions terres rares, les nanoparticules métalliques, et les caractéristiques structurales des verres de phosphates ainsi que les différents domaines d'applications de ces matériaux. Dans un deuxième temps, les principales propriétés des ions activateurs et des ions métalliques plus précisément l'argent métallique que nous utiliserons dans la suite ont été mentionnées.

### Références

- [1]. A.Ayadi, «Technologie du Verre»,OPU,(2004)7.
- [2]. A Garcia-Murillo, C Le Luyer, C Garapon, C Dujardin, E Bernstein, C Pedrini, J Mugnier, *Opticals Materials* 19 (2002) 161.
- [3]. Zarzycki, J. "Verres et l'état vitreux",Paris, New York,Masson. 1982.
- [4]. I. Jlassi, Thèse de doctorat en chimie, UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR. 2012.
- [5]. J. Phalippou, "Verres, aspects théoriques", Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier, AF 3 600 (2001).
- [6]. I. SOLTANI, Thèse de doctorat en chimie,UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR,2016.
- [7]. P.CLAUDY, Analyse Calorimétrique Différentielle – Théorie et applications de la DSC, Lavoisier, 2005.
- [8]. M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, *Mate.Res. Bull* 10 (1975) 243.
- [9]. Barton J., Guillemet C., « Le verre, Science et Technologie », EDP Sciences Ed. Paris,.
- [10]. W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem.Soc.*, 54(10) (1932), 3841.
- [11]. V.MARTINEZ, Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard LAYON 1,(2004).
- [12]. OHARA GmbH, "Optical glass, Technical information", Germany, (2010).
- [13]. 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).
- [14]. P. Papon, J. Leblond et P. H.E.Meijer, « Physique des transition de phases, Concepts et applicatiuons »,Dunod, (2002).
- [15]. M. Yamane et Y. Asahara, *Glasses for photonis*, Cambridge university press,(2000).
- [16]. A. R. Hilton, *Applied Optics*, 5 (12)(1966)1877.
- [17]. R. Frerichs, *J. Opt. Soc. Am.*, 43 (12)(1953)1153.
- [18]. A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau, *Infrared Physics*, 4(4)(1964)213.
- [19]. J. A. Savage, S. Nielsen, *Infrared Physics*, 5 (4)(1965)195.
- [20]. A.L. Pelé, A. Braud, J.L. Doualan, R. Chahal, V. Nazabal, C. Boussard-Pléde, B. Bureau, R. Moncorgé, P. Camy, *Optics Express* 23 (2015) 4163.
- [21]. Viorel BALAN, Thèse de doctorat en chimie des Matériaux, Université montpellier II (2003).
- [22]. V.Balan, Verres chalcogénures pour l'optique intégrée, Thèse de l'université de Montpellier II, (2003).
- [23]. J.Keirsse, Mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité alimentaire, Thèse de l'université de Rennes1, (2003).
- [24]. K.Michel, Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau, Thèse de l'université de Rennes1, (2003).

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

- [25]. V.Nazabal, P. N mec, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam and M. Frumar, *Optical Materials*, 29, (2006), 273-278.
- [26]. Q. Liu, X. Zhao, K.Tanaka, A. Narazaki, K.Hirao, F. Gan, *Optics Communications*, 198 (2001) 187.
- [27]. Guillemet, James Barton et Claude, *technologie, Le verre science et et 2005*.
- [28]. O.Bentouila, Thèse de doctorat, université de ouargla 2016.
- [29]. Á. Révész, A. Concustell, L.K. Varga, S. Suriñach, M.D. Baró, *Mat. Sci and Eng., A* 375–377 (2004) 776.
- [30]. H. Zhang, D.G. Naugle, *App. Phys. Let.* 60 (1992) 2738.
- [31]. J. Koike, D.M. Parkin, M. Nastasi, *J. of Mat. Res*, 5 (1990) 1414.
- [32]. A. Iljinas, D. Milcius, J. Dudonis, *Vacuum* 81 (2007) 1213.
- [33]. C.A.C. Souza, J.E.May, A.T. Machado, A.L.R. Tachard, E.D. Bidoia, *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 75.
- [34]. A.Inoue, Takeuchi A, *Materials and Science Engineering A* 375-377 (2004) 16.
- [35]. Wang W.H., Dong C, Shek C.H., *Materials and Science Engineering R* 44 (2004) 4.
- [36]. Glenn Orveillon-Dubajic, Thèse de doctorat en Physico-Chimie, université Bordeaux I, (2008).
- [37]. U.Kreibig and M.Vollmer, *Optical properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, (1995).
- [38]. L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002).
- [39]. Van Wazer J. R., *Phosphorus and its compounds, Chemistry, vol1, Interscience, New York, 1958*.
- [40]. Averbuch-Pouchot MT., Durif A., *Topics in phosphates chemistry, Ed world scientific, 1996*.
- [41]. A.F. Obaton, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, France (1998).
- [42]. J. H .Campbell, T. I. Suratwala, *J. Non Cryst. Solids*, 318 (2000) 263.
- [43]. R. KBrow, D. R. Tailland, *J. Non Cryst.Solids* 222 (1997) 396.
- [44]. T. Kasuga, Y. Ota, M. Nogami, Y. Abe, *Phosph.Res.Bull* 6 (1996) 75.
- [45]. El Khayati Naïma, Thèse de doctorat en Physique, université Mohammed V-Agdal (2001).
- [46]. Majda Hamzaoui, Thèse de doctorat en physique, Université Mohamed Khider – Biskra (2013).
- [47]. O. K. Deutschbein, C. C. Pautrat, I. M. Svirchevsky, *Revue de Physique Appliquee* 2 (1967) 29.
- [48]. B. C.Sales, L.A.Boatner, *Science* 45 (1984) 226.
- [49]. J.R. Martinelli, F.F. Sene, L. Gomes, *J.Non Cryst.Solids* 263 (2000) 263.
- [50]. O.Bentouila, F. Rehouma, K.E. Aiadi, M.Poulain, *Annales des Sciences et Technologie* 5(2013)2.
- [51]. Dronet S., Bouvet M., *Lanthanides, Actinides, et imagerie par résonance magnétique, préceptorat ESPCI, (2006), pp.2-3*.
- [52]. 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)*.
- [53]. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Lalöe, *Mécanique Quantique, Herman, (1973)*.
- [54]. B. Cagnac, J.C. Pebay-Peyroula, *Physique atomique, Dunod, (1975)*.
- [55]. W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak and R.S. Rana, *J. Chem. Phys.*, 90, (1989),.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

- [56]. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Lalöe, Mécanique Quantique, Herman, (1973).
- [57]. B. Cagnac, J.C. Pebay-Peyroula, Physique atomique, Dunod, (1975).
- [58]. A.A. Kaminskii, Laser Crystals, Springer-Verlag Ed, Berlin (1990).
- [59]. A.A. Kaminskii, Cristalline lasers, CRC press (2000).
- [60]. J.H. Van Vleck, J.Phys.Chem 41 (1937) 67.
- [61]. P.W. Atkins, Molecular quantum mechanics, Oxford University Press (1983).
- [62]. B.R.Judd, Phys.Rev 127 (1962)750.
- [63]. G.S.Ofelt, J.Chem.Phys 37 (1962) 511.
- [64]. 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).
- [65]. 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.
- [66]. S. Hufner, Academic press (1978).
- [67]. B. Henderson, G. F. Imbush, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Oxford,University Press, 1989.
- [68]. B.R. Judd, Phys.Rev.,127(1962)750.
- [69]. G. S. Ofelt, J. Chem .Phys.37 (1962) 511.
- [70]. Y.D.Huang, M. Mortier, F. Auzel, Opt.Mater.17 (2001)501.
- [71]. T. Yu. Ivanova, A.A. Man'shina, A.V. Kurochkin, Y.S. Tver'yanovich, V.B. Samirnov, J. Non-Cryst.Solids 298 (2002) 7.
- [72]. J.H.Yang, S.X.Dai, YF.Zhou, L.Wen, L.L.Hu, Z.H.Jiang, J.Appl.93(2003)977.
- [73]. H. Lin, K. Liu, E. Y. B. Pun, T.C. Ma, X. Peng,Q. D. An, J.Y.Yu, S.B.Jiang, Chem. Phys.Lett.398 (2004) 146.
- [74]. J.Yang, S.Dai, N. Dai, L. Wen, L.Hu, Z.Jiang, J. Lumin. 106 (2004)9.
- [75]. H. Desirena, E. De la Rosa, L.A. Diaz-Torres, G.A. Kumar, Optical Materials 28 560–568(2006).
- [76]. G.A.Kumar, E. De la Rosa,H.Desirena Optics Communications 601–606 (2006).
- [77]. 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).
- [78]. W. Carnall, H. Crosswhite, H.M Crosswhite, dans Spectral energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanide LaF<sub>3</sub>, argonne national laboratory, Argonne 1977.
- [79]. A.A. Kaminskii, Crystalline lasers: Physical processes and operating shemes, CRC Press (1996).
- [80]. Frédéric Mougel, Thèse de Doctorat, Université Pierre et marie curie, ParisVI, 8 Juillet 1999.
- [81]. B. Cagnac, J.C. Pebay-Peyroula. Physique atomique. Dunod, (1975)64.
- [82]. 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).
- [83]. McCumber, D.E. et Phys.Rev., 134(1964)299.

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

---

- [84]. W.J. Miniscalco, R.S. Quimby et Optics letters, 16(4):258, 1994.
- [85]. W.J. Miniscalco, B.A. Thompson, M.L. Dakss, S. Zemon, L.J. Andrews. Proc.SPIE, 1581(1992)80–
- .
- [86]. A. Yariv. Quantum Electronics. John Wiley, New York, 2 edition, 1975.
- [87]. E. Desurvire. Erbium-doped fiber amplifiers. Principles and applications. John Wiley, New York, 1994.
- [88]. Mohamed AJROUD, Diplôme d'études approfondies, Université Tunis Elmanar (1998).
- [89]. W.J. Miniscalco, B.A. Thompson, M.L. Dakss, S. Zemon, L.J. Andrews et J.IEEE, 7(4)(1971)153.
- [90]. O. L. Malta, P. A. Santa-Cruz, G. F. De Sá and F. Auzel, J. lumen 33 (1985) 261.
- [91]. H. Raether, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [92]. A.K.Ghosh, T. Feng, J.Appl.Phys 49 (1978) 5982.
- [93]. C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48 (1986)183.
- [94]. S.A. Maier, «Plasmonics: Fundamentals and Applications», Springer (2007).
- [95]. M. L. Brongersma, P. G. Kik, «Surface Plasmon Nanophotonics», Springer, (2007).
- [96]. Nadia Grillet, thèse de doctorat en physique, Université De Lyon (2011).
- [97]. Gulabi Celep, thèse, Université Claude Bernard - Lyon 1(2006).
- [98]. M. Faraday, Proc. Roy.Soc.v, London (1857) 145.
- [99]. I. Belharouak, thèse de doctorat, Univeristé de Bordeaux 1 (1999).
- [100]. U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters. Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [101]. C. Noguez, J. Phys. Chem. C 111(2007) 3806.

Chapitre II :

Techniques d'élaboration et  
de caractérisation



## Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

### Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter, la méthode des synthèses des verres de composition  $P_2O_5-Na_2O-ZnO$  mono-dopées ou codopés que nous avons étudié au cours de cette thèse. Ces différents types de matériaux ont été dopés par des ions de samarium ( $Sm^{3+}$ ) et nanoparticules d'argent (Ag NPs).

Les techniques utilisées pour l'étude des propriétés thermiques, structurales et optiques de ces matériaux seront également présentées tels que la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie Raman ainsi que la spectroscopie infrarouge. L'absorption optique dans la région ultraviolette (UV)-Visible et la photoluminescence (PL) continue et la mesure du déclin de fluorescence.

### I. Matériaux utilisés et méthodes d'élaboration

#### I.1. Matrice hôte

Le domaine de la fabrication du verre est un domaine très vaste et intéressant. Parmi ces types de verres, une attention particulière a été consacrée à l'étude des verres de phosphate. Les verres de phosphate ont été largement étudiés, principalement en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, mais aussi d'un point de vue fondamental. Les verres phosphates peuvent être élaborés par des techniques classiques et, généralement, possèdent une faible température de fusion, une grande transparence dans l'UV et une transparence dans l'IR. Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares. Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [1].

Les résultats de cette recherche soutenue font apparaître que les verres de phosphates bénéficient de propriétés potentiellement intéressantes qui peuvent être mises à profit dans diverses applications. On peut dire, leurs caractéristiques thermo-optiques comme matrice hôte laser pour la protection oculaire [2] et pour la fusion thermonucléaire, [3], leur coefficient de dilatation élevé pour le scellement verre-métal en électronique [4], leur biocompatibilité comme matériaux de substitution osseux [5], etc. Mais la plupart des phosphates possède une faible résistance à la corrosion par l'eau, imputable à la penta-valence de l'atome de phosphore [6]. Ce dernier, disposé en coordinence tétraédrique, présente au moins une liaison non-pontante par polyèdre unitaire  $PO_4$ , fragilisant ainsi la structure vitreuse. La composition d'un verre de phosphate influe directement sur la nature des entités formant le réseau. L'introduction d'un oxyde modificateur induit une dépolymérisation du réseau phosphate, et la formation

d'oxygènes non-pontant [7,8]. Les oxygènes non-pontant créent des liaisons ioniques avec les cations issus des ions modificateurs. Pour réduire la corrosion de ces verres par l'eau, une des clés est la minimisation du nombre de liaisons non-pontantes. Cette solution passe par l'introduction de formateurs ou de modificateurs de réseau, qui vont s'insérer dans le réseau vitreux en formant des liaisons covalentes entre les chaînes phosphates [9]. Pour améliorer les propriétés de ce type de verres, on peut modifier sa composition. Notre choix s'est porté sur l'introduction de l'oxyde de zinc (ZnO) sous la forme d'un rôle intermédiaire dans des verres de phosphates a été rapportée comme pouvant améliorer sa stabilité chimique, et ainsi l'oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O. L'introduction de ces oxydes inorganiques a pour but d'améliorer les propriétés thermiques, la densité, l'indice de réfraction, et la dureté des verres de phosphate.

### I.2. Dopants

Les ions des terres rares (TR) ont été choisis comme éléments actifs dans la matrice hôte grâce à leurs multiples émissions importantes pour les applications photoniques et optoélectroniques.

Parmi ces ions TR, l'ion Sm<sup>3+</sup> est particulièrement intéressants par ses émissions pour diverses applications comme les amplificateurs optiques pour les télécommunications, les lasers solide à émission par up-conversion IR-visible, etc [10-13]. Cet ion possède, en outre, des niveaux d'énergie régulièrement espacés ce qui facilite le processus d'up-conversion par absorptions successives ou via un transfert d'énergie en utilisant une seule longueur d'onde d'excitation.

De plus utiliser l'argent comme un dopant dans la structure de verre. L'argent au sein de verres d'oxydes présente une très bonne photo stabilité et des propriétés remarquables de luminescence qui permettent d'envisager des applications pour le stockage pérenne de données [14]. Cependant, très peu d'informations relatives à leur identification et à leur taille émergent de ces études dans les verres d'oxydes. Les agrégats d'argent possèdent une signature de fluorescence, lorsque qu'ils sont soumis à une excitation lumineuse, qui se traduit par des bandes très larges. Le type d'irradiation reçue par un matériau contenant de l'argent ainsi que la durée d'exposition et l'intensité vont conditionner fortement la répartition spectrale de fluorescence induite [15].

### I.3. Méthode d'élaboration des verres de phosphates

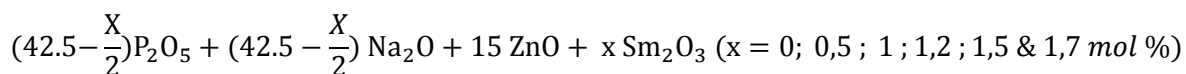
Dans cette partie sont décrits les processus d'élaboration des verres de phosphate dopés et codopés samarium (Sm<sup>3+</sup>) et nanoparticules d'argent (AgNPs). Les verres élaborés par la

## Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

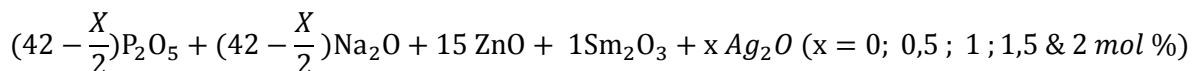
---

méthode de la trempe et recuit à différentes concentrations en pourcentage molaire. Les verres utilisés ont la composition molaire suivante :

-**Série N°1** : Verres de phosphates dopés  $\text{Sm}^{3+}$



-**Série N°2** : Verres de phosphates codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs

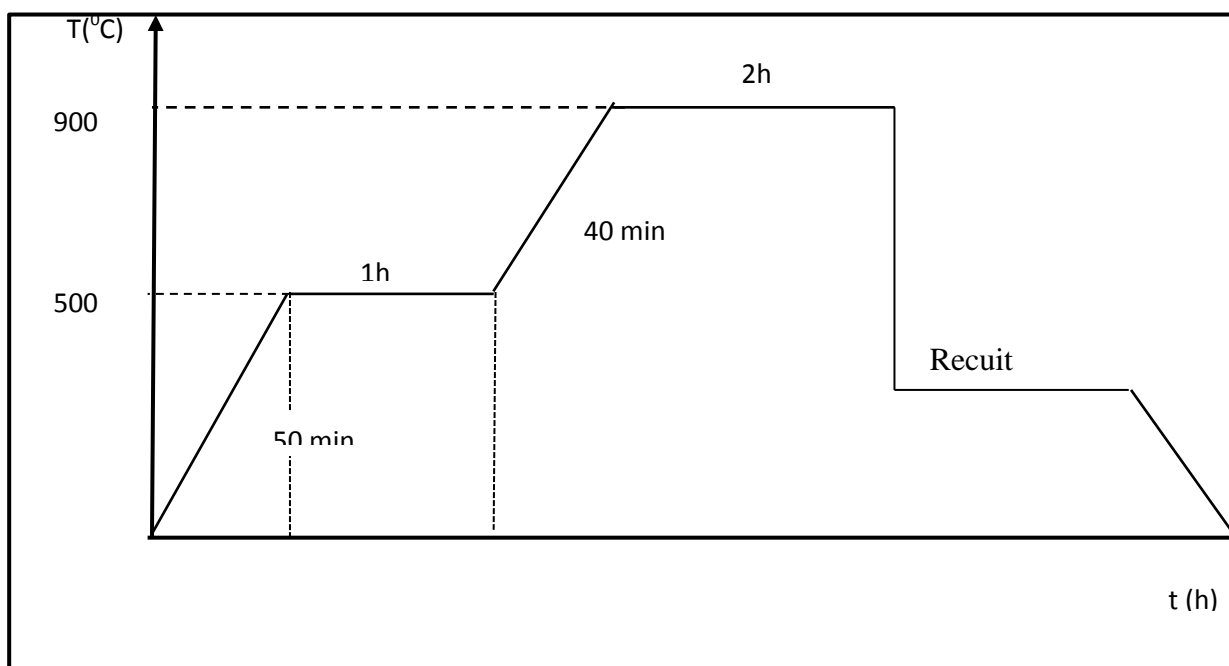


La préparation des verres a été effectuée à partir du mélange stœchiométrique des produits de départ suivant : dihydrogénophosphate de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Sigma Aldrich), oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ , Sigma Aldrich), oxyde d'samarium ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Sigma Aldrich), et carbonate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , Sigma Aldrich). Tous ces produits sont sous forme de poudre et présentent un degré de pureté supérieur à 99,9 %.

Après la pesée des différents réactifs, dans les proportions déterminées pour obtenir 10 g de mélange en poudre, ils sont soigneusement broyés dans un mortier pour l'homogénéiser des ingrédients et faciliter la vitrification. Ils sont ensuite introduits dans un creuset en porcelaine, puis placés dans un four à moufle muni d'un programme de chauffage.

Le mélange est traité thermiquement suivant le profil décrit à la figure (II.1). Il a été optimisé afin d'assurer la décomposition des réactifs au cours de la montée en température. Il s'accompagne de dégagement d'  $\text{H}_2\text{O}$  lors de la décomposition de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  à 155 °C et  $\text{CO}_2$  pour  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  à 400 °C. La température de chauffage est ensuite élevée à 900 °C pendant 2h, de manière à abaisser la viscosité. Le liquide ainsi obtenu est coulé dans un moule en acier préalablement chauffé à 250°C pour éviter un choc thermique trop brutal entraînant la cassure de l'échantillon. Cette étape de descente brutale en température, nécessaire à l'obtention d'un verre, est appelée la trempe.

Pour remédier aux contraintes mécaniques internes créées au moment de la coulée, le verre obtenu subit ensuite un recuit à une température de 200 °C pendant une durée de 18 heures, puis un retour lent à la température ambiante. Les verres obtenus sont polis à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries pour obtenir des lames à faces parallèles nécessaires à l'étude optique.



*Figure (II.1) : Exemple de profil thermique adopté pour l'élaboration des verres.*

### I.4. Nomenclatures

Une nouvelle notation a été utilisée pour la discussion des résultats. Ces notations sont regroupées dans le tableau (II.1) suivant :

*Tableau (II.1) : Nomenclature des verres élaborés.*

Référence des échantillons	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	ZnO (%)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Ag <sub>2</sub> O (%)
<b>PNZSm0</b>	42.5	42.5	15.0	-	-
<b>PNZSm0.5</b>	41.25	42.25	15.0	0.5	-
<b>PNZSm1</b>	42.0	42.0	15.0	1.0	-
<b>PNZSm1.2</b>	41.9	41.9	15.0	1.2	-
<b>PNZSm1.5</b>	41.75	41.75	15.0	1.5	-
<b>PNZSm1.7</b>	41.65	41.65	15.0	1.7	-
<b>PNZSmA0</b>	42.0	42.0	15.0	1.0	-
<b>PNZSmA1</b>	42.25	42.25	15.0	1.0	0.5
<b>PNZSmA2</b>	41.5	41.5	15.0	1.0	1.0
<b>PNZSmA3</b>	41.25	41.25	15.0	1.0	1.5
<b>PNZSmA4</b>	41	41	15.0	1.0	2.0

### II. Les techniques de caractérisation

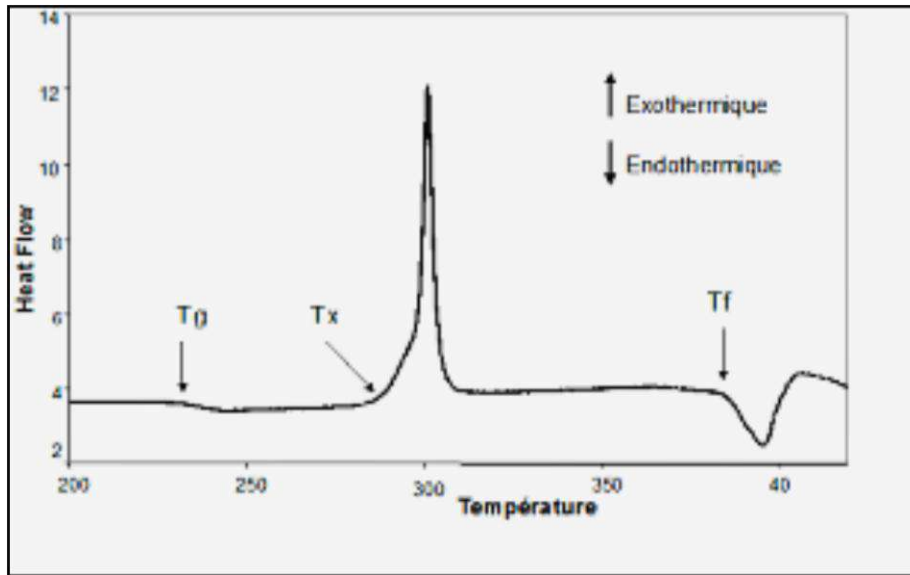
Cette partie est consacrée à la description des différentes techniques d'analyse employées dans cette étude pour déterminer les propriétés thermiques, structurales, vibrationnelles et optiques des verres élaborés.

