

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur
Et De La Recherche Scientifique

N° d'ordre :

N° de série :

Université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued



Faculté Des Sciences exact

Filière: Physique



MEMOIRE

Présentée Pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique Appliquée :

Rayonnement et Energie

Par: Messaouda Magroud - Asma Meneceur

Intitulé

**Etude structurelle et spectroscopique du verre
de Bore ($B_2O_3-Bi_2O_3$) dopée aux Erbium**

Soutenue le: 09/ 06/ 2017

Devant le jury composé de:

Président:	Saïd Mehellou	MAA	Université d'El-Oued
Examineur:	Mebrouk Ghougali	MAA	Université d'El-Oued
Examineur:	Athmane Ben. Haoua	MCB	Université d'El-Oued
Rapporteur:	Belkhir Tioua	MAB	Université d'El-Oued

Année Universitaire 2016/ 2017

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma mère et mon père qui se sont sacrifiés tout au long.

Mes frères et mes sœurs.

Toute la famille Meneceur.

Me Bougie mon chemin mon mari.

mes professeurs

Tous mes amis.

Et tous ceux qui me sont chers.

**Asma Meneceur **

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents,

À mes frères et mes sœurs

À mon fiancé

À toute ma famille

À toutes mes ami(e)s et collègues

A eux tous, je souhaite un avenir plein

de joie, de bonheur et de succès

**MESSAOUDA MAGROUD **

Remerciements

*Nous exprimons toute notre profonde gratitude, notre profonde reconnaissance et nos sincères remerciements à Mr **Tioua Belkhir** Maître de physique à l'université de El Oued, pour nos avoir encadré tout le long de notre travail, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.*

*Que Mr **Mehallou Saïd**, Professeur à l'université d'El-Oued, trouve ici l'expression apporté à ce travail. Nous vraiment le remercions vivement d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous tenons aussi à remercier chaleureusement Mr **B.haoua Othman** et Mr **Ghougali Mebrouk** Professeurs à l'Université d'El-Oued, pour l'honneur qui nous avons fait d'avoir accepté d'examiner ce modeste mémoire.*

En fin, Nous remercions tous qui nous encouragent.

Table des matières

Table des figures	VIII
Liste des tableaux	X
Nomenclature	XI

Chapitre I : Généralités sur les verres

Introduction générale	01
I.1.Introduction	05
I.2.Histoire du verre	05
I.3.Définition du verre	06
I.4.Transition vitreuse	07
I.5.Classification des verres	08
I.5.1. Verres naturels	08
I.5.1.a. Les obsidiennes	08
I.5.1.b. Les Pechsteins	09
I.5.1. c. Les fulgurites	09
I.5.1.d. La palagonite	09
I.5.2. Les verres spéciaux	09
I.5.2.a. Verres d'oxydes lourds	09
I.5.2.b. Verres chalcogénés	11
I.5.2.c. Verres fluorés	12
I.5.2.d. Verres chlorés	14
I.5.2.e. Les verres d'halogénures	14
I.5.2.f. Les verres métalliques	14
I.6.Classification des composition vitreux	15
I.6.1.Les oxydes formateurs	15
I.6.2 Les oxydes modificateurs	15
I.6.3. Les oxydes intermédiaires	16
References de Chapitre I	18

Chapitre II : Spectroscopie des ions de terre rare

II.1.Introduction	21
II.2. Bref historique sur les terres rares	21
II.3. Paramètres fondamentaux des ions des terres rares	23
II.3.1.Configuration électronique des terres rares	23
II.3.2. Termes spectroscopiques, Diagramme d'énergie des terres rares	25
II.3.3. Niveaux d'énergie de l'erbium	26
II.3.3.1 L'Hamiltonien de l'ion libre	26
II.3.3.2. Ion dans une matrice cristalline	27
II.4. Les règles de sélection des transitions électronique.	29
II.5.Interaction des ions de terres rares avec rayonnement électromagnétiques	30
II.5.1 Absorption atomique	30
II.5. 2. Emission atomique	31
II.5.2.a. Emission spontanée	32
II.5. 2.b. Emission stimulée	33
II.6. Force d'oscillateur expérimentale	35
II.7. Conclusion	35
Références de chapitre II	36