- ❖ La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (Differential Scanning Calorimetry), pour les caractérisations thermiques.
- ❖ Diffraction des Rayons X (DRX), l'absorption infrarouge (FTIR) et la spectroscopie Raman, pour les caractérisations structurale et vibrationnelle.
- ❖ L'absorption optique, la photoluminescence continue (PL) et la photoluminescence résolue dans le temps (PLRT), pour les caractérisations optiques.

#### II.1. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est largement utilisée en milieu industriel comme un instrument de contrôle de la qualité en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères. Elle permet de suivre le comportement d'un matériau donné en fonction de la température, permettant de mettre en évidence des changements de phase, le passage de l'état solide à l'état liquide s'effectue à une température donnée appelée température de transition vitreuse  $T_g$ . La connaissance de cette température est importante car au-delà de celle-ci, le verre est mou.

L'analyse calorimétrique différentielle (D.S.C) d'un verre nous permet de déterminer les quatre températures caractéristiques du matériau. La figure (II.2) Présente une courbe D.S.C typique d'un verre avec  $T_g$  est la température de transition vitreuse, le début de cette transformation verre-cristal a lieu à une température donnée notée  $T_x$ . La cristallisation est un phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur. La température correspondant au maximum de l'exotherme enregistré sera notée  $T_p$ . Après la cristallisation vient la fusion. La température à laquelle s'opère cette transformation est notée  $T_f$ . 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 (II.2) : Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre.*

La stabilité d'un verre vis-à-vis de la dévitrification s'estime à partir des températures caractéristiques. Il existe plusieurs critères plus ou moins empiriques.

La différence  $\Delta T = T_x - T_g$ , entre les températures de début de cristallisation et de transition vitreuse : plus cet écart est grand plus le verre sera stable.

Le facteur H qui est la valeur pondérée de  $\Delta T$  par  $T_g$  exprimée en kelvin :

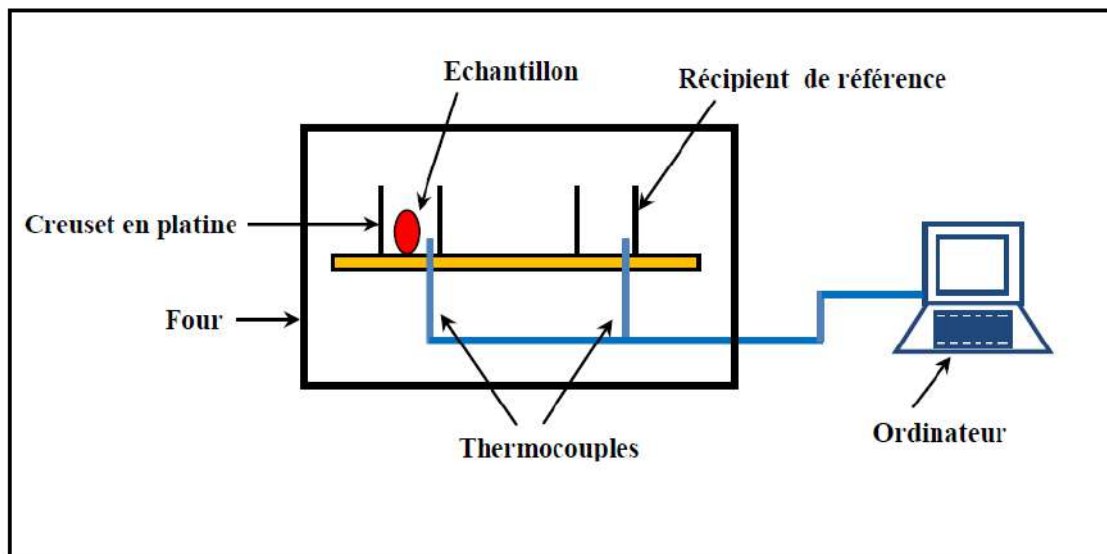
$$H = \frac{T_x - T_g}{T_g} \quad (\text{II.1})$$

Plus ce facteur sera élevé et plus le verre sera considéré stable vis-à-vis de la dévitrification.

La DSC permet de tracer l'histoire complète d'un échantillon sous influence de la température. En effet, l'échantillon et un corps inerte (référence) sont placés dans deux capsules identiques scellées et mises en contact avec des thermocouples dans la cellule de l'appareil comme montre à la figure(II.3). Les deux capsules sont chauffées selon un profil analogue avec une vitesse de montée en température régulière sous une atmosphère contrôlée.

Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur correspond respectivement à un phénomène exothermique ou endothermique. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Les données quantitatives de cette technique

peuvent être seulement obtenues si l'appareil est proprement calibré. Nous avons utilisé cette technique pour l'analyse thermique de nos échantillons vitreux.



*Figure (II.3): Schéma de principe de la calorimétrie à balayage différentiel.*

Une masse d'échantillon est de 30 milligrammes est introduite dans un creuset en platine.

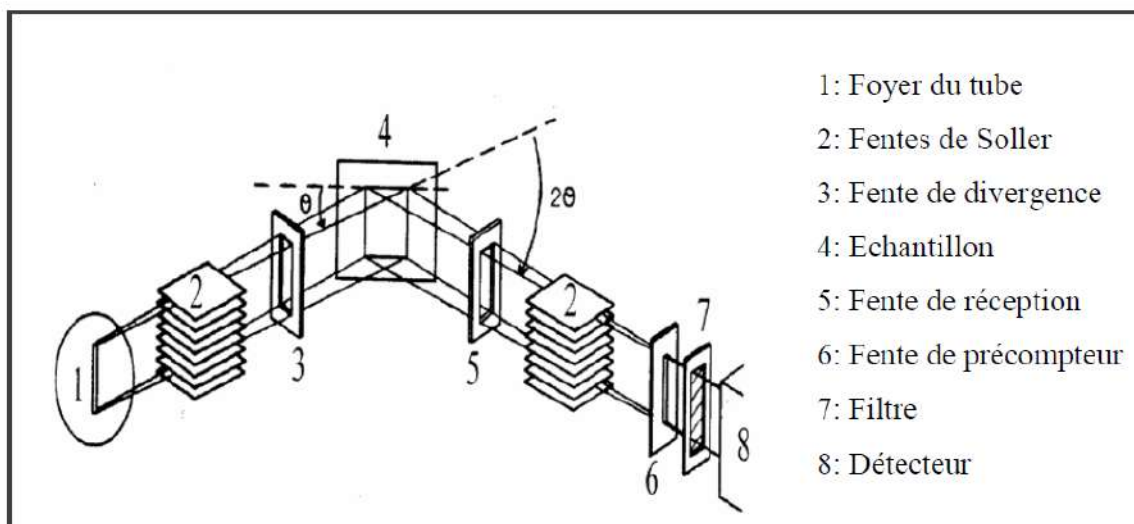
Les mesures ont été réalisées par le DSC 823° Mettler Toledo. Cet appareil fonctionne dans une plage de température variant de 100°C à 650°C avec une vitesse de chauffage entre 0.001 et 10°C/min.

### II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Après toute élaboration d'un nouveau matériau, la première caractérisation requise est sa caractérisation structurale car elle permet de l'identifier et de déterminer ses paramètres cristallographiques qui sont souvent essentiels pour expliquer plusieurs propriétés physiques du matériau. Cette information peut être déduite des spectres de diffraction des rayons X réalisés à l'aide d'un diffractomètre. La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

Le matériau est bombardé par un faisceau des rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (15 mg) sur une lame de verre qui

tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter: ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet  $2\theta$  ( Figure (II.4)) [16].



*Figure (II.4) : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X.*

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés dans notre travail est effectuée à l'aide d'un diffractomètre comportant un goniomètre à compteur (Philips X'Pert) à source de cuivre correspondant à la raie d'émission  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ . L'angle  $2\theta$  variant entre  $10$  et  $70^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$ . La tension accélératrice a été fixée à  $40 \text{ KV}$  et le courant à  $100 \text{ mA}$ . Les diffractogrammes obtenus ont été traités par un logiciel X'pert High score Plus.

### II.3. Spectroscopie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (où FTIR: Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'intérêt de la spectrométrie Infra Rouge réside dans le fait que chaque spectre est une empreinte caractéristique des fonctions chimiques contenues dans chaque composé.

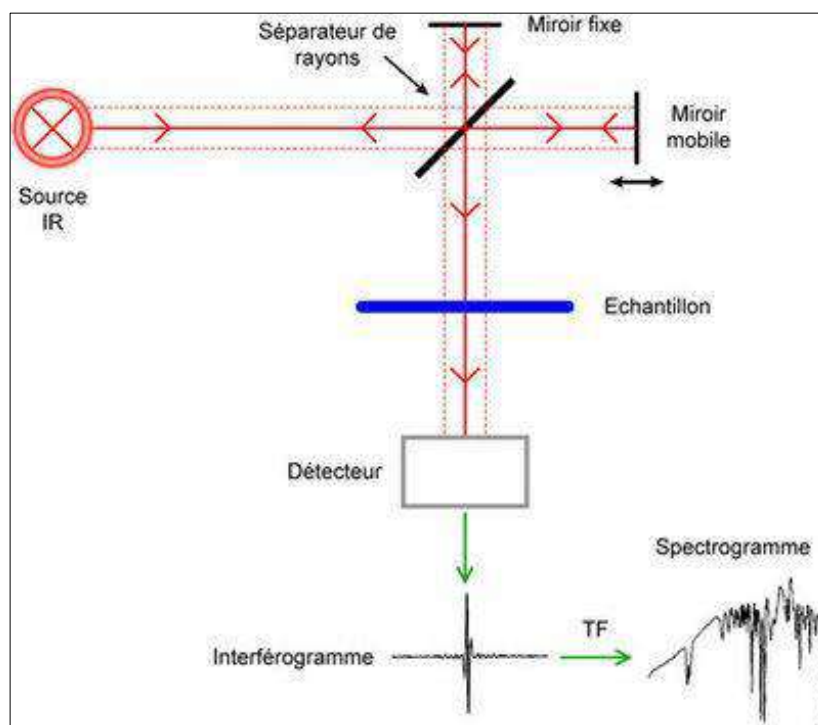
Dans le cas de matériaux vitreux, l'interprétation des spectres infrarouge s'appuie sur l'attribution des spectres de phases cristallines voisines à condition que les unités structurales, existant dans le cristal, soient de même type que celles présentes dans les verres. Dans ce cas, les spectres des verres sont généralement similaires mais avec un élargissement des bandes.



## Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'ondes d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer FTIR 2000, fonctionnant dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont pastillés à l'aide d'une mini presse dans du bromure de potassium KBr de pureté spectroscopique à raison de 4 mg de produit pour 160 mg de KBr. Cet appareil consiste en un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs subit une translation à vitesse constante. Le déplacement du miroir mobile conduit à l'obtention d'un interférogramme dont la transformée de Fourier donne la répartition spectrale de la source lumineuse (Figure (II.5)).



**Figure (II.5) :** Schéma du dispositif de spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

### II.4. Spectroscopie Raman

#### II.4. 1.Principe de la spectroscopie Raman

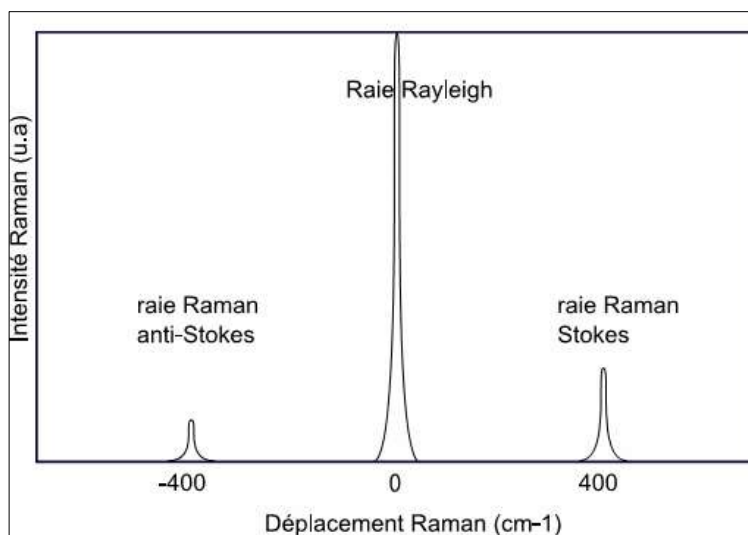
La spectroscopie de Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. En effet, elle fait intervenir les modifications de la polarisation électronique induite par les entités moléculaires qui, sous l'effet d'une irradiation, provoquent une émission présentant un caractère vibrationnel. Le spectre Raman est utilisé pour l'analyse chimique des matériaux [17].

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu_0$  loin des fréquences de résonance optique, une partie de ce faisceau est transmise, une autre est réfléchi, et une infime partie est diffusée dans toutes les directions.

L'analyse spectrale de ce rayonnement diffusé donne deux types d'ondes :

- une onde diffusée élastiquement, c'est-à-dire à la même fréquence  $\nu_0$  que l'onde incidente. Cette diffusion appelée diffusion Rayleigh est de très loin la plus probable.
- des ondes diffusées inélastiquement qui sont :
  - l'onde Stokes, de fréquence  $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ . Ce décalage résulte du transfert d'énergie du photon incident vers la molécule.
  - l'onde anti-Stokes, de fréquence  $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ . Ce décalage résulte du transfert d'énergie inverse du précédent.

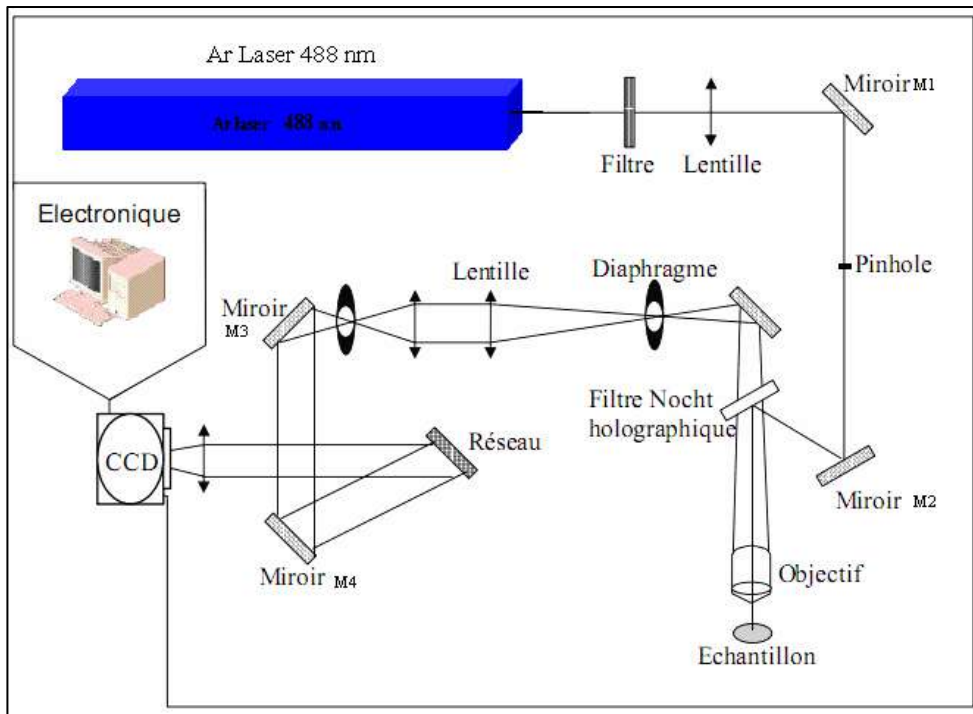
Ces différents processus sont schématisés sur Figure (II.6). Le spectre des changements de fréquences est donc caractéristique de l'échantillon, mais pas de la source utilisée. En conséquence, les déplacements Raman sont reliés aux propriétés moléculaires du composé étudié et correspondent aux fréquences de vibrations de la molécule. L'utilisation de la distribution de Boltzmann permet de rendre compte correctement du rapport d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes : les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.



*Figure (II.6) : Spectre Raman pour un composé présentant un seul mode de vibration.*

### II.4. 2. Dispositif expérimental:

Le spectromètre utilisé dans notre travail est micro-Raman LabRAM HR (Horiba). Les spectres Raman ont été collectés entre 200  $\text{cm}^{-1}$  et 2000  $\text{cm}^{-1}$  à température ambiante. Le faisceau laser peut être focalisé sur un diamètre de 1  $\mu\text{m}$  sur l'échantillon à l'aide d'un objectif ( $\times 50$  du microscope), la figure II.7 décrit le schéma d'un spectromètre Raman. L'excitation se fait à l'aide d'un Laser continu à 632 nm ( $P_{\text{moy}} = 17 \text{ mW}$ ) est utilisée. Les échantillons étaient placés sous forme de lames présentant deux faces polies de qualité optique. Le faisceau lumineux créé par une source Laser excite via un microscope (ou une lentille) l'échantillon. Ce dernier réémet la lumière avec une différence entre les vecteurs d'onde incidente et diffusée. Le faisceau diffusé va alors pénétrer dans le spectromètre constitué d'un ensemble de réseaux qui vont permettre l'analyse de la lumière. À l'intérieur du spectromètre, la lumière collectée va traverser un monochromateur (constitué d'un premier miroir sphérique qui défocalise le faisceau) ou trois selon la configuration choisie. Après, la lumière est diffractée sur un second miroir sphérique qui la refocalise vers une fente permettant de sélectionner précisément la bande spectrale que l'on souhaite. On peut ainsi se limiter à une bande spectrale excluant la diffusion Rayleigh (98% du signal diffusé). Le premier étage du spectromètre est constitué par deux de ces monochromateurs placés en série, leurs réseaux sont de 1800 traits par mm. Le second étage est constitué d'un troisième monochromateur qui comporte deux réseaux au choix : un de 1800 traits par mm et un de 600. Enfin, au troisième étage du spectromètre, se trouve une caméra CCD, reliée à un ordinateur refroidi par effet Peltier, permettant de couvrir une large bande spectrale atteignant 1300  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figure (II.7) : Dispositif expérimental de la spectroscopie Raman LabRAM HR (Horiba).*

### II.5. Spectroscopie d'absorption UV-Visible –NIR :

L'absorption est une méthode spectroscopique qui permet de mettre en évidence les transitions d'absorption intrinsèques et extrinsèques (liées aux impuretés dans le matériau) dans le domaine de transparence des verres. Elle consiste à mesurer les variations du coefficient d'absorption d'un matériau en fonction de l'énergie d'excitation optique.

Les spectres d'absorption obtenus permettent de situer les principales bandes d'absorption dans lesquelles s'effectueront les transitions électroniques.

Ils sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau. Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR Cet appareil, piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab (Perkin-Elmer), permet l'obtention des spectres de l'absorption entre 200 nm (ultraviolet) et 2000 nm (proche IR). L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres. Les photons émis par la source traversent un monochromateur dont la largeur de la fente de sortie est contrôlée automatiquement pour envoyer sur l'échantillon et la référence un nombre constant de photons. Grâce à ce système à double faisceau, on peut comparer pour chaque longueur d'onde le nombre de photons absorbés au nombre de photons incidents. On mesure donc la densité optique où l'absorbance définie par :

$$DO = A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (II.2)$$

Avec

$I_0$  : intensité du faisceau de référence.

$I$  : intensité transmise par l'échantillon.

Selon la loi de Beer-Lambert, la variation de l'intensité d'un rayonnement électromagnétique traversant un milieu transparent (un verre), donnée par la relation suivante :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (\text{II.3})$$

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

En combinant les deux équations précédentes (II.2) et (II.3), on obtient :

$$\alpha(\lambda) = \frac{DO \cdot \ln 10}{d} \quad (\text{II.4})$$

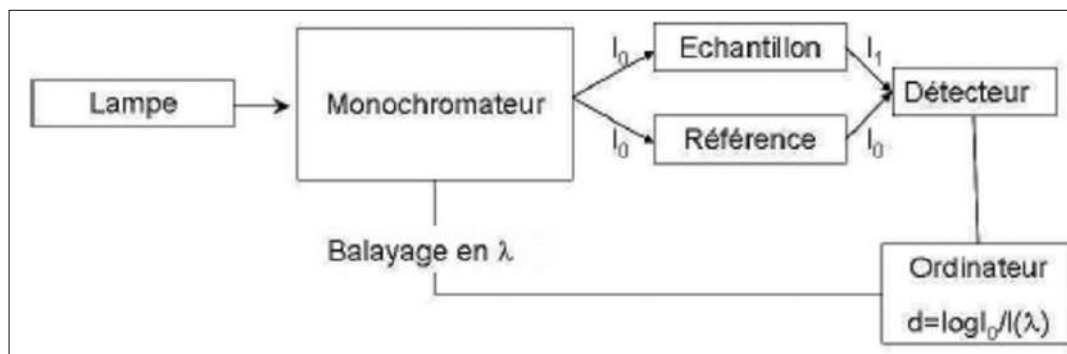


Figure (II.8) : Spectromètre Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR.