Chapitre III: Synthèse de verre et technique de caractérisation expérimentale

III.1.introduction	38
III.2. Synthèse de verre	38
III.3.Synthèse du verre de bore	38
III.3.1.Produits de départ	38
III.3.2.Choix du creuset	39
III.3.3. Les compositions chimiques	39

III.3.4.Étape de Préparation des échantillons vitreux	40
III.3.4.1.Fusion	40
III.3.4.2.Trempe	40
III.3.4.3.Recuit	40
III.3.4.4.Polissage	41
III.4.Méthodes de mesure des verres	43
III.4.1.Mesure Mécanique	43
III.4.1.1.La densité	43
III.4.1.1.a.Principe de la détermination de la densité	43
III.4.1.1.b. Détermination de la densité de solides	44
III.4.1.2.La dureté	44
III.4.1.2.a.La microdurté Vickers	45
III.4.2.Mesure Optique	45
III.4.2.1.Indice de réfraction	45
III.4.2.1.1.Méthodes de mesure de l'indice de réfraction	46
III.4.2.2.Transmission Optique	47
III.4.2.2.1.Mesure dans l'UV-VIS	48
III.4.2.2.1.a. Coefficient d'absorption	50
III.4.2.2.1.b. Section efficace d'absorption	51
III.4.2.2.1.c. Le coefficient de réflexion	51
III.4.2.2.2. Mesure d'analyse structurale	51
III.4.2.2.2.a.Mesure dans l'infrarouge	51
III.4.2.2.2.1.Principe d'un spectrophotomètre traditionnel	53
Références de chapitre III	56

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1.Introduction	58
IV.2.Propriétés des verres on système $(50+x)B_2O_3-(50-x)Bi_2O_3$ ($x=0, 10,20$)	58
IV.2.1.Propriétés mécanique	58
IV.2.1.1.La densité	58

IV.2.2.Propriétés optique	59
IV.2.2.1.Indice de réfraction	59
IV.2.3.Analyses structural	60
IV.2.3.1. Le spectre de transmission infrarouge	60
VI.3. Caractérisation Spectroscopique des verres $(50+x)B_2O_3-(50-x)Bi_2O_3$ ($x=0,$ 10,20) dopés à l'Er ⁺	63
VI.3.1. spectres d'absorptions UV–VIS	63
VI.3.1.2.Section efficace d'absorption	65
VI.3.1.3.Force d'oscillateur expérimentale	66
VII. Conclusion	67
Références de chapitre VI	68
Conclusion générale	70

Liste de figures

Chapitre I

(I-1)	Variation du volume molaire V_m en fonction de la température T	07
(I-2)	Cassure conchoïdal Type le plus courant, qui doit son nom à la forme coquillage de la surface la cassure	08
(I-3)	Obsidienne	08
(I-4)	Éléments tétraédriques silicate de la silice vitreuse	11
(I-5)	Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, chalcogènes.	13
(I-6)	Effet d'un oxyde modificateur (Na_2O) sur une matrice vitreuse (matrice Silicaté)	15
(I-7)	Représentation de la structure d'un verre sodacalcique	16
(I-8)	Substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans la structure d'un verre silicate de sodium	17

Chapitre II

(II-1)	Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s	24
(II-2)	Éclatement des niveaux d'énergie de l'ion Er sous l'effet différentes interactions	28
(II-3)	Diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{+3}	29
(II-4)	Principe de l'absorption	31
(II-5)	Schéma de relaxation atomique, (a) Émission spontanée (b) Émission stimulée	32
(II-6)	Déexcitation stimulée	33

Chapitre III

(III-1)	Polisseuse le Cube	41
(III-2)	Photographie des verres non-dopés du système $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20$)	42
(III-3)	Photographie des verres dopés du système $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20$)	42
(III-4)	balances KERN ALS/ALJ/PLS/PLJ et KERN	43