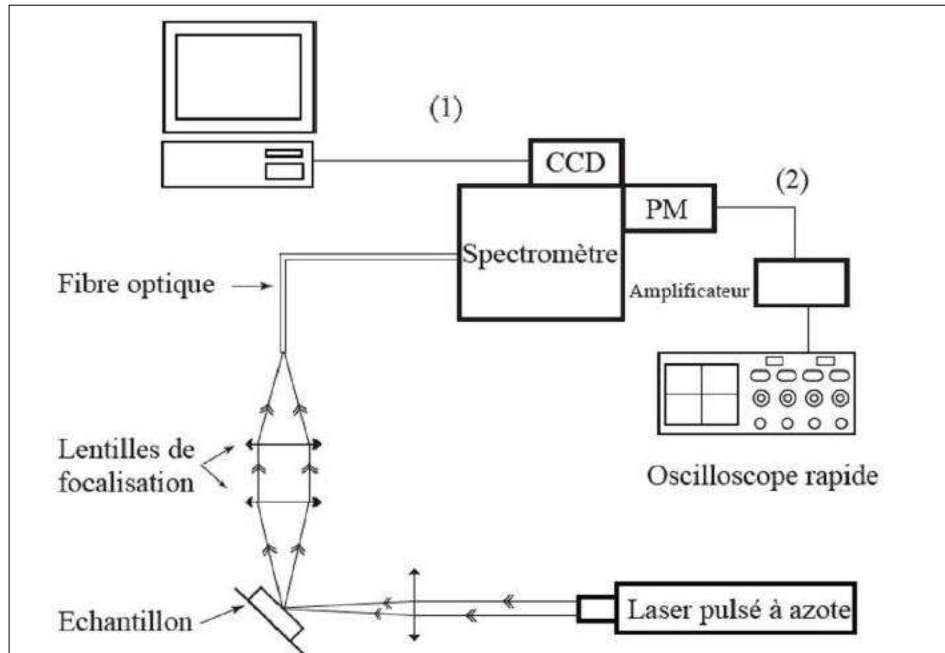
### II.6. Mesure de photoluminescence et de déclin de fluorescence

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

Le dispositif expérimental utilisé pour les manipulations de photoluminescence montre dans la Figure (II.9). Avec la longueur d'onde d'excitation 707 nm, la source d'excitation utilisée est un laser à azote (N) pulsé avec une durée de pulse de 1 ns. La lumière diffusée par l'échantillon est guidée à travers une fibre optique vers le spectromètre où elle sera dispersée

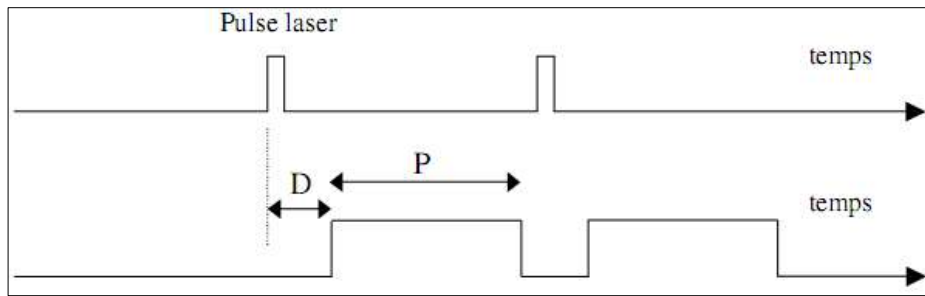
## Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

et envoyée sur une caméra CCD reliée directement à un ordinateur pour visualiser le signal de photoluminescence (1), ou bien sur un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R928 relié à un oscilloscope rapide Nicolet 300 avec une constante de temps de l'ordre de 20 ns pour l'étude des déclins (2). Dans les deux montages expérimentaux, on a veillé à avoir des conditions d'illumination et de collection reproductibles pour tous les échantillons et ce afin de pouvoir comparer les intensités des différents signaux. Durant toute cette étude les spectres d'émission de la R6G en solution seront pris comme référence.



**Figure (II.9) :** Dispositif expérimental de la manipulation de photoluminescence (1) et de photoluminescence résolue en temps (2) à 707 nm.

Le principe des mesures de temps de vie est le suivant : les ions sont excités à l'aide d'un laser à impulsion, la décroissance temporelle de l'intensité lumineuse est enregistrée pour une transition donnée. La durée de l'impulsion doit être plus petite que toute autre relaxation du système et la période des impulsions doit être égale à 7 fois la durée de vie du niveau excité. Il faut aussi que l'énergie de l'excitation soit la plus faible possible pour éviter les processus non linéaires. Les deux paramètres qu'il faut alors ajuster judicieusement sont le délai et la porte. Le délai (D) correspond à l'intervalle de temps qui s'écoule entre l'impulsion laser et l'enregistrement tandis que la largeur de porte (P) traduit la durée pendant laquelle l'enregistrement est effectué (Figure II.10)



*Figure (II.10) : Principe de la détection résolue en temps (largeur du pulse laser = 10 ns)*

*D=délai, P= largeur de porte.*

### Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté dans un premier temps les matériaux utilisés et les méthodes d'élaboration des verres de phosphate. Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans ce travail ont été présentées dans un deuxième temps.

### Références

- [1] . L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002).
- [2]. Obaton A. F, « Nouveaux verres de phosphate codopés  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  pour laser à sécurité oculaire », Thèse, Université de La Rochelle, France, 1998.
- [3]. Campbell J. H., Suratwala T. I, « Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peakpower lasers », *J. Non Cryst. Solids*, 263 - 264 (2000) 318.
- [4]. Brow R. K, Tailland D. R, « Structural design of sealing glasses », *J. Non Cryst. Solids*, 222 (1997) 396.
- [5]. Kasuga T, Ota Y, Nogami M, Y. Abe, « High strength calcium phosphate glass composites containing  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  fibers », *Phosphorus Research Bull*, 6 (1996) 75.
- [6]. Videau Jean-Jacques, thèse de doctorat en chimie, Université Bordeaux I (2009).
- [7]. Bérangère Raguene, thèse de doctorat en chimie, Université Montpellier II (2011).
- [8]. Abdelouaheb El Hadrami, thèse de doctorat en physico-chimie, Université Cadi Ayyad Marrakech (2003).
- [9]. I.SOLTANI, Thèse doctorat en chimie, Université de Tunis El manar, (2016).
- [10]. H. Torantani, T. Isumitani et H. Kuroda, *J. Non- cryst.Solids* 52 (1982)303.
- [11]. M. Nakazawa, Y. Kimura, et K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* 54(1989)295.
- [12]. S. Tanabi, S.Yoshii, K.Hirao et N.Soga, *Phys. Rev. B* 45(1992)4620.
- [13]. D.C.Yeh, W.A.Sibley, I.Shneider, R.S.Afzal et I.Aggarawal, *J.Appl.Phys* 69(1991)1648.
- [14]. A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes, T. Cardinal, and L. Canioni, Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium. *Advanced Materials*, 22(46) :5282\_5286, 2010.
- [15]. C. Maurel, T. Cardinal, M. Bellec, L. Canioni, B. Bousquet, M. Treguer, J.J. Videau, J. Choi, and M. Richardson. Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations. *Journal of Luminescence*, 129(12) :1514\_1518, 2009.
- [16]. John A. Dean, *The Analytical Chemistry Handbook*, McGraw Hill, New York, 1995, pp. 15.1–15.5.
- [17]. M. CAZAYOUS, thèse de doctorat et Université Paul Sabatier, Toulouse (sciences), 2002.



# Chapitre III

Résultats des propriétés  
thermique, structurale et  
optique des verres de  
phosphates dopés aux ions  
 $\text{Sm}^{3+}$  et nanoparticules  
métalliques Ag

**Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup> et nanoparticules métalliques Ag**

**Introduction**

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés thermiques, structurales et optiques des verres de phosphate élaborés qui ont pu être mesurées. Les propriétés structurales des deux matrices sont étudiées. Le verre est un solide non-cristallin, ne présente pas d'ordre à longue distance. Mais, il possède un ordre à courte et moyenne distance. Ceci rend donc l'analyse complexe. Pour cette raison, plusieurs techniques d'investigation ont été utilisées afin de recouper tous les résultats obtenus. Dans le cadre de cette étude en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour des analyses thermiques Il apparaît que ces verres sont très stables thermiquement, les spectroscopies infrarouge et Raman pour des informations moléculaires, la diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour la caractérisation de l'environnement local des ions ciblés et L'absorption optique dans la région UV-Visible permet de déterminer le gap optique des verres étudiés.

**I. Propriétés thermiques**

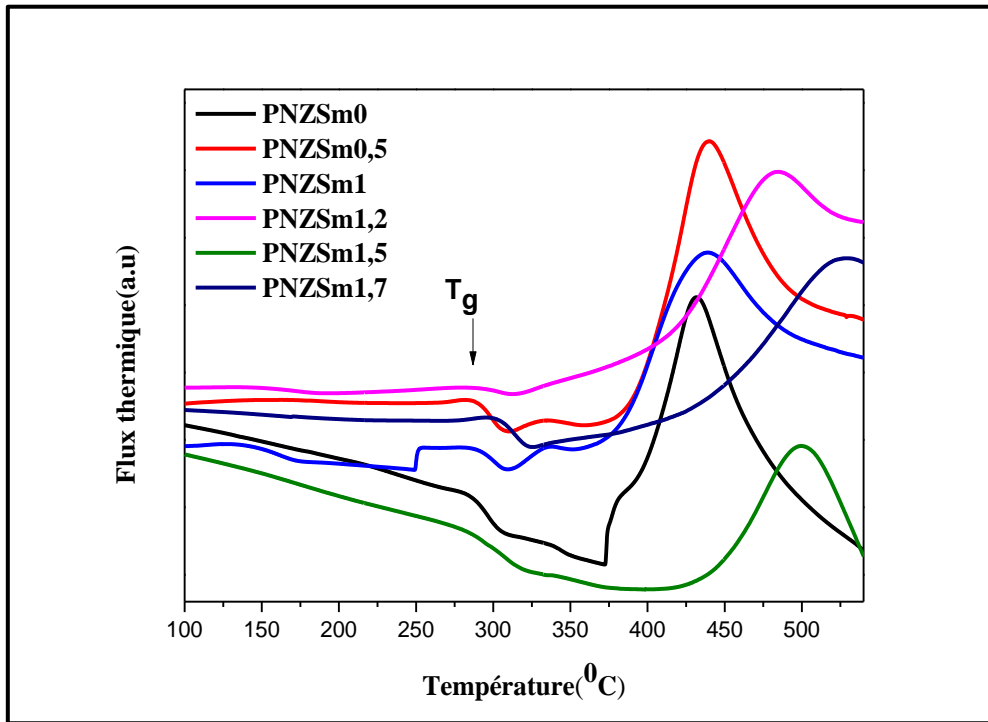
L'analyse thermique est une technique qui permet d'avoir des renseignements sur le comportement d'un matériau en fonction de la température. Elle met en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent sur ce matériau par augmentation de la température et permet de déterminer la valeur de ces températures de changement d'état. En effet, les transformations subies par le matériau s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. Autrement dit que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement. Les caractéristiques thermiques des verres élaborés sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage DSC (Differential Scanning Calorimetry). La stabilité thermique des verres est déterminée à l'aide du critère qui consiste à mesurer l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de début de cristallisation :  $\Delta T = T_x - T_g$ . Plus l'écart entre  $T_g$  et  $T_x$  est grand, plus le verre est thermiquement stable, [1,2].

**I.1. Analyse thermique des verres de phosphate dopé Sm<sup>3+</sup>**

Les caractéristiques thermiques des verres élaborés sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudres (~ 30 mg) avec une vitesse de chauffage de 10°C/ min jusqu'à la température

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

600°C. La Figure (III.1) présente les courbes DSC obtenues pour les verres de phosphate à différentes concentrations de  $\text{Sm}^{3+}$ .



**Figure (III.1) :** Courbes DSC des verres dopés  $\text{Sm}^{3+}$  pour tous les échantillons.

Les résultats des paramètres thermiques ( $T_g$ ,  $T_x$  et  $\Delta T$ ) sont regroupés dans le Tableau (III.1).

**Tableau (III.1) :** Paramètres thermiques des verres dopés  $\text{Sm}^{3+}$ .

verres	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	H
PNZSm0.5	289	394	105	0.36
PNZSm1	284	391	107	0.37
PNZSm1.2	286	417	131	0.45
PNZSm1.5	285	425	140	0.49
PNZSm1.7	298	445	147	0.49

La différence  $\Delta T$  a été utilisée comme une estimation approximative de la stabilité du verre, puisque l'élaboration de la fibre est un processus de réchauffement et toute cristallisation au cours de ce processus sert à augmenter la perte de diffusion de la fibre et donc à dégrader les propriétés optiques [3].

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

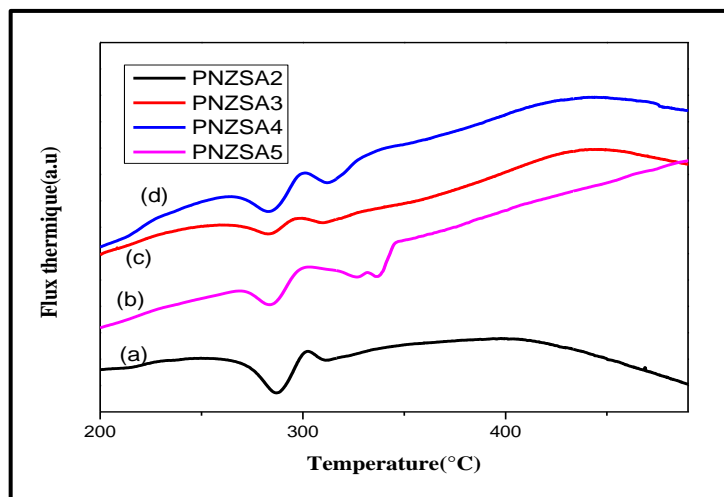
Le tableau (III.1) montre une variation notable de l'écart  $\Delta T$ , caractéristique de la stabilité thermique, avec le taux croissant en  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Pour les cinq verres étudiés, le facteur de la stabilité thermique augmente de  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à  $147^\circ\text{C}$ . Ceci est confirmé par le coefficient H.

Selon la littérature [4-6], si la valeur de  $\Delta T$  est supérieure à  $100^\circ\text{C}$ , on peut considérer que les verres sont thermiquement stables face à la cristallisation. Par conséquent, les verres de phosphate PNZSm0.5 à PNZSm1.7 présentent une forte stabilité thermique puisque l'écart  $\Delta T$  est largement supérieur à  $100^\circ\text{C}$ . Ainsi, les verres élaborés sont stables contre la dévitrification.

D'après ces valeurs, il devient possible d'envisager une mise en forme des verres (fibrage, moulage). Pour toutes les concentrations en  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  étudiées dans ce travail, le facteur de la stabilité thermique est supérieur à  $100^\circ\text{C}$  (Tableau (III.1)), on peut conclure que la température de transition vitreuse augmente avec l'augmentation de la teneur de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et améliore sensiblement la stabilité thermique ce qui suggère que ces verres sont convenables pour une application potentielle dans la fabrication des fibres optiques.

### I.2. Analyse thermique des verres de phosphate codopés $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$ NPs

Les courbes DSC obtenues pour les verres de phosphates codopés sont représentées dans la figure (III.1). L'ensemble des résultats pour les différents verres sont regroupés dans le tableau (III.2).



*Figure (III.2) : Courbes DSC des verres de phosphates codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs pour tous les échantillons.*

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

Tableau (III.2) : Paramètres thermiques des verres de phosphates codopés  $\text{Sm}^{3+}$  / Ag NPs.

verres	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	H
PNZSmAg0.0%	284	391	107	0.37
PNZSmAg0.5%	260	402	142	0.54
PNZSmAg1%	252	397	145	0.57
PNZSmAg1.5%	256	444	188	0.73
PNZSmAg2%	262	447	185	0.70

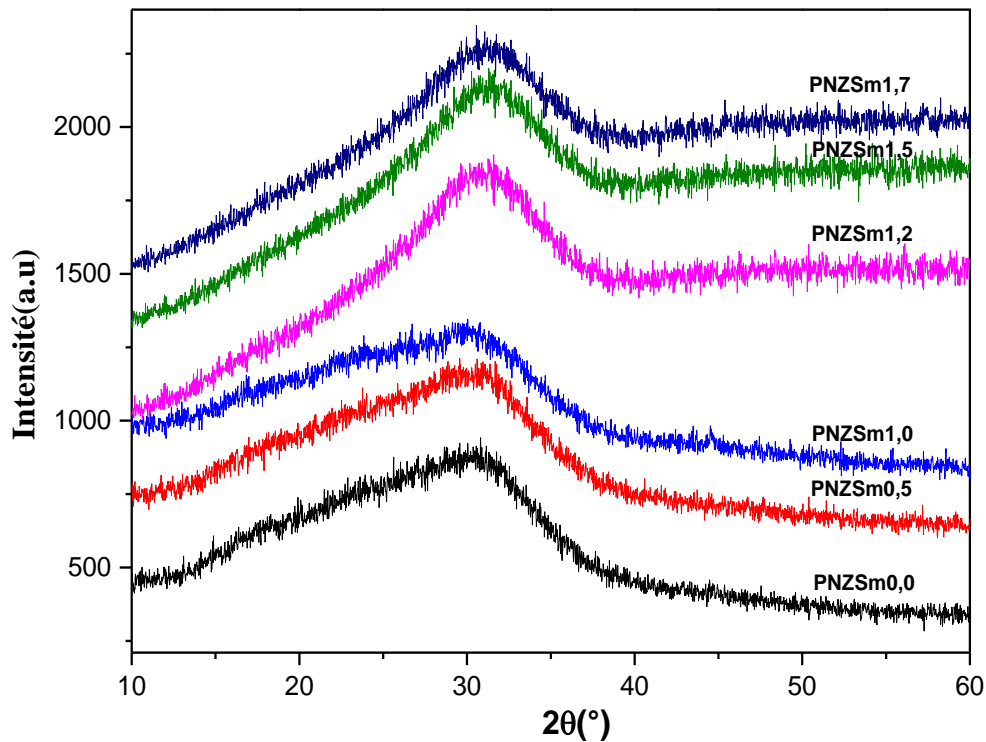
D'après les résultats présentés dans le tableau (III.2), on peut conclure que le codopage conduit à une augmentation de  $\Delta T$  montrant le rôle des nanoparticules d'argent à la stabilisation thermique d'un verre face à la cristallisation. L'augmentation de la concentration en ions argent, qui joue le rôle de modificateur, a pour effet de diminuer la fraction de liaisons chimiques de type ionique et d'augmenter le taux de liaisons covalentes, donc la rigidité du réseau augmente. La diminution de  $\Delta T$  avec l'accroissement de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pour l'échantillon (PNZSmAg2%), semble indiquer une déstabilisation progressive de ces verres par rapport à la cristallisation.

## II. Propriétés structurales:

### II.1. Caractérisations par diffraction des rayons X

Une première série d'échantillons comportant les verres de phosphate dopés  $\text{Sm}^{3+}$  ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX).

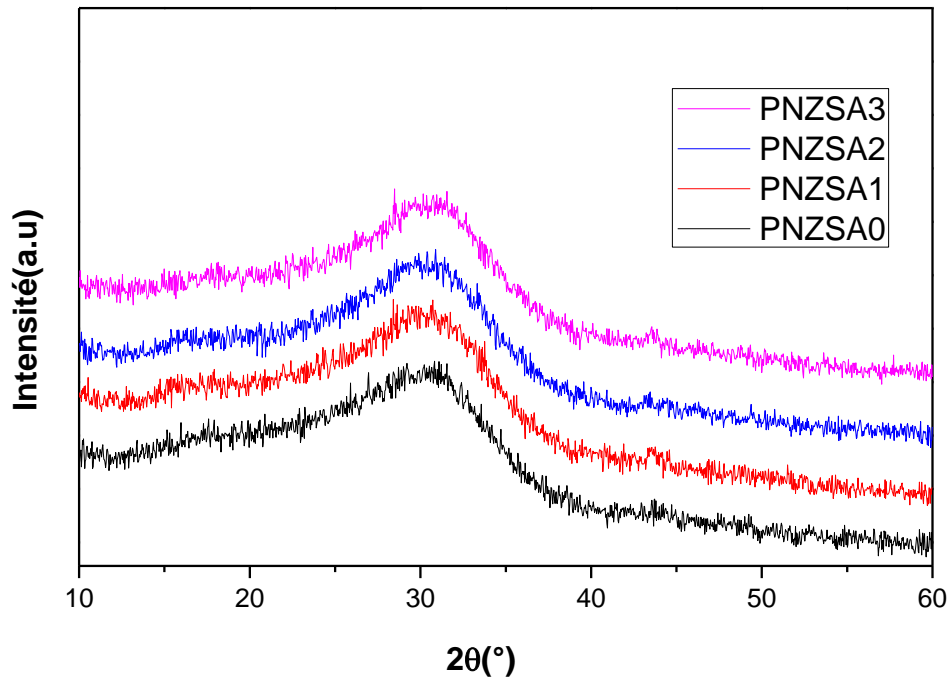
La figure (III.3) schématise les diagrammes de diffraction des rayons X relatifs des verres PNZSm0, PNZSm0.5, PNZSm1, PNZSm1.2, PNZSm1.5 et PNZSm1.7.



*Figure (III.3):* Diffractogrammes des rayons X des verres PNZSm0 à PNZSm1.7.

Les diffractogrammes DRX présentent de larges bandes situées aux faibles angles. Aucun pic fin de diffraction n'est observé sur les spectres enregistrés à partir des verres préparés, c'est la caractéristique des matériaux amorphes [7]. En effet, le caractère amorphe des échantillons de verre synthétisés est confirmé.

Une deuxième série d'analyse a porté sur les verres de phosphates codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs. Le caractère amorphe du verre de PNZSmAg est confirmé par le diffractogramme correspondant dans la Figure (III.4). Les spectres de diffraction des rayons X de ces larges bandes situées entre 25 et 35 ° C, aucun pic de diffraction précis n'est observé sur les spectres enregistrés pour les échantillons préparés, c'est la caractéristique de la nature amorphe.



*Figure (III.4) : Diffractogrammes des rayons X des verres codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{AgNPs}$ .*

## **II.2. Spectroscopie Vibratoire**

L'absence d'ordre à longue distance rend l'analyse structurale des matériaux vitreux relativement complexe et ne permet pas l'utilisation de techniques de détermination structurale telle la diffraction des rayons X.

La spectroscopie vibrationnelle permet une approche de l'ordre à moyenne distance prenant en compte les atomes situés à des distances de l'ordre de 5 à 10Å. Comme dans les cristaux, les molécules ou les entités constituant le verre sont en interaction et par conséquent ne vibrent pas indépendamment les unes des autres. Ainsi la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman sont des outils sensibles et parfaitement adaptés pour obtenir des informations structurales complémentaires sur les matériaux vitreux.

### **II.2. 1. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations moléculaires précises sur l'organisation structurale des matériaux. Dans le cas de matériaux vitreux, l'interprétation des spectres infrarouge s'appuie sur l'attribution des spectres de phases cristallines voisines à condition que les unités structurales, existant dans le cristal, soient de même type que celles présentes dans les verres. Dans ce cas, les spectres des verres sont généralement similaires mais avec un élargissement des bandes.

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

Les spectres infrarouges des différents échantillons sont représentés sur les figures (III.5) et figure (III.6). Ils sont enregistrés dans l'intervalle de fréquence qui s'étend de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Le tableau (III.3) comporte les fréquences d'absorption enregistrées en  $\text{cm}^{-1}$  et les attributions des bandes d'absorption pour chaque échantillon. En spectroscopie IR, les bandes d'absorption du réseau de phosphates apparaissent dans l'intervalle  $400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ , résultent des modes de vibration, associées aux groupements fonctionnels  $[\text{PO}_2]^-$  et  $[\text{P-O-P}]$  [8,9].

L'interprétation des spectres est empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie. Ces spectres sont identiques et semblables à ceux obtenus à partir d'autres verres de phosphates.

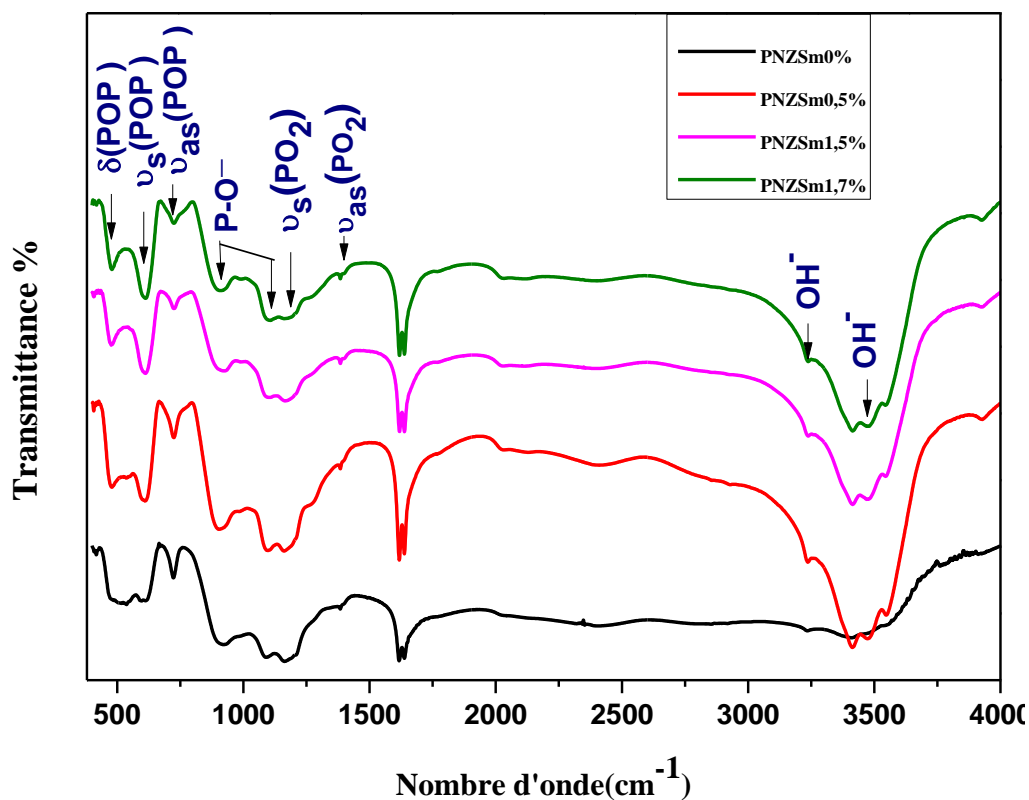


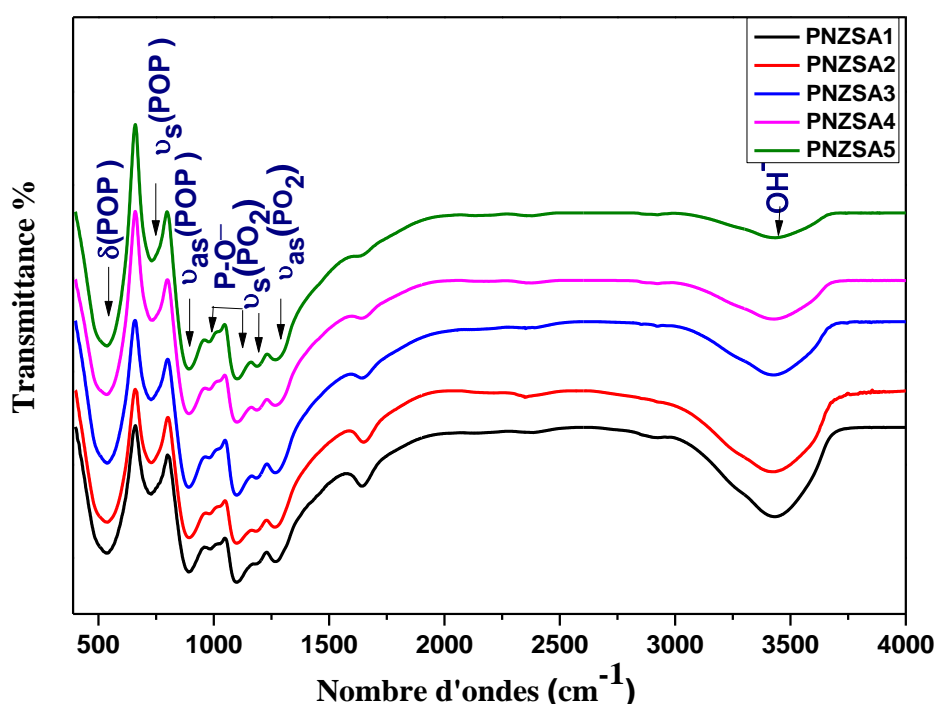
Figure (III.5) : Spectres d'absorption infrarouge des verres dopés  $\text{Sm}^{3+}$



## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

*Tableau (III.3) : Les fréquences des bandes d'absorption et attribution des modes de vibrations dans le domaine 400 à 1400  $\text{cm}^{-1}$  des verres synthétisés dopés  $\text{Sm}^{3+}$ .*

	$\delta(\text{POP})$	$\nu_s(\text{P-O-P})$	$\nu_{as}(\text{P-O-P})$	P-O-	$\nu_s(\text{PO}_2)$	$\nu_{as}(\text{PO}_2)$
PNZSm0.0%	502	605	720	919-1091	1174	1387
PNZSm0.5%	483	605	720	906-1104	1168	1387
PNZSm1.0%	496	602	720	918-1091	1162	1387
PNZSm1.5%	476	605	726	912-1097	1174	1387
PNZSm1.7%	470	605	726	906-1111	1180	1392



*Figure (III.6) : Spectres d'absorption infrarouge des verres codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{AgNPs}$ .*

*Tableau (III.4) : Les fréquences des bandes d'absorption et Attribution des modes de vibrations dans le domaine 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  des verres synthétisés codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{AgNPs}$ .*

Codes de verre	$\delta(\text{POP})$	$\nu_s(\text{P-O-P})$	$\nu_{as}(\text{P-O-P})$	P-O-	$\nu_s(\text{PO}_2)$	$\nu_{as}(\text{PO}_2)$	O-H
PNZSA1	532	729	894	980-1099	1185	1272	3437
PNZSA2	531	729	894	978-1099	1185	1272	3437
PNZSA3	532	729	894	982-1099	1185	1272	3437
PNZSA4	532	731	894	982-1099	1185	1272	3437
PNZSA5	532	731	889	982-1099	1185	1272	3437

## **Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag**

---

Basé sur des données de la littérature similaires à celles rapportées pour d'autres verres au phosphate [10-12]. Dans la région des basses fréquences, nous enregistrons la vibration de déformation de  $\delta$  (POP) est associée à la bande à environ 470 à 532  $\text{cm}^{-1}$  de groupes  $\text{PO}_4^{3-}$  [8,13].

La bande autour de 605 à 726  $\text{cm}^{-1}$  et 729 à 894  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux modes d'étirement symétrique et asymétrique de P–O–P des liaisons  $(\text{P–O–P})_{\text{as}}$  et  $(\text{P–O–P})_{\text{s}}$ , respectivement [14,15]. La bande d'absorption située entre 906 à 1111  $\text{cm}^{-1}$  et 980 à 1099  $\text{cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration symétrique de  $(\text{PO}_4)^{3-}$   $\text{PO}_4^{3-}$ , dans les sites tétraédriques  $Q^0$  [16,17].

Les bandes situées vers 1162 à 1270  $\text{cm}^{-1}$  et 1185 à 1272  $\text{cm}^{-1}$  sont associées respectivement aux modes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement  $(\text{PO}_2)$ , dans les sites tétraédriques  $Q_2$  [18,19]. Nous avons observé deux bandes d'absorption infrarouge centrées à environ 3235 et 3420  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement sur l'ensemble des spectres infrarouge obtenu pour nos échantillons élaborés. Dans les verres, la vibration d'élongation fondamentale des groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  se situe entre 3437 à 3474  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent aux vibrations des groupements hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) dans les matériaux vitreux [8]. La présence des groupements  $\text{OH}^-$  dans notre matrice se présente comme impuretés qui sont liés à la présence de l'eau qui est due à l'humidité au moment de l'élaboration.

### **II.2. 2. Spectroscopie Raman**

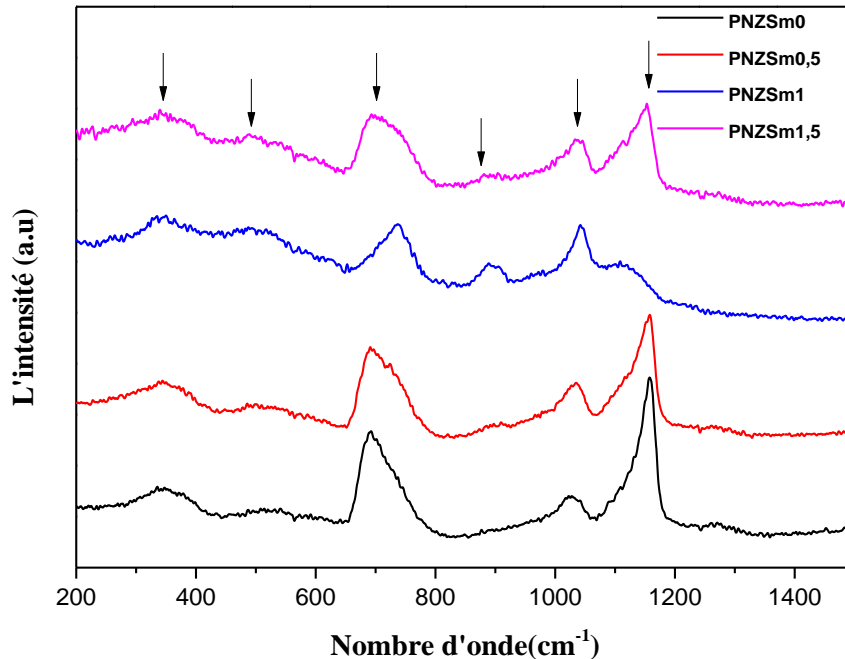
La spectroscopie de diffusion Raman est une méthode d'analyse très attractive et non destructive d'analyse chimique. Elle est complémentaire dans certains cas de l'étude par FTIR. Cette technique nous permet aussi d'identifier les unités structurales se trouvant dans la matrice vitreuse. Etant donné le désordre régnant dans les matériaux amorphes, les règles de sélections classiques ne peuvent plus s'appliquer [20,21]. Les spectres Raman des verres présentent des bandes larges caractéristiques des modes internes des motifs. L'élargissement des bandes est dû au fait que chaque mode de vibration ne correspond plus à une seule fréquence mais plutôt à une distribution de fréquence à cause de l'absence d'ordre à longue distance. Cependant, la spectroscopie de vibration peut fournir des renseignements sur la structure des systèmes désordonnés.

La spectroscopie Raman a été utilisée dans ce travail pour l'analyse structurale des verres de phosphates dopés  $\text{Sm}^{3+}$  et codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{AgNPs}$ .

# Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

## II.2. 2. 1. Spectroscopie Raman des verres de phosphates dopés $\text{Sm}^{3+}$

La figure (III.7) montre les spectres Raman des verres de phosphates dopés  $\text{Sm}^{3+}$  ( $\text{Sm}^{3+} = 0/0.5/1/1.5/1.7$  mol.%) à l'ambiante sous l'excitation 488 nm d'un laser à Argon. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de fréquences 200 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure (III.7) :** Spectres de diffusion Raman des verres synthétisés dopés  $\text{Sm}^{3+}$ .

L'interprétation du spectre Raman a été effectuée en fonction de l'hypothèse que la structure de verre est constituée de liaisons P–O existant dans  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Les spectres Raman présentent six bandes de fréquences distinctes qui correspondent principalement aux vibrations phosphoriques et peuvent parfois être associées à la présence du zinc en tant qu'oxyde intermédiaire.

Les spectres Raman sont composés de deux bandes intenses autour de 704  $\text{cm}^{-1}$  et 1156  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que de bandes moins intenses vers 347  $\text{cm}^{-1}$ , 491  $\text{cm}^{-1}$ , 892, 1041  $\text{cm}^{-1}$ .

D'après Brow et al la bande située à 347  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux modes de torsion des polyèdres phosphate en présence du zinc en tant que modificateur notés ( $\delta_m(\text{P-O-Zn})$ ) [22].

-La bande autour de 491  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à des modes de torsion similaires avec cette fois le zinc en tant que formateur de réseau, notés ( $\delta_f(\text{P-O-Zn})$ ).

-La bande principale à 704  $\text{cm}^{-1}$  est associée aux vibrations symétriques des oxygènes pontants P-O-P, notée ( $\nu_s(\text{P-O-P})$ ,  $Q_2$ ), présente dans les chaînes longues des metaphosphates.

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

Les vibrations à  $1036\text{ cm}^{-1}$  et  $1156\text{ cm}^{-1}$  sont corrélées aux vibrations symétriques et asymétriques d'entités  $\text{PO}_2$  (oxygènes non pontants de milieu de chaîne), elles sont notées respectivement ( $\nu_s(\text{PO}_2)$ ,  $Q_2$ ) et ( $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ ,  $Q_2$ ) [23-27].

La bande observée à  $892\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à un mode de vibration symétrique des liaisons PO de groupements orthophosphates  $\text{PO}_4$  isolés, noté ( $\nu_s(\text{PO}_4)$ ,  $Q_0$ ) [28]. La bande à  $1156\text{ cm}^{-1}$  est liée à la double liaison phosphore oxygène. Comme indiqué par la littérature, le mode d'élongation de la liaison P=O peut être observé à  $1390\text{ cm}^{-1}$  en unités  $Q_3$  [29]. Cependant, les unités  $Q_3$  sont introuvables dans ces verres. Ainsi, la présence de la bande mentionnée, déplacée à  $1156\text{ cm}^{-1}$ , peut être expliquée par une diminution de la moyenne des caractères de la liaison P=O de groupements  $\text{PO}_4$  causées par dépolymérisation du réseau phosphate [30,31].

### II-2. 2. 2. Spectroscopie Raman des verres de phosphates codopés $\text{Sm}^{3+}/\text{AgNPs}$

Les spectres des verres dopés  $\text{Sm}^{3+}$  contenant différentes concentrations d'argent ont tous la même allure (figure (III.8)).

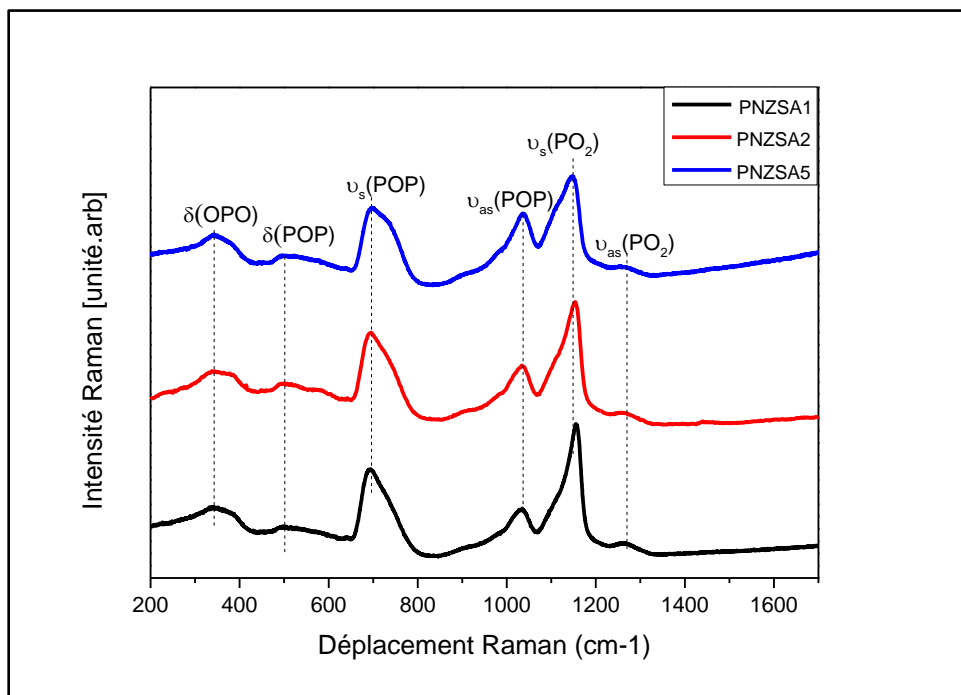


Figure (III.0 8) : Spectres Raman des verres codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag NPs}$

Ces spectres sont identiques et semblables à ceux obtenus à partir des verres de phosphates dopés  $\text{Sm}^{3+}$  présentés précédemment. Toutes ces vibrations proviennent de groupements du réseau phosphate. On note aussi un déplacement des bandes vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la concentration d'argent. Ce déplacement peut être analysé comme une dépolymérisation des chaînes de phosphate [32].

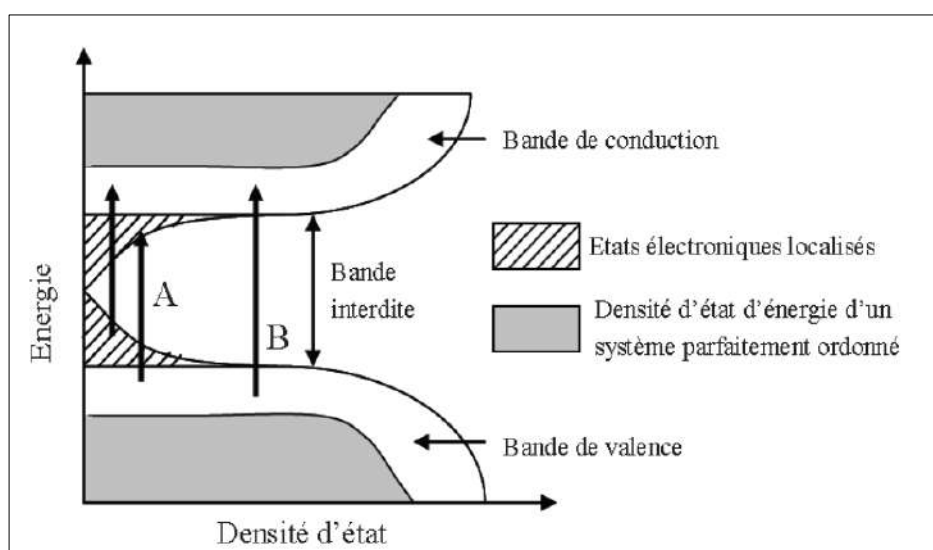
## II.3. Propriétés optiques

La fenêtre de transmission d'un verre est délimitée par deux frontières dans le spectre électromagnétique. La bande frontière du gap optique, 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 qu'ils les constituent [33].

La coupure aux courtes longueurs d'onde ou gap optique est généralement située dans le domaine UV-Visible, elle est due à des transitions d'ordre électronique de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond à l'écart (gap) d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour de plus courtes longueurs d'onde, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes, et le verre n'est plus transparent [33].

A la différence des structures cristallines, il existe dans les verres des états électroniques supplémentaires au voisinage direct des bandes de valence et de conduction. Ils sont dus au désordre structural caractéristique de l'état amorphe. Ces états localisés s'ajoutent donc aux états étendus dans le phénomène d'absorption électronique.

La figure (III.9) représente schématiquement la structure électronique d'un composé amorphe [34].



**Figure (III.9) :** Représentation schématique de la structure électronique d'un composé amorphe.

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

Dans les composés amorphes, l'absorption électronique peut être séparée en deux régions: la région de Tauc et celle d'Urbach [34].

Dans la région de Tauc, les états électroniques localisés n'interviennent pas dans le phénomène d'absorption, les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction, schématisées par la flèche B sur la figure (III.8), sont semblables à celles observées dans un cristal idéal. Le coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  est alors donné par l'équation de Tauc:

$$\alpha(\nu) = \frac{(h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (\text{III.1})$$

Où :  $E_{opt}$  est l'énergie du gap optique,  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents et  $n$  le nombre qui caractérise le processus de transition. En général pour les verres  $n$  est égal à 2, ce qui correspond à des transitions permises indirectes et  $n = 1/2$  correspond à des transitions permises directes.

Dans la région d'Urbach, le spectre d'absorption  $\alpha(h\nu)$  est une fonction exponentielle de la forme:

$$\alpha(\nu) \approx \exp(h\nu/E_U) \quad (\text{III.2})$$

Où :

$h\nu$  l'énergie des photons incidents et  $E_U$  est l'énergie d'Urbach. Dans cette région ont lieu les transitions électroniques entre la queue d'une bande, terme employé pour signifier les états électroniques localisés, et un état étendu. Ces transitions sont représentés par les flèches A sur la figure (III.9). Cette absorption connue sous le nom de queue d'Urbach dépend de la température. Les grandeurs  $E_U$  et  $E_{opt}$  peuvent être utilisées pour décrire le désordre local dans un verre. Nous avons analysé les spectres d'absorption des verres de phosphates dopés aux ions de  $\text{Sm}^{3+}$  élaborés obtenues dans des conditions identiques. A partir de ces spectres, on va calculer deux paramètres optiques caractéristiques des couches: le gap optique et le paramètre  $E_U$  qui donne une évaluation de la largeur des queues de bande (modèle de Tauc) [35-37].

Le gap optique, ou seuil d'absorption du verre, est atteint lorsque l'énergie des photons de l'onde excitatrice permet la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les spectres d'absorption optique des verres de phosphate dopés aux ions  $\text{Sm}^{3+}$ , dans la gamme UV, sont présentés sur la Figure (III.10). Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être déduit en appliquant la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{III.3})$$

Avec

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup> et nanoparticules métalliques Ag

$\alpha$  : Coefficient d'absorption linéaire (cm<sup>-1</sup>).