(III-5)	Principe de dureté Vickers	45
(III-6)	Propagation d'une onde lumineuse du milieu I vers le milieu II	46
(III-7)	Spectrophotomètre UV1800	49
(III-8)	Schéma synthétique du principe du spectromètre d'absorption optique	49
(III-9)	Spectrophotomètre SHIMADZU - IR Affinity – 1	53
(III-10)	Schéma simplifié d'un spectrophotomètre traditionnel	54

Chapitre IV

(IV-1)	Courbe de dispersion de l'indice de réfraction des verres 30 Bi ₂ O ₃ – 70 B ₂ O ₃ et 40 Bi ₂ O ₃ – 60 B ₂ O ₃	58
	Représente le spectre de transmission infrarouge des verre du système	60
(IV -2)	(50+x)B ₂ O ₃ -(50-x)Bi ₂ O ₃ (x=0.,10,20)	
(IV-3)	Spectre d'absorption des verres dopés et non dopés dans la matrice (50+x)B ₂ O ₃ -(50-x)Bi ₂ O ₃	62

Liste de tableaux

Chapitre I

(I-1)	Représentation de l'effet de différents oxydes sur les matrices vitreuses	17
-------	---	----

Chapitre II

(II-1)	Couches électroniques des ions de terre	24
--------	---	----

Chapitre III

(III-1)	Les produits de départ utilisés lors de la synthèse des verres	39
(III-2)	Les compositions chimiques des verres élaborés	39

Chapitre IV

(IV-1)	Valeurs de densité des verres de composition $(50+x)B_2O_3-(50-x)Bi_2O_3$ ($x=0, 10,20$)	57
(IV -2)	Valeurs d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le système $(50+x)B_2O_3-(50-x)Bi_2O_3$ ($x=0, 10,20$)	58
(IV-3)	Les pics observés dans les échantillons de verre $(50+x)B_2O_3-(50-x)Bi_2O_3$ ($x=0.,10,20$)	61
(IV-4)	L'assignement des bandes d'absorption dans le spectre infrarouge des verres $(50+x)B_2O_3-(50-x)Bi_2O_3$ ($x=0.,10,20$)	61
(IV-5)	L'assignement des bandes d'absorption de l'ion d'erbium dans la matrice vitreuse	63
(IV-6)	Représentation des longueurs d'onde, l'absorbance et les largeurs à mi-hauteur des transitions énergétiques de nos deux échantillons dopés à 0.25% d'Erbium	64
(IV-7)	Représentation des longueurs d'onde, Section efficace de l'absorbance et les largeurs à mi-hauteur des transitions énergétiques de nos deux échantillons dopés à 0.25% d'Erbium	65
(IV-8)	Représentation des longueurs d'onde, Force d'oscillateur et les Area de nos deux échantillons dopés à 0.25% d'Erbium	65

Nomenclature

Lettres latines:

A	Le facteur d'absorption.
A	Poids de l'échantillon dans l'air.
A	Coefficients de l'absorbance.
A₁₂	Le coefficient d'Einstein.
A_{ij}	La probabilité d'émission spontanée pour chacune de ces transitions.
B	Poids de l'échantillon dans le liquide de calibrage.
B	Champ magnétique.
B₁₂	Le coefficient d'Einstein pour l'absorption.
B₂₁	Coefficient d'Einstein pour l'émission exprimé.
c	La vitesse de lumière.
c	La vitesse de la lumière dans le vide.
c	La concentration de l'élément de transition considéré dans l'échantillon.
c	La concentration.
°C	Unité de mesure de température.
d	Valeur moyenne de diagonales.
D	La dispersion moyenne.
E	L'énergie du niveau.
e	La charge de l'électron.
E	Champ électrique.
E₁	Energie plus bas.
E₂	Energie excité.
g	L'unité de mesure de la masse.
H	L'Hamiltonien d'interaction.
h	Le constant de Planck.
h	La constante de Planck.
H_c	L'Hamiltonien de configuration.
H_{el}	Répulsion inter électronique.
H_{so}	Couplage spin-orbite.
H_v	Dureté Vickers.