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

$I$  : Intensité du rayonnement transmis.

$d$  : Épaisseur de matériau traversé.

Le coefficient d'absorption est déterminé par l'équation suivante:

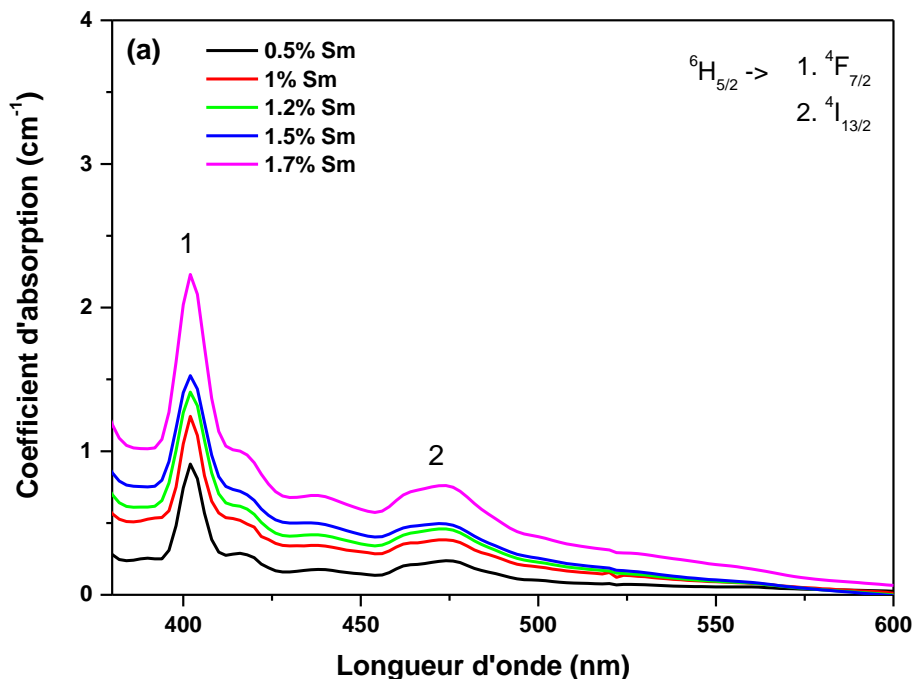
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{III.4})$$

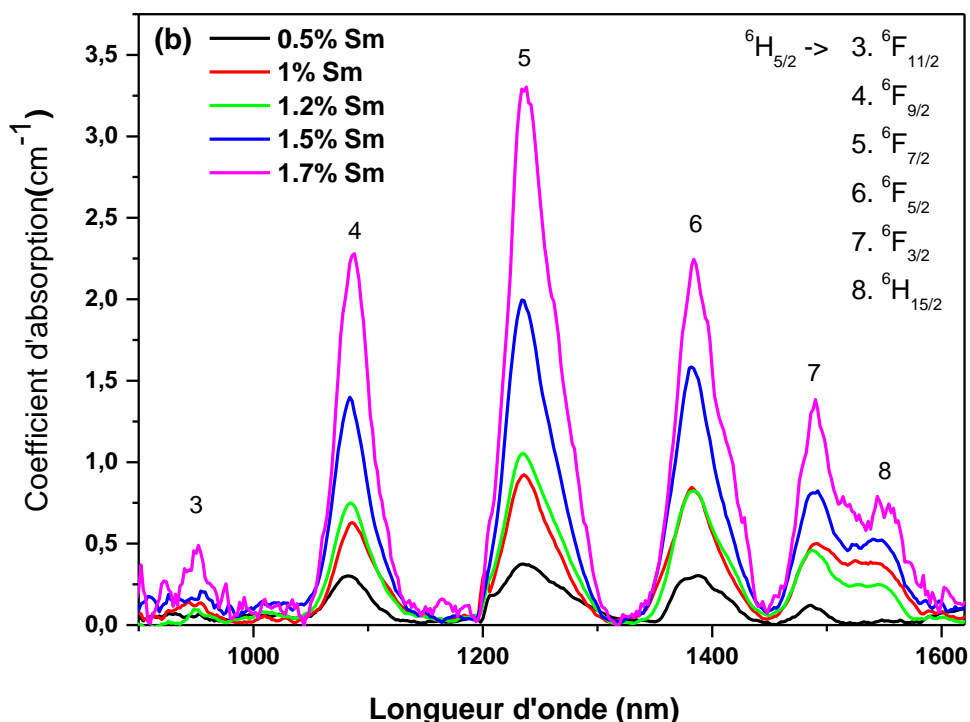
Ceci permet finalement d'estimer le gap optique des verres de phosphate dopés aux ions de Sm<sup>3+</sup>.

Selon Tauc, il est possible de considérer 3 régions distinctes dans la limite d'absorption pour les matériaux amorphes :

- La zone de faible absorption, induite par les défauts et les impuretés ;
- La région exponentielle ( $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle la loi de variation dépend fortement du degré d'ordre de la structure du matériau vitreux.
- La zone de forte absorption, qui détermine le gap optique.

Les spectres d'absorption pour les verres phosphates dopées Sm<sup>3+</sup> sont enregistrés à température ambiante sur un large domaine spectral s'étendant de 200 nm jusqu'à 2000 nm (figure III.10).





**Figure (III.10):** Spectres d'absorption des verres dopés Sm<sup>3+</sup> (a) UV-VIS (b) NIR.

Les spectres d'absorption des verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> comptent 8 bandes d'absorptions centrées à 400, 471, 955, 1086, 1234, 1382, 1492 et 1540 nm, qui sont attribuées aux transitions optiques de l'ion Sm<sup>3+</sup> de son état fondamental <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> aux différents états excités <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>11/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>9/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>3/2</sub> et <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> respectivement.

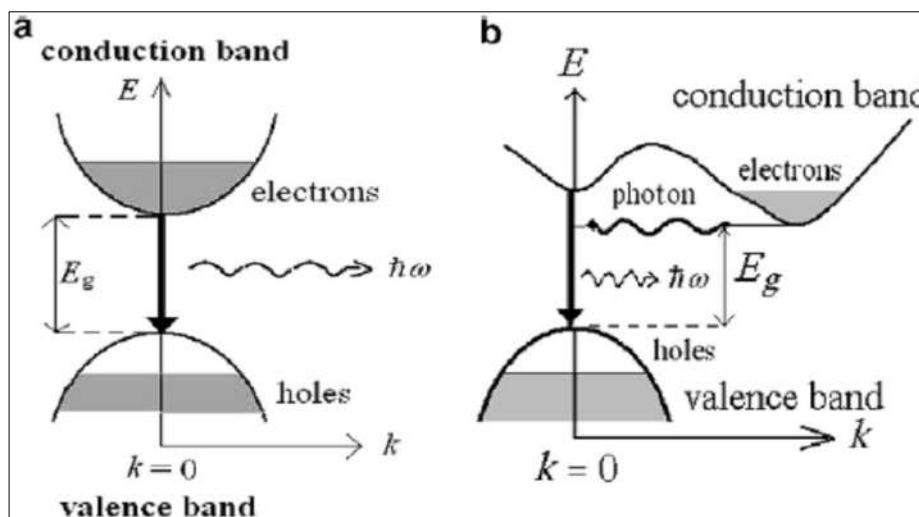
### II.2.1. Détermination du gap optique :

Pour déterminer les transitions directes et indirectes survenant dans la bande interdite par les spectres d'absorption optique à la limite d'absorption fondamentale de la matière. Davis et Mott [37], ont donné une expression du coefficient d'absorption,  $\alpha(\nu)$ , en fonction de l'énergie de photon ( $h\nu$ ) pour les transitions optiques directes et indirectes:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (III.6)$$

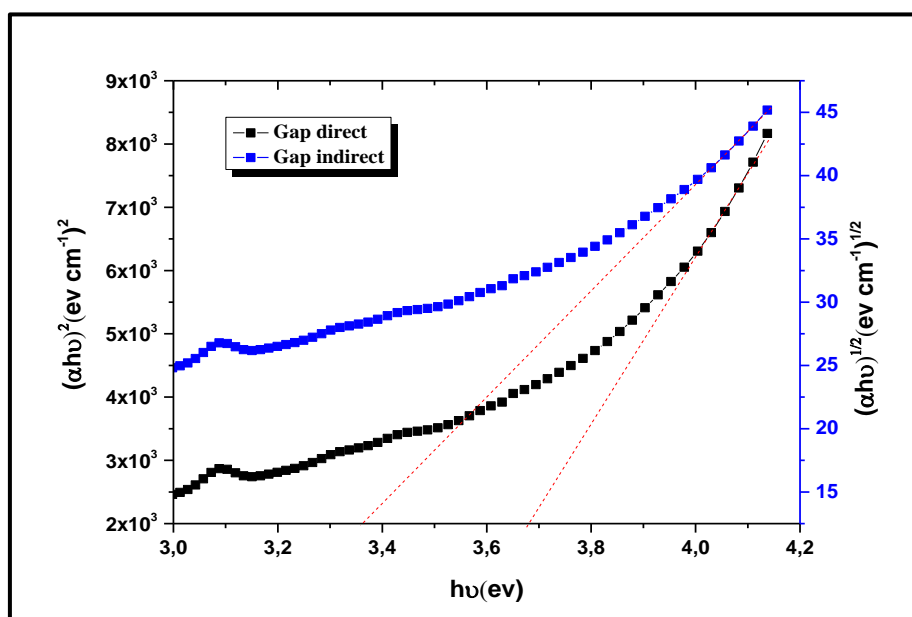
A est une constante qui dépend de la probabilité de transition,  $\nu$  est la fréquence angulaire du photon incident,  $E_{opt}$  est le gap optique et n un nombre qui caractérise le processus de transition. En général pour les verres n est égal à 2, ce qui correspond à des transitions permises indirectes et n = 1/2 correspond à des transitions permises directes. Ces différentes transitions sont données dans le diagramme schématique présenté dans la Figure (III-11).





**Figure (III.11) :** Diagramme schématique du processus de luminescence d'inter-band dans (a) les matériaux amorphe à transitions permises directes et (b) à transitions permises indirectes [38].

La figure (III.12) représente la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  et  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour des transitions directes et indirectes, respectivement pour le cas de l'échantillon PNZSm de 0.5 mol.% en  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  comme exemple. Par extrapolation de la partie linéaire des courbes  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  et  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  pour des transitions permises directes et indirectes, respectivement on obtient les valeurs du gap optique avec une précision de  $\pm 0.01$  eV. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau (III.5)



**Figure (III.12) :** Détermination de l'énergie du gap optique la transition directe ( $E_{opt}^{dir}$ ) et indirectes ( $E_{opt}^{ind}$ ) en verres de phosphates dopés  $\text{Sm}^{3+}$  (cas de  $x = 0.5$  mol.%).

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup> et nanoparticules métalliques Ag

Tableau (III.5) : Energie de gap optique pour les transitions permises directe ( $E_{opt}^{dir}$ ) et indirectes ( $E_{opt}^{ind}$ ) dans verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup>.

Références	$E_{opt}^{dir}$ (eV)(±0.01)	$E_{opt}^{ind}$ (eV)(±0.01)
PNZSm0	4.21	3.57
PNZSm0.5	3.68	3.36
PNZSm1	3.65	3.40
PNZSm1.2	3.60	3.38
PNZSm1.5	3.70	3.69
PNZSm1.7	3.54	3.27

D'après le tableau (III.5), nous remarquons que l'énergie du gap optique diminue relativement importante de l'énergie du gap optique après dopage au Samarium. En fait, pour le verre de PNZSm0,  $E_{opt}^{dir}$  diminue de 0,53 eV après dopage avec 0,5 mol% de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et analogue pour les autres échantillons. L'ajout de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorise une diminution de gap optique. La réduction de gap optique après le dopage par ions Sm<sup>3+</sup> est attribuée à des changements structuraux qui se produisent dans le verre avec l'incorporation de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette variation d'énergie de gap montre que la structure électronique des verres est sensible aux ions terres rares.

Il est connu que les changements induits dans la structure du verre à la suite de l'introduction des ions terres rares incluent l'apparition d'un plus grand nombre d'électrons non liants de l'oxygène non pontant [39], qui diminue en conséquence le gap optique  $E_{opt}$ . Il est généralement admis que la limite d'absorption dépend de la force de liaison de l'oxygène dans le réseau de formation de verre [40].

D'une part, l'introduction d'ions de terres rares modifie la liaison oxygène avec les cations dans le réseau de formation de verre. D'autre part, toute modification des liaisons oxygène dans le réseau de verre, telle que l'apparition d'électrons non appariés de l'oxygène, peut modifier les caractéristiques d'absorption. Cependant, quand une molécule de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est introduite dans la matrice de phosphate. Il agit comme étant un modificateur de réseau à la place de l'ancien réseau.

L'énergie du gap optique est influencée non seulement par la composition chimique, mais aussi par l'arrangement structural de la matrice hôte.

### II.2.2. Détermination de l'énergie d'Urbach

La caractéristique principale de la limite d'absorption des matériaux amorphes est une augmentation exponentielle du coefficient d'absorption avec l'énergie des photons.

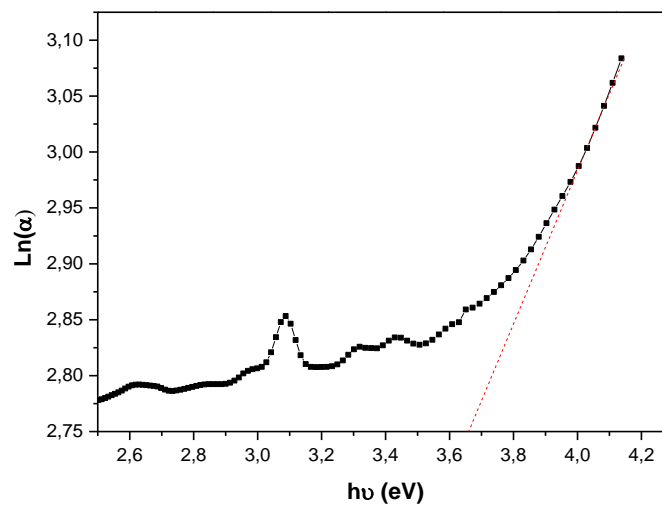
## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup> et nanoparticules métalliques Ag

Lorsque l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie du gap, l'augmentation du coefficient d'absorption est suivie d'une décroissance exponentielle de la densité d'états situés dans l'espace [41]. L'absence d'ordre cristallin à longue distance dans les matériaux amorphes / vitreux est associée à une densité d'états normalement interdite dans l'énergie [41]. La queue de bande associée aux bandes de valence et de conduction, qui est développée en raison de fluctuations possibles du matériau, est prolongée dans l'écart énergétique et affiche normalement un comportement exponentiel. L'énergie Urbach caractérise la mesure de la queue exponentielle de la limite d'absorption. Les queues d'absorption exponentielle et l'énergie d'Urbach sont données selon la relation empirique [41]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{III.7})$$

Où  $E_U$  est l'énergie Urbach qui indique la largeur de la bande de la queue des états localisés,  $\alpha_0$  est une constante et  $\nu$  est la fréquence du rayonnement.

Le couplage exciton-phonon est le principal facteur contribuant à l'élargissement de bord dans les matériaux cristallins. Dans les matériaux amorphes, l'existence d'un élargissement supplémentaire dû à un trouble statique. La figure (III.13) représente  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie des photons,  $E = h\nu$ , dans le cas de l'échantillon de PNZSm à 0,5 mol.% de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est pris comme exemple. L'énergie d'Urbach est calculée en prenant les inverses des pentes de la partie linéaire de l'énergie inférieure des photons de ces courbes. On peut remarquer que l'énergie Urbach de ces verres n'admet pas un aspect linéaire en faisant varier la concentration en ions Sm<sup>3+</sup>.



**Figure (III.13) :**  $\ln(\alpha)$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$  pour obtenir l'énergie d'Urbach des verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> (cas de  $x = 0.5$  mol. %).

## Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions $\text{Sm}^{3+}$ et nanoparticules métalliques Ag

L'origine d' $E_U$  peut être considérée comme le groupe des états localisés au-dessous de la bande de conduction. Ces phonons aident les transitions indirectes des électrons de la bande de conduction et expliquent la limite d'absorption fondamentale observée du verre de phosphates. Les valeurs de  $E_u$  ont été données dans le tableau (III.6) .

**Tableau (III.6):** Energie d'Urbach des verres de phosphates.

Références	$E_U$ (eV)( $\pm 0.01$ )
PNZSm0.0	0.31
PNZSm0.5	0.27
PNZSm1.0	0.26
PNZSm1.2	0.25
PNZSm1.5	0.28
PNZSm1.7	0.29

Les valeurs d'  $E_U$  sont déterminées pour les différents échantillons de verres élaborés et sont situées entre 0.25 et 0.31 eV. L'énergie d'Urbach est sensible par l'effet de dopage avec  $\text{Sm}^{3+}$ . L'ajout de concentration en  $\text{Sm}^{3+}$  favorise une diminution de  $E_U$ . Ceci en raison de changements dans la structure de la matrice de verre en ajoutant  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

### Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les propriétés structurales, thermiques et optiques des verres des de phosphate dopés  $\text{Sm}^{3+}$  et codopés nanoparticules d'argent (AgNPs) ont été étudiées en fonction de la concentration en Ag NPs. À partir des mesures de DSC, nous avons déterminé la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température de début de cristallisation  $T_x$ . Le facteur de stabilité thermique  $\Delta T = T_x - T_g > 100^\circ\text{C}$  pour tous les verres élaborés, montre que le verre de phosphates est thermiquement stable. Les résultats de diffraction rayon X ne montrent que des bandes larges ce qui confirme l'état amorphe des verres élaborés. Les résultats des spectres Raman et FTIR ont permis de déterminer les différents modes de vibrations existants dans nos verres. Ils montrent qu'il y a des modifications dans la structure des verres de phosphates dues à l'augmentation de la concentration de dopant. Les actuels verres dopés sont caractérisés par une stabilité thermique plus élevée et des spectres Raman plus larges. Ces dispositifs font de nouveaux candidats prometteurs pour les matériaux de dispositif photonique pour les systèmes optiques.

### Références

- [1]. L.L. Neindre, S.B. Jiang, B.C. Hwang, T. Luo, J. Watson, J. Non-Cryst. Solids. 255 (1999) 97.
- [2]. M.G. Drexhage, O.H. Ei Bayoumi, C.T. Moynihan, J. Am. Ceram. Soc. C. 65 (1982) 168.
- [3]. S.Q. Xu, Z.M. Yang, S.X. Dai, J.H. Yang, Chin. Phys. Lett. 20 (2003) 905.
- [4]. Wang, J., E. Vogel, and E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. Optical materials, 1994. 3(3): p. 187-203.
- [5]. Akshatha, W., et al., Effect of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  on structural and thermal properties of zinc fluoroborate glasses. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. 25(4): p. 1185-1193.
- [6]. Ahmadi, F., R. Hussin, and S.J.O.M. Ghoshal, Spectroscopic attributes of  $\text{Sm}^{3+}$  doped magnesium zinc sulfophosphate glass: Effects of silver nanoparticles inclusion. 2017. 73: p. 268-276.
- [7]. F.X.S. Tanabe, T. Hanada, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 165.
- [8]. A.M. Efimov, J. Non-Cryst. Solids 209 (1997)209.
- [9]. I. Belharouak et al, J. Non-Cryst. Solids 244 (1999) 238.
- [10]. Jermoumi, T., S. Hassan, and M. Hafid, Structural investigation of vitreous barium zinc mixed metaphosphate. Vibrational spectroscopy, 2003. 32(2): p. 207-213.
- [11]. Shih, P., S. Yung, and T. Chin, FTIR and XPS studies of  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CuO}$  glasses. Journal of non-crystalline solids, 1999. 244(2-3): p. 211-222.
- [12]. Metwalli, E. and R.K. Brow, Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses. Journal of non-crystalline solids, 2001. 289(1-3): p. 113-122.
- [13]. A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois .Duckaerts, P.Tarte. Eur, J. Solid State Inorg. Chem 28 (1991) 207.
- [14]. J.C. Buyn, B.H. Kim, K.S. Hong, H.J. Jung, S.W. Lee, A.A. Lzyneev, J. Non-Cryst. Solids 190 (1995) 288.
- [15]. H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, Mater. Chem. Phys. 50 (1997) 1.
- [16]. A. M. Efimov, V. GPogareva, J. Non-Cryst.Solids 275 (2000)189.
- [17]. M.A. Salim, G.D. Khattak, M.S. Hussain, J. Non-Cryst. Solids 185 (1995) 101.
- [18]. R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T.Myers, C.C. Phifer, J. Non-Cryst. Solids 191 (1995) 45.
- [19]. P.I. Paulose, G. Jose, N.V. Unnikrishnan, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 93.
- [20]. Gamman, R. Shuker and R. W. et 284., Phys. Rev. Lett. 56 (1987).
- [21]. Nemanich, R. J. et 16(1977)1655., Phys. Rev. B.
- [22]. R.K. Brow et al, J. Non-Cryst.Solids 191 (1995) 45.
- [23]. T. Jermoumi, M. Hafid, N. Niegisch, M. Mennig, A. Sabir, N. Toreis, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 49.
- [24]. L. Murawski, C.H. Chung, J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 91.
- [25]. K. Suzuya, K. Itoh, A. Kajinami, C.K. Loong, J. Non-Cryst. Solids 345&346 (2004) 80.

### **Chapitre III : Résultats des propriétés thermique, structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup> et nanoparticules métalliques Ag**

---

- [26]. S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids 292 (2001) 150.
- [27]. A. Santic, A. Mogus-Milankovic, K. Furic, V. Bermanec, C.W. Kim, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1070.
- [28]. R.L. Frost, Spectrochim. Acta A 60 (2004) 1439.
- [29]. R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 1.
- [30]. L. Murawski, R.J. Barczynski, Solid State Ionics 176 (2005) 2145.
- [31]. B. Tischendorf, J.O. Otaigbe, J.W. Wiench, M. Pruski, B.C. Sales, J. Non-Cryst. Solids 282 (2001) 147.
- [32]. L. Petit, Université Bordeaux 1, 3 Octobre (2002).
- [33]. I. Jlassi, thèse de doctorat en physique, Université de Tunis el Manar (2012).
- [34]. K. Saito, A. J. Ikushima, Physical Review B 62 (2000) 8584.
- [35]. T. Asanuma, T.Matsutani, C.Liu, T.Mihara, M.Kiuchi, J.Appl. Phys.lett 95 (2004) 6011.
- [36]. C.Corbella, M.Vives, A.Pinyol, I.Porqueras, C.Person, E. Bertran, Solid State Ionics 165 (2003) 15.
- [37]. F. Z.Tepehan, F.E. Ghodsi, N.Ozer, G. G. Tepehan, Sol. Energy Mater.Sol.Cells 59 (1999) 265.
- [38]. Draine, B.T., Li, A. (2001), ApJ, 551, 807.
- [39]. Nelson C, Furukawa I, Nelson WB (1983) Mater Res Bull 18:959.
- [40]. Mcswain BD, Borrel NF, Gongjen SV (1963) Phys Chem Glasses 4:1.
- [41]. S. Sakida, J Am Ceram Soc 84(2001)836.
- [42]. M. A. Hassan, C. A Hogarth, J. Mater. Sci. 23 (1988)2500.