I	L'intensité lumineuse transmise.
I	L'intensité sortante.
I₀	L'intensité lumineuse incidente.
I₀	L'intensité entrante dans l'échantillon.
J	Moment cinétique total.
J	Le nombre quantique.
k	La constante de Boltzmann.
K	Le pouvoir dispersif.
k	Vecteur d'onde.
K	L'indice d'absorption.
L	Moment angulaire orbital total.
L	L'épaisseur d'échantillon.
l	La distance parcourue dans l'échantillon par la lumière.
l	L'épaisseur.
m	La masse de l'électron.
m	La masse.
N	La concentration en ions de terre.
N	Le nombre d'ions optiquement actifs.
n	L'indice de réfraction.
n	L'indice de réfraction du verre.
n₁	L'indice de réfraction de l'air.
N₁	La population du niveau fondamental.
n₂	L'indice de réfraction du verre.
N₂	La population du niveau excité.
N_A	Le nombre d'Avogadro.
R	Coefficients de réflexion.
R_M	Réfraction molaire.
S	Spin total de l'atome
S	Surface de l'empreinte.
T	La température.
T	La température absolue.
T	Coefficients de transmission.
T_g	Température de transition vitreuse.

V	Volume.
v	La vitesse de la lumière dans le verre.
v	La fréquence de vibration.
V_m	Volume molaire.
W₁₂	La probabilité de transition.
W₂₁	Probabilité d'émission stimulée par unité de temps.
x	L'épaisseur des échantillons.

Symboles grecs:

\overline{M}	la masse moyenne molaire.
f_{jr}	La force d'oscillateur.
λ_i	les coefficients de couplage spin-orbite.
λ_{\max}	
σ_{12}	La section efficace d'absorption.
τ_{rad}	La durée de vie radiative de l'état excité.
$\Delta\lambda$	
μ	Masse réduite des vibreurs.
f	Constante de force de la liaison.
α	Le coefficient d'absorption.
α	Coefficient linéaire d'absorption.
α	La polarisabilité du milieu.
β	Le rapport de branchement pour une transition donnée.
ΔE	La différence d'énergie.
θ	Angle au sommet du diamant.
λ	La longueur d'onde.
λ	La longueur d'onde moyenne de la transition
ν	Fréquence du faisceau incident
ξ	Le coefficient d'extinction molaire.
ρ	La densité d'énergie
ρ	La densité.

ρ	Densité de l'échantillon.
ρ_0	Densité du liquide de calibrage.
Ψ	La fonction d'onde associée à l'atome.
σ	la section efficace.
σ_{abs}	la section efficace d'absorption.

Acronymes:

Ab	L'absorbance.
B₂O₃	L'oxyde de bore.
Bi₂O₃	L'oxyde de Bismuth.
DO	La densité optique.
DVD-RW	Digital versatile disc-rewritable.
E_g	Energie de gap.
Er³⁺	Erbium.
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier.
FWHM	Full-Width Half-Maximum.
HMFG	Heavy Métal Oxide Glasses.
IR	L'Infrarouge.
KBr	Bromure de potassium.
TEM	Microscopie Electronique en Transmission.
UV	L'Ultra-Violet.
UV-Vis	L'ultraviolet au visible.
Vis	Visible.

Introduction générale

Introduction générale

Au passé, le verre a été longuement considéré comme un matériau omniprésent dans notre vie quotidienne. Il possède de nombreuses qualités. Il est facile à modeler, transparent et peut prendre de nombreuses formes. Ces qualités le placent dans divers domaines: dans le vitrage, ustensile de cuisine et décoration.[1]

Depuis les années 70, en vue d'une amélioration des performances techniques et économiques des systèmes de télécommunications actuels, les travaux en optique active et passive ont connu un essor considérable [2]. Ces travaux concernent essentiellement les verres d'oxydes, matériaux de choix pour des utilisations aux longueurs d'onde des télécommunications (1,3 et 1,53 μm).

Les verres d'oxydes de métaux lourds ou HMOG (Heavy Métal Oxide Glasses) ouvrent des perspectives prometteuses par rapports aux verres classiques de silice[3] , ces verres se caractérisent par une faible énergie de phonon, un indice de réfraction plus élevé et un spectre de transmission infrarouge plus étendu; Ils possèdent également des propriétés optiques non linéaires pour être utilisés comme matériaux pour l'optique active [1].