Chapitre IV : Etude  
spectroscopique de verres de  
phosphates dopés  $\text{Sm}^{3+}$  et  
codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs (effet  
de la concentration en argent)

**Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)**

**Introduction**

L'incorporation des ions terres rares dans divers verres d'oxydes attirent beaucoup d'attention en raison de leurs vastes applications en optoélectronique et en domaine de télécommunication (fibres optique et guides d'onde) comme amplificateur optique [1-6].

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 différentes applications actives. Le choix des ions terres rares permet d'améliorer les propriétés spectroscopiques de ces verres. L'émission et l'absorption de la lumière par un matériau luminescent se présentent comme les manifestations détectables des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des centres actifs. Elles permettent de fournir des informations utiles sur le système étudié notamment sur le spectre énergétique de l'ion actif dans la matrice hôte ainsi que les mécanismes de relaxation, radiative et non radiative. Ces résultats des mesures effectuées ont été mesurés dans le cadre de plusieurs modèles théoriques tel que le modèle de Judd-Ofelt et le modèle de MucCumber pour le calcul des paramètres spectroscopiques et la section efficace d'émission.

Dans ce chapitre, on va déterminer tout d'abord l'étude de l'absorption du samarium dans le système P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Na<sub>2</sub>O– ZnO : Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ensuite, la luminescence est également étudiée dans les verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés par des nanoparticules d'argent (AgNPs) et des ions Sm<sup>3+</sup>.

**I-Etude spectroscopique des verres de phosphate dopés samarium**

**I.1. Etude de l'absorption de l'ion Sm<sup>3+</sup>**

L'absorption d'un verre est le premier des paramètres spectroscopiques à étudier. En effet, à partir de cette mesure, il est possible de calculer les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'onde. Les spectres d'absorption pour les verres étudiés sont enregistrés à température ambiante et mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco FP 8300 UV–Vis–NIR. Cet appareil permet d'étudier l'absorption sur un large domaine spectral s'étendant de 200nm (ultraviolet) jusqu'à 1800nm (proche de l'infrarouge) avec une résolution spectrale



## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

2nm. Les courbes enregistrées donnent la variation de la densité optique (D.O) en fonction de la longueur d'onde.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  a été calculé à partir de la relation [7]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Où  $d$  : désigne l'épaisseur du matériau étudié,  $I_0$  représente l'intensité de la lumière incidente et  $I$  est l'intensité de la lumière transmise.

Le spectre d'absorption optique de PNZSm est présenté dans la Figure(III.10).

Le spectre d'absorption ne diffère pas beaucoup de ceux de l'ion Sm<sup>3+</sup> dans d'autres matrices vitreuses [8,9]. Les positions énergétiques des raies d'absorption ne varient pas d'une manière significative lorsqu'on change la matrice hôte.

Les raies observées dans les spectres d'absorption sont en général attribuées à des transitions dipolaires électriques dans la couche interne 4f<sup>N</sup> de l'ion Sm<sup>3+</sup>. Malgré qu'elles soient théoriquement interdites par les règles de sélection, ces transitions deviennent partiellement permises à cause du mélange des états de parités opposées par le champ des ligands qui induit une modification des niveaux d'énergies de l'ion de la matrice. Les états de ce dernier sont donc des combinaisons linéaires de ceux de la configuration 4f<sup>N</sup> et des configurations supérieures 4f<sup>N-1</sup>5d, 4f<sup>N-1</sup>6s<sup>2</sup> etc. Toutefois, les bandes correspondantes sont faibles en intensité relativement aux transitions permises.

Nous reportons dans le Tableau (IV.1), les positions en longueur d'onde et en énergie des différentes transitions entre les niveaux d'énergies de l'ion Sm<sup>3+</sup> dans notre matrice de verre. Nous n'avons pas remarqué une variation notable des spectres d'absorption en fonction de la concentration. Cependant, nous avons noté une augmentation des intensités intégrées des bandes d'absorption en augmentant la densité d'ions activateurs.

**Tableau (IV.1) :** Positions des raies d'absorption de l'ion Sm<sup>3+</sup> dans la matrice vitreuse.

N <sup>0</sup>	Transitions <sup>6</sup> H <sup>5/2</sup> →	$\lambda$ (nm)	Energie (cm <sup>-1</sup> )
1	<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	400	25000
2	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	471	21231
3	<sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	955	10471
4	<sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>	1086	9208
5	<sup>6</sup> F <sub>7/2</sub>	1234	8103
6	<sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	1382	7235
7	<sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	1492	6702
8	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	1540	6493

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

Les mesures d'absorption nous ont permis d'établir un diagramme énergétique de l'ion Sm<sup>3+</sup> dans notre matrice de verre PNZSm (Figure (IV.1)).

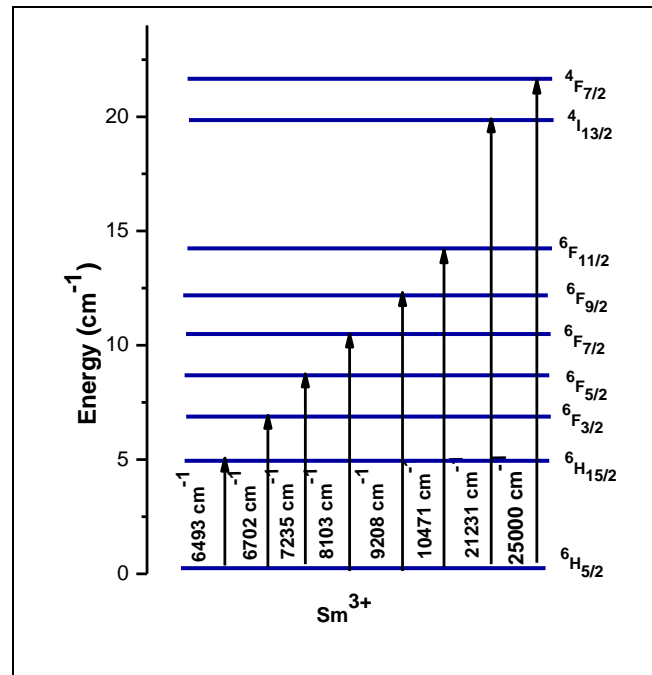


Figure (IV.2) : Diagramme d'énergie de l'ion Sm<sup>3+</sup> (0.5 %mol) dans la matrice PNZSm.

### I.2. Application de la théorie de Judd-Ofelt :

La théorie de Judd-Ofelt [10,11], a été largement appliquée dans l'étude des matériaux vitreux et cristallisés dopés aux ions terres rares.

Nous montrons dans ce paragraphe que cette théorie est appliquée sur les verres de phosphate et nous analysons nos résultats expérimentaux dans cette théorie.

#### I.2.1. Mesure des paramètres de Judd-Ofelt

L'objectif de cette étude est de déterminer les paramètres de Judd-Ofelt,  $\Omega_t$ , dans les différents verres dopés Sm<sup>3+</sup> et de comprendre leurs évolutions en fonction de la concentration du dopant.

La force d'oscillateur mesurée  $S_{mes}$ , associée à une bande d'absorption donnée, caractérise la probabilité d'absorption de la transition ( $J \rightarrow J'$ ) correspondante. Huit bandes peuvent être attribuées à l'état fondamental de l'ion Sm<sup>3+</sup> ( ${}^6H_{5/2}$ ) pour transitions des états excités  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^6F_{11/2}$ ,  ${}^6F_{9/2}$ ,  ${}^6F_{7/2}$ ,  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6F_{3/2}$  et  ${}^6H_{15/2}$ .  $S_{mes}$  peut s'exprimer à partir de quantités accessibles expérimentalement, par la relation suivante (système c.g.s):

$$S_{mes}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \lambda e^2 N_0} \left[ \frac{9n}{(n^2+2)^2} \right] \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (IV.2)$$

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

---

Où :

$e$  désigne la charge de l'électron ( $4.8 \cdot 10^{-10}$  c.g.s.),

$c$  la célérité de la lumière ( $3 \cdot 10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>),

$h$  la constante de Planck ( $6.62 \cdot 10^{-27}$  erg.s),

$\lambda$  la longueur d'onde moyenne de la transition (en cm),

$n$  l'indice de réfraction du matériau,

$J$  le moment cinétique total du système,

$N_0$  la concentration des ions Sm<sup>3+</sup> par unité de volume,

$J(J')$  le moment orbital du niveau fondamental (excité),

$\alpha(\lambda)$  est le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde.

Les transitions optiques d'absorption ou d'émission des ions de terres rares sont, en général, du type dipolaire électrique.

La force d'oscillateur d'une transition dipolaire électrique d'un niveau  $|LSJ\rangle$  à un niveau  $|L'S'J'\rangle$  peut être calculée, d'après le modèle de Judd-Ofelt [10,11], à l'aide de la formule suivante:

$$S_{cal}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (IV.3)$$

Les éléments de matrice réduits  $U^{(t)}$  caractérisent de façon intrinsèque la transition considérée, indépendamment de toute action du champ des ligands. Ils sont tabulés pour les ions les plus couramment étudiés dans divers ouvrages et publications. Ils ne varient pratiquement pas avec le changement de la matrice hôte.

Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt sont déterminées empiriquement à partir des forces de transition en comparant les valeurs calculées aux valeurs déterminées expérimentalement à partir des spectres d'absorption à température ambiante.

Les paramètres fondamentaux de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , caractérisant le couple matrice-ion dopant, dépendent de la symétrie de la matrice au voisinage de l'ion dopant et de la covalence de ces ions [12]. Ils traduisent l'interaction de l'ion luminescent avec le champ des ligands. Ils permettent, donc, de relier les performances spectroscopiques des ions activateurs à la composition du verre [13].

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  $S_{cal}$  calculés et observés  $S_{exp}$

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

La qualité d'ajustement est calculée en utilisant l'expression suivante:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(S_{cal}-S_{mes})^2}{q-3}} \quad (IV.4)$$

où  $S_{cal}$  est la valeur de la force calculée et  $S_{mes}$  est la force théorique pour une même transition radiative,  $q$  est le nombre de transitions (dans ce cas  $q = 8$ ).

Les valeurs des forces d'oscillateur calculés et observés pour Sm<sup>3+</sup> sont présentées dans le tableau (IV.2), 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  $\Omega_k$  pour Sm<sup>3+</sup> dans les verres de phosphates sont rassemblés dans les tableaux (IV-3).

**Tableau (IV.2) :** Forces d'oscillateur des bandes d'absorption de l'Sm<sup>3+</sup> dans nos verres de phosphates

Transition <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> →	PNZSm0.5		PNZSm1		PNZSm1.2		PNZSm1.5		PNZSm1.7	
	$S_{exp}$	$S_{cal}$	$S_{exp}$	$S_{cal}$	$S_{exp}$	$S_{cal}$	$S_{exp}$	$S_{cal}$	$S_{exp}$	$S_{cal}$
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	0.133	0.003	0.122	0.004	0.204	0.005	0.272	0.004	0.346	0.003
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	0.205	0.208	0.220	0.231	0.227	0.241	0.294	0.305	0.358	0.367
<sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	0.284	0.272	0.414	0.362	0.362	0.298	0.304	0.253	0.302	0.256
<sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>	0.455	0.486	0.464	0.590	0.450	0.608	0.391	0.517	0.344	0.462
<sup>6</sup> F <sub>7/2</sub>	0.332	0.302	0.469	0.354	0.525	0.392	0.438	0.340	0.385	0.300
<sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	0.075	0.048	0.242	0.057	0.353	0.061	0.283	0.053	0.266	0.047
<sup>6</sup> F <sub>3/2</sub>	0.074	0.021	0.235	0.025	0.269	0.027	0.356	0.024	0.417	0.021
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	0.334	0.001	0.586	0.002	0.667	0.001	0.693	0.001	0.650	0.001

**Tableau (IV.3) :** Paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  des verres de phosphates dopés aux ions Sm<sup>3+</sup>.

Matrices	N(Sm <sup>3+</sup> ) $\times 10^{20} \frac{ions}{cm^3}$	$\Omega_2(10^{-20} cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20} cm^2)$	$\Omega_6(10^{-20} cm^2)$	$\Omega_4/\Omega_6$	RMS ( $10^{-20} cm^2$ )
PNZSm0.5	0.830	4.46	6.79	10.91	0.62	0.163
PNZSm1	1.66	6.01	7.27	9.65	0.75	0.305
PNZSm1.2	1.984	7.60	8.89	9.54	0.93	0.369
PNZSm1.5	2.477	14.29	9.61	8.40	1.14	0.385
PNZSm1.7	2.812	19.06	12.25	8.33	1.47	0.391

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

---

Les trois paramètres  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  dépendent principalement de la composition d'hôte, ce qui conduit à explorer la structure du verre [14,15]. Le paramètre d'intensité  $\Omega_2$  est lié au degré de covalence entre l'ion terre rare Sm<sup>3+</sup> et le ligand [16] alors que le paramètre  $\Omega_6$  décrit la rigidité de la matrice hôte. Le paramètre  $\Omega_2$  fait intervenir les termes des plus bas ordres du développement du champ cristallin et reflète par conséquent l'asymétrie de l'environnement local de l'ion Sm<sup>3+</sup>. Plus cet environnement est de basse symétrie plus la valeur de  $\Omega_2$  est grande [17].

En regardant les valeurs du tableau (IV.3), nous remarquons que les valeurs de paramètre  $\Omega_2$  indique les valeurs maximales par rapport à  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  dans tous les systèmes de verres étudiés, Le paramètre  $\Omega_2$  des verres synthétisés augmentent avec l'augmentation de la concentration des ions Sm<sup>3+</sup>, il augmente de  $4,46 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  à  $19,06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , ce qui suggère un désordre structural à courte distance. En général,  $\Omega_2$  augmente avec l'asymétrie de l'environnement local de l'ion Sm<sup>3+</sup> [18,19]. Plus cet environnement est de basse symétrie et plus les liaisons ion ligands sont covalentes, plus la valeur de  $\Omega_2$  est grande [20] donc La valeur plus grande du paramètre  $\Omega_2$  dans les verres étudiés indique le degré de covalence plus élevé entre les ions Sm<sup>3+</sup> et O<sup>2-</sup>.

Nous avons utilisé ce qu'on appelle le facteur de qualité spectroscopique ( $\Omega_4/\Omega_6$ ), ce facteur proposé pour la première fois par Kaminiskii [21], est important pour prédire le comportement de différentes transitions lasers dans une matrice donnée. Les valeurs de ( $\Omega_4/\Omega_6$ ) pour les verres étudiés sont données dans le tableau (IV.3) pour l'Sm<sup>3+</sup>. Il a donc été trouvé que le verre PNZSm0.5 semble être de bon candidat pour les applications actifs. Les paramètres de qualité d'ajustement sont donnés dans le tableau (IV.3) La valeur de RMS, pour le verre de phosphate PNZSm0.5, est estimée à  $0,163 \times 10^{-20}$ . La faible valeur de RMS démontre une bonne qualité de l'ajustement.

### I.2.2. Calcul des paramètres spectroscopiques: probabilités d'émission spontanée, temps de vie radiatifs et rapports de branchement :

Les probabilités d'émission correspondantes aux transitions électroniques  $J \rightarrow J'$ , ont été calculées en utilisant les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt et les éléments de matrice réduits donnée dans le tableau (IV.4). Les probabilités d'émission spontanée comportent une contribution dipolaire électrique  $A_{DE}$  et magnétique  $A_{DM}$ . Elles sont directement reliées aux forces d'oscillateurs par les relations suivantes:

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

---

$$A_{TOT}(J \rightarrow J') = A_{DE} + A_{DM} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (IV.5)$$

La force d'oscillateur d'une transition dipolaire électrique ( $S_{DE}$ ) est calculée en utilisant l'équation (IV.5). La force d'oscillateur d'une transition dipolaire magnétique ( $S_{DM}$ ) d'un niveau  $\langle (SL)J |$  à un niveau  $| (S'L')J' \rangle$ , peut être calculée par:

$$S_{DM}(J \rightarrow J') = \frac{h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \left| \langle (S, L)J \| L + 2S \| (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (IV.6)$$

Dans ce travail, les valeurs de  $A_{DM}$  ont été calculées en utilisant les valeurs du cristal LaF<sub>3</sub> ( $A'_{DM}$ ) [22]. La relation des probabilités d'émission spontanée dipolaire magnétique est donnée par:

$$A_{DM} = \left(\frac{n}{n'}\right)^3 A'_{DM} \quad (IV.7)$$

Où  $n$  et  $n'$  représentent, respectivement, les indices de réfraction du verre de phosphate dopé Sm<sup>3+</sup> (PNZSm0.5) et du cristal LaF<sub>3</sub>.

Ayant l'expression de la probabilité de transition, la durée de vie radiative  $\tau_r$  d'un état excité  $|J\rangle$  est définie par:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum_{J'} A_{TOT}(J \rightarrow J')} \quad (IV.8)$$

La sommation se fait sur tous les niveaux terminaux  $|J'\rangle$  possibles pour les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques. La durée de vie s'exprime, ainsi, en fonction des paramètres d'intensité  $(\Omega)_{t=2,4,6}$ . Le calcul donne une moyenne effective sur tous les sites.

On définit le rapport de branchement d'une transition donnée possible ( $\beta$ ), parmi d'autres à partir d'un même niveau émetteur, comme l'intensité relative de la raie correspondante à cette transition par rapport aux intensités de ces émissions. S'agissant de l'émission correspondante à une transition  $J \rightarrow J'$ , il a pour expression:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A_{TOT}(J \rightarrow J')}{\sum A_{TOT}(J \rightarrow J')} = A_{TOT}(J \rightarrow J') \tau_r \quad (IV.9)$$

plus  $\beta(J \rightarrow J')$  est grand, plus la probabilité de la transition correspondante est élevée. L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau (IV.1).

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

*Tableau (IV.4) : Paramètres spectroscopiques des verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup>*

Transitions		PNZSm0.5	PNZSm1	PNZSm1.2	PNZSm1.5	PNZSm1.7
<b>4G<sub>5/2</sub> → 6H<sub>5/2</sub></b>	$A_{\text{tot}}$ (s <sup>-1</sup> )	15.06	18.03	16.97	18.23	20.65
	$\beta_{\text{JJ}}$ (%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
<b>4G<sub>5/2</sub> → 6H<sub>7/2</sub></b>	$A_{\text{tot}}$ (s <sup>-1</sup> )	198.65	251.69	237.14	195.62	177.50
	$\beta_{\text{JJ}}$ (%)	0.59	0.63	0.59	0.48	0.41
<b>4G<sub>5/2</sub> → 6H<sub>9/2</sub></b>	$A_{\text{tot}}$ (s <sup>-1</sup> )	121.48	127.98	144.95	192.69	233.28
	$\beta_{\text{JJ}}$ (%)	0.36	0.32	0.36	0.47	0.54
	$\tau_r$ (ms)	2.98	2.51	2.50	2.46	2.31

## II. Spectroscopie d'émission et la dynamique de fluorescence des systèmes vitreux dopés aux ions Sm<sup>3+</sup>

### II. 1. Mesure de la photoluminescence

Sous excitation UV du niveau <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> à la longueur d'onde  $\lambda = 400$  nm, nous avons enregistré le spectre d'émission des ions Sm<sup>3+</sup> dans la matrice d'hôte dans le domaine spectral (500 – 700 nm) est présenté dans la Figure (IV.3). Toutes les bandes observées se rapportent aux transitions 4f – 4f des ions Sm<sup>3+</sup>. Conformément au diagramme d'énergie des ions Sm<sup>3+</sup>, les bandes enregistrées aux longueurs d'onde 562, 598 et 645 sont attribuées aux fluorescences respectivement : <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> et <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>. L'intensité de luminescence de toutes les bandes d'émission augmente jusqu'à 1% de la teneur en Sm<sup>3+</sup>, puis diminue en raison de la désactivation de la luminescence [23]. La fluorescence <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> domine, en termes d'intensité, les deux autres émissions. Le processus qui engage ces émissions selon la littérature est présenté sur la figure (IV.4). Une excitation des ions Sm<sup>3+</sup> s'opère dans les niveaux thermalisés <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> suivie d'une désexcitation non-radiative sur le niveau émetteur <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>. De là a lieu une émission radiative <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> vers le niveau fondamental <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>. Une partie de la population du niveau émetteur <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> peut se désexciter par relaxation multiphonon pour peupler les niveaux thermalisés <sup>6</sup>H<sub>7/2</sub> conduisant à l'émission observée avec une forte intensité relative.

Le rapport d'intensité de luminescence (rouge / orange) entre le dipôle électrique et le dipôle magnétique de la transition détermine la symétrie autour des ions RE. Un ratio plus élevé confirme une nature plus asymétrique [24]. Le rapport <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>9/2</sub> (ED) / <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

(MD) des verres préparés passe de 2,53 à 3,26, ce qui est confirmé par la théorie de Judd-Ofelt. L'intensité PL de la transition  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (ED) de l'ion Sm<sup>3+</sup> est plus intense que la transition  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  (MD), ce qui indique que la nature asymétrique est prédominante [25].

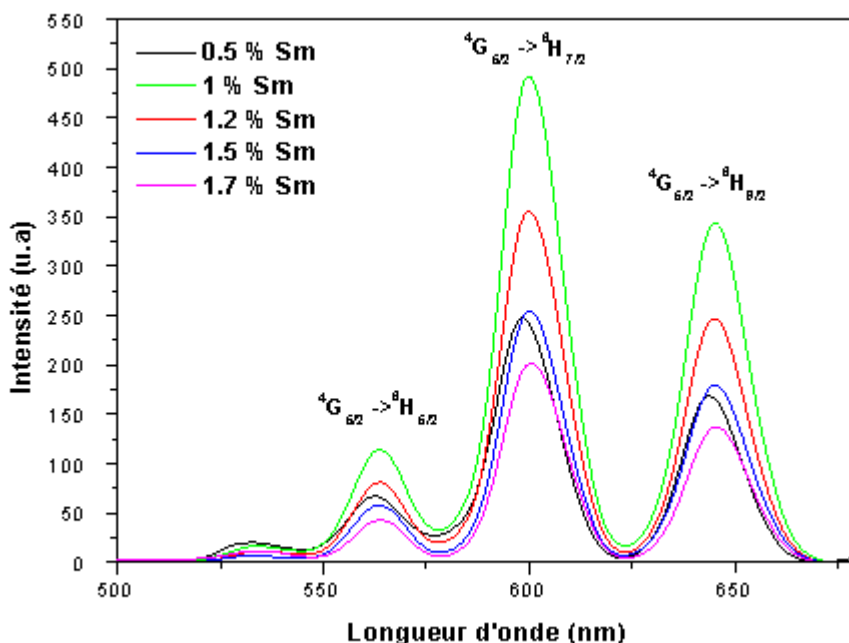


Figure (IV.3) : Spectres de photoluminescence après excitation à 400 nm des échantillons

dopés Sm<sup>3+</sup>

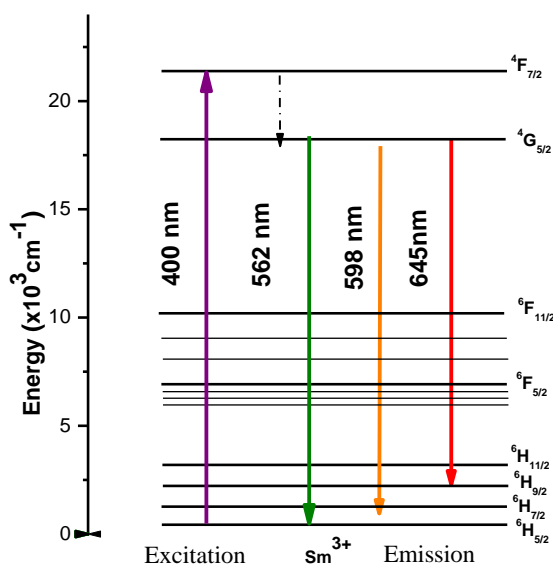


Figure (IV.4) : Diagramme des niveaux d'énergie du samarium et transitions observées



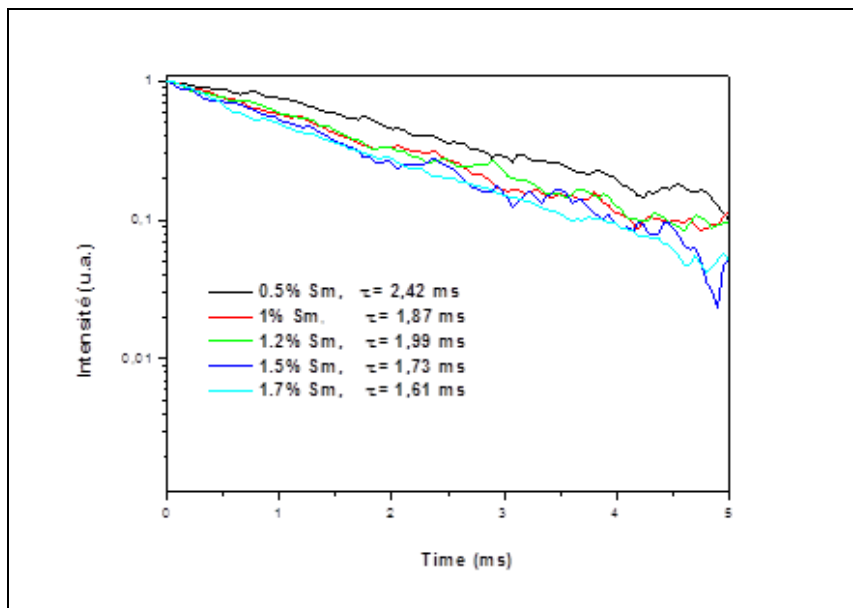
## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

La Figures (IV.3) montre bien la dépendance de l'intensité intégrée de PL avec la concentration Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le verre. Il a été constaté que l'intensité de PL augmente jusqu'à une concentration critique correspond à 1 mol.% en Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Au-delà de cette concentration, la densité des ions Sm<sup>3+</sup> augmente de façon très importante entraînant une forte interaction entre ces ions et par suite une augmentation des processus non radiatifs. Ceci s'accompagne d'une diminution de l'intensité de PL: c'est le phénomène d'auto-extinction de l'émission [26].

### II. 2. Mesure des durées de vie

L'étude du temps de déclin de l'intensité de PL des ions samarium a fait l'objet de plusieurs études du fait de son importance pour les applications en optoélectronique. La figure (IV.5) présente les courbes de déclin de luminescence dans les verres de phosphates dopés Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous une longueur d'onde d'excitation 400 nm température ambiante.

La première observation est que la décroissance de l'intensité de PL ne suit pas une exponentielle simple pour les verres de phosphate élaborés, ce qui indique l'existence de mécanismes de transfert d'énergie de type donneurs – accepteurs [27,28].



**Figure (IV.5) :** Courbes de déclin de la durée de vie dans les verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup>.

La durée de vie mesurée est donnée par l'expression:

$$\tau = \frac{1}{I_0} \int I(t) dt \quad (IV.10)$$

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

Où  $I(t)$  et  $I_0$  sont les intensités de PL à l'instant  $t$  et à  $t = 0$ , respectivement.

Les différentes valeurs de la durée de vie mesurée et la durée de vie radiative calculées à partir de Théorie de Judd-Ofelt de PNZSm0.5, PNZSm1, PNZSm1.2, PNZSm1.5 et Les PNZSm1.7 sont regroupées dans le Tableau (IV.5).

**Tableau (IV.5) : Durées de vie radiatives mesurées et rendement quantique dans les verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup>.**

Echantillons	$\tau_{\text{mea}}(\text{ms})$	$\tau_r(\text{ms})$	$\eta$ (%)
<b>PNZSm0.5</b>	2.42	2.98	81.20
<b>PNZSm1</b>	1.99	2.51	79.28
<b>PNZSm1.2</b>	1.87	2.50	74.80
<b>PNZSm1.5</b>	1.73	2.46	70.32
<b>PNZSm1.7</b>	1.61	2.31	69.60

Nous avons observé que la durée de vie mesurée du niveau  $^4G_{5/2}$  était toujours inférieure à la durée de vie radiative. Ceci est dû aux transitions non-radiatives découlant de la relaxation multiphonon de l'interaction des ions Sm<sup>3+</sup> avec les vibrations de la matrice de l'hôte [29]. Comme on peut le constater, la durée de vie mesurée et la durée de vie radiative décroît avec l'augmentation de la concentration en Sm<sup>3+</sup> due au transfert d'énergie non radiative.

Le rendement quantique ( $\eta$ ) est calculé à partir de la durée de vie, obtenue par la théorie de Judd-Ofelt, et celle mesurée expérimentalement  $\tau_{\text{mes}}$ . Il est donné par la formule suivante [30].

$$\eta(\%) = \frac{\tau_{\text{mes}}}{\tau_r} \quad (\text{IV.11})$$

Les valeurs de rendement quantique pour les verres de phosphate PNZSm sont présentés dans le Tableau (IV.5). Le rendement quantique diminue avec l'augmentation de la concentration des ions Sm<sup>3+</sup>. Les valeurs trouvées sont 81.20 et 69.60 % respectivement de 0.5 à 1.7 mol%.

Le rendement quantique pour le niveau  $^4G_{5/2}$  de verre PNZSm0,5 est de 81,20%, ce qui est supérieur à celui de PKFBASm: 1,0 (56%) [31], verre PKFBASm: 0,05 (75%) [31] et NZLS (44%) [33].

Le rendement quantique est également considérée comme un paramètre important pour caractériser le matériau hôte laser. On peut en conclure que le verre PNZSm0.5 peut être considéré comme un bon candidat pour l'émission laser.

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

### II. 3. Mesure de la section efficace d'émission

La détermination de la section efficace d'émission est un paramètre fondamental pour la caractérisation d'un matériau optiquement actif.

Considérons une transition entre deux états ayant pour probabilité de transition spontanée  $A_{tot}$  alors la section efficace d'émission est donnée par :

$$\sigma_e = \frac{\lambda_p^4 A_{tot}}{8\pi n^2 \Delta\lambda_{eff}} \quad (IV.12)$$

Avec  $\lambda_p$  : la longueur d'onde du pic d'émission,  $n$  : l'indice de réfraction et  $\Delta\lambda_{eff}$  : la longueur effective de la transition calculée par la relation suivante :

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{I_{max}} \quad (IV.13)$$

Avec  $I(\lambda)$  est l'intensité d'émission à la longueur d'onde  $\lambda$  et  $I_{max}$  est l'intensité à la longueur d'onde maximale  $\lambda$ .

Comme on peut le voir dans le tableau (IV.6), la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission (FWHM) est assez importante. Cette propriété est très intéressante pour concevoir des lasers accordables délivrant une puissance relativement constante dans un large intervalle de longueur d'onde.

**Tableau (IV.6) : Largeur à mi-hauteur, la longueur d'onde d'émission, Section efficace d'émission et gain des verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup>.**

Transitions		PNZSm0.5	PNZSm1	PNZSm1.2	PNZSm1.5	PNZSm1.7
$4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$	FWHM (nm)	18.5	16.5	16	15.5	15
	$\lambda_p$ (nm)	562.5	563.5	563.5	563.5	564
	$\sigma_e$ ( $\times 10^{-22}$ cm <sup>2</sup> )	0.31	0.47	0.36	0.28	0.25
	$\sigma_e \times$ FWHM ( $\times 10^{-22}$ nm.cm <sup>2</sup> )	5.73	5.75	5.76	4.34	3.75
$4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$	FWHM (nm)	18	17.5	18	17.5	17.5
	$\lambda_p$ (nm)	598.5	600	600	600.5	600.5
	$\sigma_e$ ( $\times 10^{-22}$ cm <sup>2</sup> )	4.15	4.65	4.23	4.08	4.02
	$\sigma_e \times$ FWHM ( $\times 10^{-22}$ nm.cm <sup>2</sup> )	74.7	81.73	76.14	71.4	70.35
$4G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2}$	FWHM (nm)	17.5	18	17.5	18	18
	$\lambda_p$ (nm)	643.5	645	645	645	645.5
	$\sigma_e$ ( $\times 10^{-22}$ cm <sup>2</sup> )	2.70	2.95	2.82	2.64	2.55
	$\sigma_e \times$ FWHM ( $\times 10^{-22}$ nm.cm <sup>2</sup> )	47.25	53.1	49.35	47.52	45.9

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

---

La section efficace d'émission  $\sigma_e$  et FWHM sont des paramètres importants dans la réalisation des amplificateurs optique à haut débit et d'amplification à gain élevé. Les propriétés de la bande passante de l'amplificateur optique peuvent être évaluées à partir des produits (FWHM).( $\sigma_e$ ), plus ce produit est élevé, plus les propriétés de l'amplificateur sont meilleures.

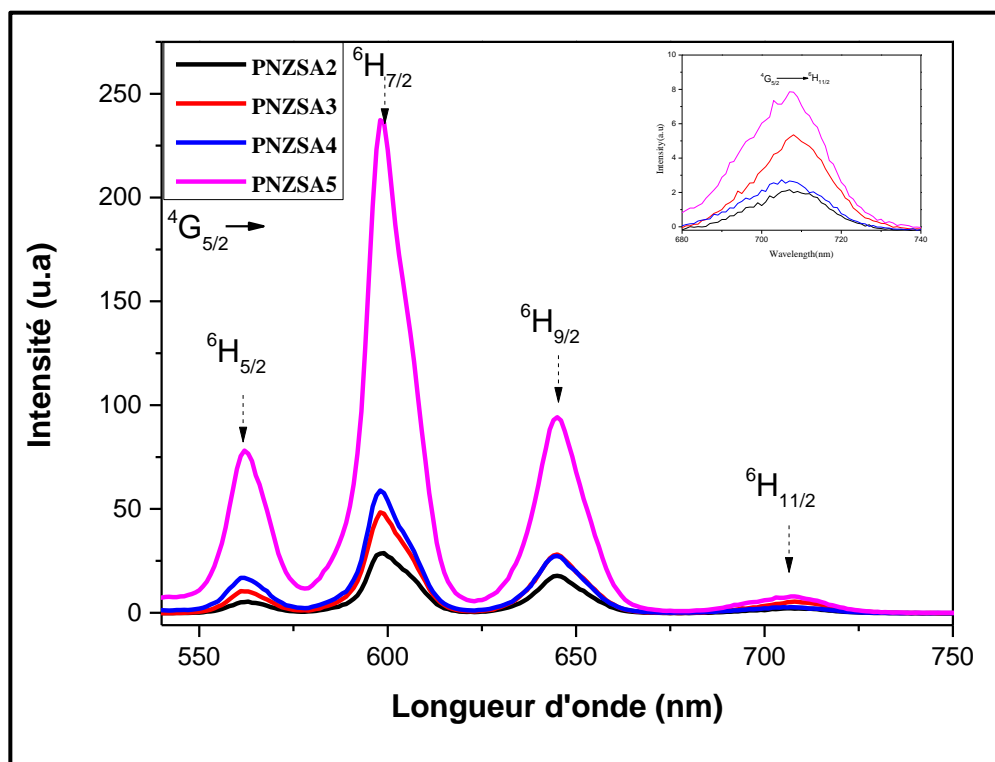
D'après le tableau (IV.6), on voit que la valeur de La section efficace d'émission stimulée, pour le verre PNZSm1 est plus élevée. Cependant, les valeurs de ( $\sigma_e$ ) pour la transition  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  étaient dans le même ordre que celles de NZLS [33] et supérieures à celles de PKMASm10 [34] et NaTFP [35]. La valeur importante de la section efficace d'émission stimulée conduit à des applications laser à gain élevé [36]. ce qui indique que le verre PNZSm1 est un matériau favorable pour les amplificateurs optiques.

### III. Spectroscopie d'émission des verres de phosphate codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs

#### III.1. Spectres de Luminescence

Les spectres de luminescence des verres de phosphates codopés Sm<sup>3+</sup> / Ag NPs sont mesurés à la température ambiante. Les verres préparés obtenus dans la gamme de longueurs d'onde de 500 à 700 nm sous excitation directe d'ions Sm<sup>3+</sup> (= 404 nm) sont présentés à la figure (IV.6). Quatre échantillons ont été étudiés en faisant varier la concentration en Ag NP de 0,5 à 2,0% en mole. Les pics d'émission observés aux environs de 562, 598, 645 et 707 nm ont été attribués respectivement aux transitions  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  et  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ .

L'intensité maximale déterminée à la longueur d'onde de 598 nm de la transition correspondante est  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ .



**Figure (IV.6) :** Spectres d'émission de verres de phosphates co-dopés  $\text{Sm}^{3+} / \text{AgNPs}$  avec une longueur d'onde d'excitation de 404 nm.

A partir des spectres d'émission, on remarque que l'intensité de l'émission par rapport aux transitions  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  et  $11/2$ ) augmente avec l'ajout d'argent, ce qui souligne la contribution majeure du codopage à augmenter l'intensité de cette émission cette émission devient plus intense en augmentant la concentration de l'argent. Il y a plusieurs raisons pour augmenter l'intensité de la luminescence, les plus importantes:

- \* Le champ local induit par la résonance Plasmon de Surface (RPS) de NPs d'Ag [37-39].
- \* Le transfert d'énergie du métal d'argent aux ions  $\text{Sm}^{3+}$  ( $\text{Ag} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ) peut être proposé comme étant efficace pour l'amélioration de l'intensité de la photoluminescence [40,41].

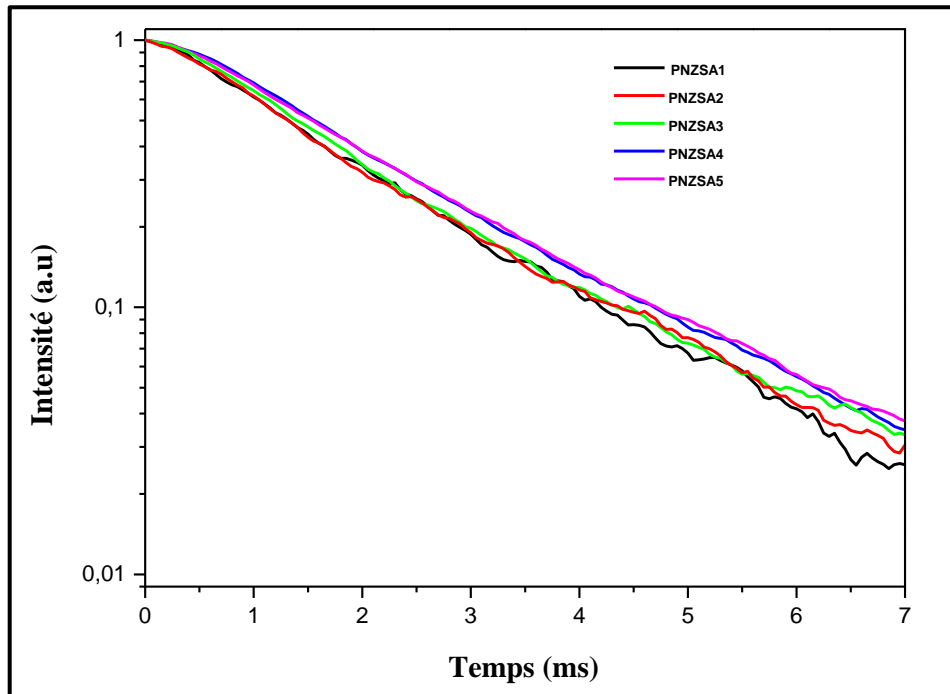
Les spectres d'émission consistent en une bande d'émission potentiellement rouge orangé dans la région visible correspondant à la transition  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ , ce qui est souhaitable pour un stockage optique à haute densité, les écrans couleur et les diagnostics médicaux.

### III.2. Mesure de durée de vie

L'étude du temps de déclin de l'intensité de PL des ions samarium a fait l'objet de plusieurs études du fait de son importance pour les applications en optoélectronique. Nous représentons sur la Figure (IV.7) les courbes de déclin de la luminescence dans les verres de

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés $\text{Sm}^{3+}$ et codopés $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$ NPs (effet de la concentration en argent)

phosphates codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs (1/0, 1 / 0,5, 1/1, 1 / 1,5 et 1/2) % mol à température ambiante.



*Figure (IV.7) : Spectres de déclin des verres de phosphates codopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs à différentes concentrations*

La figure (IV.7) montre une décroissance non exponentielle de l'intensité de PL pour les verres élaborés, ce qui indique l'existence du mécanisme de transfert d'énergie à l'intérieur du réseau [27,42 ,43].

La première observation est que la décroissance de l'intensité de PL ne suit pas une exponentielle simple pour les verres de phosphate élaborés, ce qui indique l'existence de mécanismes de transfert d'énergie à l'intérieur du réseau de type donneurs – accepteurs [44]. Dans le cas d'un monodopage, le transfert est assuré par interactions dipolaires entre les ions alors que dans le cas du codopage, l'ion Ag se comporte comme donneur et l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  comme accepteur vu qu'un recouvrement spectral total est observé entre l'émission d'Ag NPs et l'absorption de  $\text{Sm}^{3+}$ .

Les différentes valeurs de la durée de vie ont été déterminées et sont résumées dans le tableau(IV.7).

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

*Tableau (IV.7) : Durées de vie mesurées des verres de phosphates codopés Sm<sup>3+</sup>/AgNPs.*

verre	PNZSA1	PNZSA2	PNZSA3	PNZSA4	PNZSA5
$\tau_{mes}$ (ms)	1.77	1.78	1.81	1.85	1.97

A partir du tableau(IV.7), la durée de vie relative augmente progressivement de 1.77 ms pour l'échantillon monodopé (PNZSA1) à 1.97 ms pour les échantillons codopés (PNZSA2, PNZSA3, PNZSA4et PNZSA5).

L'augmentation de la durée de vie est due à l'augmentation du champ local induit par la RPS à la suite de la croissance des NPs d'Ag, ainsi est due au transfert d'énergie à partir de la surface des NPs d' Ag vers les ions Sm<sup>3+</sup> [45-47].

Le mécanisme de transfert d'énergie de Ag à Sm<sup>3+</sup> est expliqué à partir du diagramme de niveaux d'énergie du verre co-dopé (Ag NPs / Sm<sup>3+</sup>), présenté à la figure (IV.8). Sous irradiation proche de l'ultraviolet les ions Ag sont pompés vers le niveau supérieur et enfin atteindre état fondamental avec émission de radiations, cette énergie de radiation émise par Ag est partiellement réabsorbée par les ions Sm<sup>3+</sup> dans l'état fondamental et passe aux niveaux d'énergie les plus élevés. Elle se détend ensuite de manière non radiative vers l'état fondamental avec une émission rouge-orange amélioré [48].

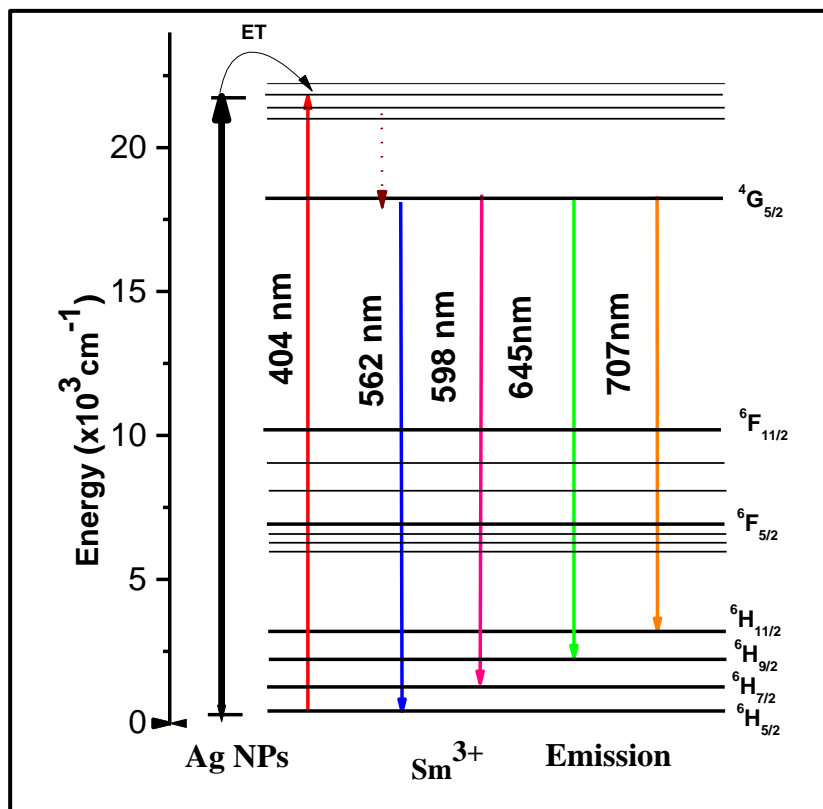


Figure (IV.8) : Diagramme des niveaux d'énergie pour les verres de phosphates codopés  $\text{Sm}^{3+}$  / Ag NPs

## Conclusion

Ce chapitre est consacré aux propriétés spectroscopiques des verres de phosphate dopés  $\text{Sm}^{3+}$ .