Notre approche consiste à explorer de nouvelles compositions vitreuses dont les plus prometteuses seront synthétisées sous forme d'échantillons massifs (barreau, ...). Une recherche plus spéciale concerne le dopage de ces verres par des terres rares (Erbium)

La présentation de ce travail est organisée en quatre chapitres:

Dans un premier chapitre nous présentons un aperçu général sur les verres en rappelant les définitions des verres et leur historique de son développement, leur transition vitreuse et leur classification.

Dans le deuxième chapitre on va voir les généralités sur les ions de terres rares, les propriétés spectroscopiques particulières des terres rares, ainsi que les différentes méthodes permettant de remonter aux grandeurs spectroscopiques de base sont rappelées.

Le troisième chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales de synthèse des verres, à partir du système binaire $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ nous parlerons dans un premier temps de l'élaboration de nos échantillons. Après avoir synthétisé nos verres, nous passerons aux étapes de caractérisation. La deuxième partie présente une description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Le dernier chapitre rassemble les résultats obtenus les mesures des propriétés physiques des verres que la densité et les propriétés optiques des verres élaboré comme: l'indice de réfraction, les spectres de transmission dans l'infrarouge des échantillons.

Pour avoir une idée sur la structure du verre nous avons fait une étude spectroscopique sur les verres dopés (Er^{3+}) basée mesures d'absorption dans le domaine UV-vis: on calcule la section efficace d'absorption et la force d'oscillateur expérimentale de chaque transition.

Finalement, une conclusion générale est faite en résumant les principaux résultats obtenus au cours de la présente étude.

Références d'introduction

[1] Guezzoun Hanane, Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$, Présenté pour l'obtention du diplôme de , Magister Université Kasdi Merbah -Ouargla (2012).

[2] Ben Madani Yanis, Synthèse et caractérisation de verres Tellurites dopés à l'Erbium trivalent, Magister Université Des Sciences Et De La Technologie Hourri Boumediene USTHB / ALGER (2012).

[3] M. Chalal, T. Djouama, R.Ragheb, Y. Benmadani, A. Kermaoui, Etude et caractérisations spectroscopiques des verres Fluores ZBA dopés par les différents éléments de terre rares l'Er, l'Ho et l'Eu, Verres, Céramiques et Composites, Vol. 3, N°1 (2014), 8-16.

Chapitre I :

Généralités sur les verres

I.1.Introduction:

Le verre dans le langage courant désigne un matériau dur qui offre une certaine résistance, mais il est aussi fragile et transparent au rayonnement visible. Il est souvent issu de sable siliceux. 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. La caractéristique de tous les verres rencontrés est leurs isotropies dues à leurs natures amorphes, non cristallin ce qui implique l'absence d'ordre au moins à moyenne et longue distance. Dans ce chapitre introductif on va commencer par un aperçu Définition du verre puis on étudie Classification du verre.

I.2.Histoire du verre:

Plin l'Ancien raconte, que le verre a été découvert fortuitement il y a environ 4000 ans par des marchands mésopotamiens ou égyptiens qui transportaient du nitre, un carbonate de sodium qui servait notamment à l'embaumement des momies. Ayant allumé un feu dans le désert pour chauffer leurs vivres, ils auraient calé leurs casseroles sur des blocs de nitre qui au contact du sable auraient servi de fondant et permis de former un verre dont ils auraient retrouvé des gouttes solides le lendemain matin! Histoire ou légende, cette découverte est plausible, et de nombreux objets de verroterie ont été découverts datant de cette époque plus tard, aux époques grecque et romaine, le verre, toujours peu transparent sera utilisé pour fabriquer des vases et des coupes. La technique de soufflage du verre date du 1er siècle avant Jésus-Christ, inventée en Phénicie, laquelle démocratisa l'usage du verre pour les récipients ou le verre plat nécessaire aux miroirs ou aux vitres. En 1666, Colbert et Louis XIV, n'acceptant pas la primauté des verriers vénitiens dans la production des verres pour miroirs, créent la Manufacture Royale des Glaces (Compagnie de Saint-Gobain plus tard), où sera développée une nouvelle technique de fabrication du verre plat: on versait le verre liquide sur une grande table métallique, puis on le laminait pour en faire une feuille qu'on laissait refroidir cette technique fut la première qui permettait de réaliser de très grandes pièces de verre plat pour les fenêtres et les miroirs.