Nous avons utilisé la théorie de Judd-Ofelt pour déterminer les paramètres de Judd-Ofelt, les probabilités de transitions radiatives, les rapports de branchements et les durées de vies radiatives relatives à chaque transition de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  dans la matrice de verre de phosphate. Sur la base des spectres d'absorption, les paramètres d'intensité Judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  pour les verres de phosphate ont été déterminés. Le paramètre  $\Omega_2$  augmente de manière monotone avec l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Sm}^{3+}$ . Les valeurs plus grandes du paramètre  $\Omega_2$  dans les verres étudiés indiquent le degré de covalence plus élevé entre les ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ .

L'intensité PL de toutes les bandes d'émission augmente jusqu'à 1% de la teneur en  $\text{Sm}^{3+}$ , puis diminue en raison de la désactivation de la luminescence. La section efficace d'émission stimulée a été déterminée et sa valeur importante conduit à des applications laser à gain élevé. L'efficacité quantique considérée comme un paramètre important pour caractériser



## **Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)**

---

le matériau hôte laser a été calculée. On peut en conclure que le verre PNZSm0.5 peut être considéré comme un bon candidat pour l'émission laser.

Nous avons étudié l'effet de la concentration en argent sur les propriétés spectroscopiques des verres synthétisés. On constate que l'augmentation de la concentration est de technique efficace pour faire croître les nanoparticules d'argent.

Les différents paramètres optiques sont optimisés par une étude de l'effet de la concentration des NPs d'Ag. Nous avons montré que la bande RPS des NPs d'Ag ainsi qu'un transfert d'énergie efficace des NPs d'Ag vers les ions Sm<sup>3+</sup> sont à l'origine de l'importante amélioration de l'intensité de la luminescence.

Ces verres peuvent être utiles en tant que des dispositifs émettant de la lumière orange dans les domaines de la photonique et des dispositifs électroniques optiques.

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

---

### Références :

- [1]. K. Kuriki, Y. Koike, Chem.Rev 102 (2002) 2347.
- [2]. C. Koeppen, S. Yamada, G. Jiang, and A. F. Garito, J.Opt.Soc.Am.B 14 (1997) 1.
- [3]. S. Jiang, T. Luo, B.C. Hwang, F. Smekatala, K. Seneschal, J. Lucas, N. Peyghambarian, J. Non-Cryst.Solids 364 (2000) 263.
- [4]. A. Agarwal, I. Pal, S. Sanghi, M.P. Aggarwal, Opt. Mater 32 (2009) 339.
- [5]. T. Suhasini, J. S.Kumar, T. Sasikala, K.Jang, H.S.Lee, M. Jayasimhadri, J. H. Jeong, S.S.Yi, L. R.Moorthy, Opt. Mater 31 (2009) 1167.
- [6]. M.A.K.Elfayoumi, M.Farouk, M.G.Brikc, M.M.Elokr, J.Alloys Compd 492 (2010) 712.
- [7]. Ahmed M. Naser, Sauli Zalman, Hashim Uda, Al-Douri Yarub, Int. J.Nanoelectron. Mater. 2 (2009) 189–195.
- [8]. M. Dejneka, E. Snitzer et R.E.Riman, J.Lum. 65(1995)227.
- [9]. R.Reisfeld, Structure and Banding 22(1973)53.
- [10]. B. R.Judd, Phys. Rev, 127 (1962) 750.
- [11]. G.S.OfeIt, J. Chem.Phys, 37 (1962) 511.
- [12]. T.Murata., H.Takebe, K.Morinaga, J.Am.Ceram.Soc 81(1998) 249.
- [13]. H. Takebe, Y. Nageno, K. Morigana, J. Am. Ceram.Soc 78 (1995)1161.
- [14]. N.S. Hussain, V. Aruna, S. Buddhudu, Absorption and photoluminescence spectra of Sm<sup>3+</sup>:TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Li<sub>2</sub>O, Mater. Res. Bull. 15 (2000) 703-709.
- [15]. J.S. Kumar, K. Pavani, T. Sasikala, A.S. Rao, N.K. Giri, S.B. Rai, L.R. Moorthy, Photoluminescence and energy transfer properties of Sm<sup>3+</sup> doped CFB glasses, Solid Stat. Sci. 13 (2011) 1548-1553.
- [16]. Y.K. Sharma, S.S.L. Surana, R.P. Dubedi, V. Joshi, Spectroscopic and radiative properties of Sm<sup>3+</sup> doped zinc fluoride borophosphate glasses, Mater. Sci. Eng. B. 119 (2005) 131-135.
- [17]. D.C.Yeh, R.R. Petrin, W.A.Sibley, Phys.REv.B 39(1989)80.
- [18]. R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.
- [19]. H. Gebavi, D. Milanese, R. Balda, M. Ivanda, F. Auzel, J. Lousteau, J. Fernandez, M.
- [20]. D.C. Yeh, R.R. Petrin and W.A. Sibley, Phys. Rev. B, 39, (1989), 80-90.
- [21]. A.A. Kaminskii, Laser Crystals, Springer, Berlin, (1981).
- [22]. M. J.Weber, Phys.Rev 157 (1967) 262.
- [23]. C. Bouzidi, M. Ferhi, H. Elhouichet, M. Ferid, Structural and luminescence properties of (Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)MoO<sub>4</sub> powders, J. Lumin. 179 (2016) 230-235.

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés $\text{Sm}^{3+}$ et codopés $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$ NPs (effet de la concentration en argent)

---

- [24]. S. Arunkumar, K. Marimuthu, Concentration effect of  $\text{Sm}^{3+}$  ions in  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  glasses structural and luminescence investigations, *J. Alloys Compd.* 565 (2013) 104-114.
- [25]. K.S.V. Sudhakar, M.S. Reddy, L.S. Rao, N. Veeraiah, Influence of modifier oxide on spectroscopic and thermo luminescence characteristics of  $\text{Sm}^{3+}$  ion in antimony borate glass system, *J. Lumin.* 128 (2008) 1791-1798.
- [26]. S. Shionoya and W. M. Yen, « phosphor handbook », CRC Press, Boca Raton, (1999).
- [27]. P.Pernice, A. Aronne, E. Fanelli, A. Paleari, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 2150.
- [28]. H. Elhouichet, S.Daboussi, H.Ajlani, A.Najar, A.Moadhen, M.Oueslati.*J.of Luminescence* 111 (2005) 329–337.
- [29]. R. Vijayakumar, K. Maheshvaran, V. Sudarsan, K. Marimuthu *J. Lumin.* 154 (2014) 160.
- [30]. M. J. Weber, *Phys. Rev.* 157, 262, (1967).
- [31]. B.C. Jamalaihah, M.V.V. Kumar, K.R. Gopal, Fluorescence properties and energy transfer mechanism of  $\text{Sm}^{3+}$  ion in lead telluroborate glasses, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1643–1647.
- [32]. A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Investigation of spectroscopic properties of Sm-Eu codoped phosphate glasses, *Displays* 48 (2017) 61-67.
- [33]. A. Langar, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, Investigation of spectroscopic properties of Sm-Eu codoped phosphate glasses, *Displays* 48 (2017) 61-67.
- [34]. C.S. Rao, C.K. Jayasankar, Spectroscopic and radiative properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped K-Mg–Al phosphate glasses, *Optics Commun.* 286 (2013) 204–210.
- [35]. M. Jayasimhadri, L.R. Moorthy, S.A. Saleem, R.V.S.S.N. Ravikumar, Spectroscopic characteristics of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped alkali fluorophosphate glasses, *Spectrochim. Acta Part A.* 64 (2006) 939–944.
- [36]. Y.N.C.R. Babu, P.S.R. Naik, K.V. Kumar, N.R. Kumar, A.S. Kumar, Spectral investigations of  $\text{Sm}^{3+}$  doped lead bismuth magnesium borophosphate glasses, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 113 (2012) 1669–1675.
- [37]. Amjad, R.J., et al., Annealing time dependent up-conversion luminescence enhancement in magnesium–tellurite glass. *Journal of Luminescence*, 2013. 136: p. 145-149.
- [38]. Amjad, R.J., et al., Enhanced infrared to visible upconversion emission in  $\text{Er}^{3+}$  doped phosphate glass: role of silver nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 2012. 132(10): p. 2714-2718.
- [39]. Som, T. and B. Karmakar, Surface plasmon resonance and enhanced fluorescence application of single-step synthesized elliptical nano gold-embedded antimony glass dichroic nanocomposites. *Plasmonics*, 2010. 5(2): p. 149-159.
- [40]. Z.A.S.Mahraz, M.R.Sahar, S.K.Ghoshal, M.R.Dousti, R.J.Amjad, *Mater.Lett* 112 (2013) 136.

## Chapitre IV : Etude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm<sup>3+</sup> et codopés Sm<sup>3+</sup>/Ag NPs (effet de la concentration en argent)

---

- [41]. J.J. Li, R.F. Wei, X.Y. Liu, H. Guo, Optics Express 20 (2012) 9.
- [42]. M. J. Weber, Phys. Rev B 4 (1971) 2932.
- [43]. H. Elhouichet, S. Daboussi, H. Ajlani, A. Najar, A. Moadhen, M. Oueslati. J. of Luminescence 111 (2005) 329–337.
- [44]. H. Fares, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, J. Appl. Phys. 117 (2015) 193102.
- [45]. O. Malta, M. Couto dos Santos, Chem. Phys. Lett 174 (1990) 13.
- [46]. T. Hayakawa, S. Selvan, M. Nogami, Appl. Phys. Lett 74 (1999) 1513.
- [47]. Chandragiri Parthasaradhi Reddy et al, Advances in Materials Physics and Chemistry 4 (2014) 165-171.

# Conclusion générale

### Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation des verres de phosphates dopés aux ions terres rares ( $\text{Sm}^{3+}$ ) et codopés aux nanoparticules métalliques (Ag). Ces matériaux sont intéressants pour l'étude des systèmes optiquement actifs, tels que les amplificateurs optiques et les lasers.

Nous avons préparé par la méthode de trempe des verres de phosphates dopés aux ions ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs), Dans la première partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, thermiques et optiques des verres de phosphates élaborés. Par la suite nous avons étudié les propriétés spectroscopiques de luminescence et de l'émission sur les verres de phosphates dopés ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs).

Les résultats de diffraction des rayons X ne montrent que des bandes larges ce qui confirme l'état amorphe des verres élaborés. Dans un deuxième temps, ces échantillons sont caractérisés par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) pour déterminer leurs comportements en fonction de la température. Cette caractérisation met en évidence les changements physiques et chimiques qui interviennent par augmentation de la température et permet de déterminer la valeur de ces températures de changement d'états tels que la température de la transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de début de cristallisation ( $T_x$ ) et la stabilité thermique définie par la différence entre ces deux températures:  $\Delta T = T_x - T_g$ . Les résultats montrent une bonne stabilité thermique car la différence  $\Delta T$  est supérieure à 100 °C pour tous les échantillons élaborés. La caractérisation par spectroscopie Raman et FTIR ont permis d'identifier les différents modes de vibrations présents dans la matrice vitreuse.

Les analyses des spectres d'absorption dans la région ultra-violette ont permis de déterminer les valeurs du gap optique correspondant aux transitions directe et indirecte. Les résultats montrent que les transitions sont directes avec une énergie de gap qui diminue notablement après dopage aux ions  $\text{Sm}^{3+}$ .

Nous nous sommes intéressés à l'étude par spectroscopie optique des ions  $\text{Sm}^{3+}$  dans des verres de phosphates et à l'analyse par le modèle de Judd-Ofelt qui est basé sur le spectre d'absorption. En utilisant un programme de calcul, les paramètres de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ ) sont calculés pour différentes concentrations en ions  $\text{Sm}^{3+}$ . A partir de ces paramètres nous avons déterminé les probabilités d'émission spontanée, le facteur de qualité ( $\Omega_2/\Omega_4$ ), les durées de vie des niveaux émetteurs ainsi que les rapports de branchement d'une transition donnée.

Sur la base des spectres d'absorption, les paramètres d'intensité Judd-Ofelt  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  pour les verres de phosphate dopés  $\text{Sm}^{3+}$  ont été déterminés. Le paramètre  $\Omega_2$  (Judd-Ofelt) augmente de manière monotone avec l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Sm}^{3+}$ . Les

## Conclusion générale

---

valeurs plus grandes du paramètre  $\Omega_2$  dans les verres étudiés indiquent le degré de covalence plus élevé entre les ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ .

Les échantillons élaborés sont caractérisés par photoluminescence (PL). Cette caractérisation montre la présence des pics d'émissions, dans l'infrarouge et le visible, relatifs aux transitions entre les niveaux d'énergie de l'ion samarium  $\text{Sm}^{3+}$ .

L'intensité PL de toutes les bandes d'émission augmente jusqu'à 1% de la teneur en  $\text{Sm}^{3+}$ , puis diminue en raison de la désactivation de la luminescence. La section efficace d'émission stimulée a été déterminée et sa valeur importante conduit à des applications laser à gain élevé. L'efficacité quantique considérée comme un paramètre important pour caractériser le matériau hôte laser a été calculée. On peut en conclure que le verre PNZSm0.5 peut être considéré comme un bon candidat pour l'émission laser.

Dans le cas du codopage tous les spectres de PL sous la longueur d'onde d'excitation de 404 nm ont présenté quatre pics significatifs centrés à 562, 599, 644 et 702 nm qui sont attribuées aux luminescences respectivement :  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  et  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ , montrent une augmentation de l'émission des ions  $\text{Sm}^{3+}$  avec l'incorporation d'argent. L'effet de la concentration d'Ag a montré que la RPS des NPs d'Ag ainsi que le transfert d'énergie des NPs d'Ag vers les ions  $\text{Sm}^{3+}$  sont à l'origine de l'importante amélioration de l'intensité de la luminescence. Ces verres peuvent être utiles en tant que des dispositifs émettant de la lumière orange dans les domaines de la photonique et des dispositifs électroniques optiques.

### Comme perspectives:

- Améliorer d'avantage les propriétés thermiques, mécaniques et optiques des verres de phosphates par ajout de nouveaux oxydes modificateurs et intermédiaires.
- Fibrage optique et étude de l'amplification optique dans ces fibres dopées  $\text{Sm}^{3+}$ .
- On peut faire les mesures de la conductivité électrique et les propriétés diélectriques et magnétiques des verres de phosphate élaborés.
- Synthèses des verres multi-dopés TR et NPs comme :  $\text{Sm}^{3+}/\text{Au NPs}$  ;  $\text{Sm}^{3+}/\text{Au NPs}/\text{Ag NPs}$  et étudier les mécanismes de transfert d'énergie.

## Résumé

---

### Résumé :

Des verres de phosphate avec des compositions chimiques de  $(42.5 + x/2) \text{P}_2\text{O}_5 - (42.5 + x/2) \text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - x\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $(42 + x/2) \text{P}_2\text{O}_5 - (42 + x/2) \text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - 1\text{Sm}_2\text{O}_3 - x \text{Ag}_2\text{O}$  ont été synthétisés par une méthode de trempe à l'état fondu. Nous avons étudié l'influence du dopage  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs sur les propriétés optiques des verres de phosphates. La diffraction des rayons X indique que les échantillons ont une structure amorphe. Les mesures de DSC montrent une bonne stabilité thermique des verres de phosphate. Les investigations structurales sont effectuées par les deux techniques spectroscopiques vibrationnelles, FTIR et Raman. En utilisant le spectre d'absorption, l'analyse de Judd-Ofelt a été appliquée aux bandes d'absorption de  $\text{Sm}^{3+}$  ( $4f^5$ ) afin de déterminer les trois paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt (JO). Selon les valeurs obtenues pour  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$ , ont été identifiées certaines propriétés radioactives. Les spectres de photoluminescence (PL) montrent trois transitions de  $\text{Sm}^{3+}$ :  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  (600 nm),  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  (564 nm) et  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  (645 nm)). La durée de vie radiative ( $\tau_r$ ) et les sections efficaces d'émission stimulée calculée en utilisant la méthode J-O et la durée de vie mesurée ( $\tau_{\text{mea}}$ ) déterminée expérimentalement pour le niveau  $^4\text{G}_{5/2}$  ont été discutés et comparés à celles d'autres travaux. Avec les faibles facteurs de qualité spectroscopique  $\Omega_4/\Omega_6$  (0,62), nous nous attendons à une émission laser infrarouge relativement importante.

Nous avons étudié l'effet de la concentration en argent sur les propriétés spectroscopiques des verres synthétisés, et nous montrons une augmentation de l'émission des ions  $\text{Sm}^{3+}$  avec l'incorporation d'argent. L'effet de la concentration d'Ag a montré que la RPS des NPs d'Ag ainsi que le transfert d'énergie des NPs d'Ag vers les ions  $\text{Sm}^{3+}$  sont à l'origine de l'importante amélioration de l'intensité de la luminescence. Ces verres peuvent être utiles en tant que des dispositifs émettant de la lumière orange dans les domaines de la photonique et des dispositifs électroniques optiques.

**Mots clés:** Ions de terres rares; Nanoparticules d'argent; Paramètres Judd-Ofelt ; Propriétés thermiques; Propriétés optiques ; Samarium; Spectres d'absorption; Spectroscopie vibrationnelle; Verres de phosphate.



## Abstract

---

### Abstract:

Phosphate glasses with chemical compositions of  $(42.5 + x/2) \text{P}_2\text{O}_5 - (42.5 + x/2) \text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - x\text{Sm}_2\text{O}_3$  and  $(42 + x/2) \text{P}_2\text{O}_5 - (42 + x/2) \text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - 1\text{Sm}_2\text{O}_3 - x\text{Ag}_2\text{O}$  were synthesized by melt quenching method. We investigated the influence of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}/\text{Ag}$  NPs doping on the optical properties of phosphate glasses. X-Ray Diffraction indicates that the samples have an amorphous structure. DSC measurements show a good thermal stability of phosphate glasses. The structural investigations are carried out by the two vibrational spectroscopic techniques, FTIR and Raman. Using the absorption spectra, Judd-Ofelt analysis was applied to absorption bands of  $\text{Sm}^{3+} (4f^5)$  to carry out the three phenomenological parameters of Judd-Ofelt (JO). According to the obtained values of  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  and  $\Omega_6$ , some radiative properties were theoretically determined. Photoluminescence (PL) spectra show three transitions of  $\text{Sm}^{3+}$ :  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  (600 nm),  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  (564 nm) and  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  (645 nm).

The radiative lifetime ( $\tau_r$ ) and the stimulated emission cross sections calculated using JO method and the measured lifetime ( $\tau_{\text{mea}}$ ) determined experimentally for  ${}^4\text{G}_{5/2}$  level, were discussed and compared with those of other works. With the weak spectroscopic quality factors  $\Omega_4/\Omega_6$  (0.62), we expect a relatively prominent infrared laser emission. We studied the effect of silver concentration on the spectroscopic properties of synthesized glasses, and we show an increase in the emission of  $\text{Sm}^{3+}$  ions with the incorporation of silver. The effect of Ag concentration showed that the RPS of the Ag NPs as well as the energy transfer from the Ag NPs to the  $\text{Sm}^{3+}$  ions are responsible for the significant improvement in the luminescence intensity. These glasses may be useful as orange light emitting devices in the fields of photonics and optical electronic device.

**Keywords:** Absorption spectra; Judd-Ofelt parameters; Optical properties; Phosphate glasses; Rare earth ions; Samarium; Silver nanoparticles; Thermal properties; Vibrational spectroscopy.

ملخص:

زجاج الفوسفات ذو التركيب الكيميائي:  $(42.5+x/2) \text{P}_2\text{O}_5 - (42.5+x/2) \text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - x \text{Sm}_2\text{O}_3$  و  $(42+x/2) \text{P}_2\text{O}_5 - (42+x/2) \text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - 1\text{Sm}_2\text{O}_3 - x\text{Ag}_2\text{O}$  المنصهرة. درسنا تأثير التطعيم ب  $\text{Sm}^{3+}$  و  $\text{Ag NPs}$  على الخواص البصرية لزجاج الفوسفات. يشير حيود الأشعة السينية إلى أن العينات لها بنية غير متبلورة. تظهر قياسات DSC ثباتاً حرارياً جيداً لزجاج الفوسفات. تم إجراء التحقيقات البنيوية بواسطة اثنين من التقنيات الطيفية الاهتزازية: FTIR ورامان. باستخدام طيف الامتصاص، تم تطبيق تحليل جود-أوفلت على نطاقات الامتصاص  $\text{Sm}^{3+}$  ( $4f^5$ ) لتحديد المعاملات الظاهرية الثلاثة. وفقاً للقيم التي تم الحصول عليها  $\Omega_2$ ،  $\Omega_4$  و  $\Omega_6$  تم تحديد بعض الخصائص المشعة. تُظهر أطيف التلألؤ الضوئي (PL) ثلاثة تحولات للسامريوم:  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  (600nm)،  ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  (564nm) و  ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  (645nm). تم حساب العمر الإشعاعي ( $\tau_r$ ) والمقاطع العرضية للانبعاثات المحفزة باستخدام طريقة جود-أوفلت وطول العمر المقاس ( $\tau_{\text{mea}}$ ) تجريبياً لمستوى  ${}^4\text{G}_{5/2}$  ومقارنتها بالأعمال الأخرى. نظراً لضعف قيمة عامل الجودة الطيفية  $\Omega_4/\Omega_6$  (0.62)، نتوقع انبعاثاً ليزر للأشعة تحت الحمراء كبير نسبياً.

درسنا تأثير تركيز الفضة على الخواص الطيفية للزجاج المدروس وتظهر زيادة في انبعاث أيونات السامريوم مع اضافة الفضة. تأثير تركيز الفضة يظهر  $\text{Ag NPs}$  لـ RPS وكذلك نقل الطاقة من  $\text{Ag NPs}$  إلى أيونات السامريوم المسؤولة عن التحسن الكبير في التلألؤ. قد يكون هذا الزجاج المدروس مفيد للأجهزة التي ينبعث منها الضوء البرتقالي في مجالات الضوئيات والأجهزة الإلكترونية البصرية.

**الكلمات المفتاحية:** الخصائص الحرارية، الخصائص البصرية، أيونات الأرض النادرة، السامريوم، جسيمات الفضة، زجاج الفوسفات، طيف الامتصاص، مطيافية الاهتزاز، معاملات جاد-أوفلت.