À la fin du 18^{ème} siècle, une révolution se produit grâce à la chimie, en 1863 Deslandes (Saint-Gobain) démontre l'intérêt de la chaux pour préserver la durabilité chimique des verres. Les verres d'optique qui occupaient jusqu'à une certaine époque le second plan, ont été à l'origine d'une meilleure connaissance physico-chimique des verres. À partir de l'année 1600, les premiers microscopes et télescopes simples ont vu le jour mais les verres d'optiques n'ont repris la place qu'ils méritent qu'après l'introduction de la pratique de « brassage » par Guinand en Suisse au 18^{ème} siècle, technique visant à assurer une meilleure homogénéisation du verre, il s'en suivit un

progrès considérable avec les contributions d'Abbe, Schott et Zeiss en Allemagne, qui introduisirent des oxydes (B_2O_3 , P_2O_5 . . .) et développèrent de nouveaux verres. En 1930 Tammann a orienté les recherches vers l'étude de l'état vitreux, considéré comme un état physique de la matière. Deux ans plus tard, Zachariasen a proposé le modèle du réseau aléatoire. Par la suite, les travaux scientifiques étendirent le domaine d'application des verres. Le verre tient une part importante dans les nouvelles technologies dites de pointe [1].

I.3. Définition du verre:

Le mot verre peut prendre des significations variées. Si dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent. Dans le langage scientifique, Le terme verre a une portée très vaste, alors qu'il est très difficile de le définir, si bien qu'il fait encore débat et qu'il existe plusieurs définitions le concernant, parmi lesquels :

✓ Le verre est : « un matériau solide, qui ne présente pas un ordre à long distance ». C'est-à-dire ce qui revient à exclure toute description en termes de maille élémentaire reproductible par translation dans l'espace. L'ordre à courte distance, traduit l'arrangement des tétras des proches voisins par rapport à un atome donné. L'analyse des distributions de distances interatomiques, d'angles et de coordinences a abouti à la formulation par Zachariasen en 1932 [1] du réseau aléatoire continu. Ceci dit l'ordre à courtes distances est imposé par les polyèdres de coordination des cations, définit par le nombre d'oxygène voisin (coordinence), par les distances cations oxygène et les angles intra polyèdre. Ces trois paramètres sont étroitement liés à la nature et à la distribution des liaisons chimiques (covalente ou ionique). Cette définition est confirmée expérimentalement que ce soit par diffraction des rayons X, ou par microscopie électronique en transmission (TEM), mais elle porte un aspect arbitraire puisqu'elle dépend de la taille du motif de base [2].

✓ La définition de Zarzicky présente: « le verre comme étant un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse», celui-ci est obtenu par figeage d'un liquide surfondu [3].

✓ D'un point de vue thermodynamique: le verre est un solide hors équilibre pouvant tendre vers un état d'équilibre stable par cristallisation s'il reçoit une certaine énergie. Ce changement d'état réversible se produit généralement lorsqu'on élève la température et s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques (volume, enthalpie, indice de réfraction) [3].

I.4. Transition vitreuse:

La transition vitreuse se produit lors du passage de l'état solide à l'état liquide ou inversement. Ce phénomène est décrit par la variation des valeurs thermodynamiques tels que le volume spécifique ou l'enthalpie en fonction de la température. D'après la Figure I-1, lorsqu'un liquide est refroidi depuis les hautes températures son volume diminue linéairement jusqu'à sa température de cristallisation, puis subit une forte contraction lorsque celui-ci se solidifie (la cristallisation correspond à l'arrangement le plus compact des atomes et à une stabilité maximale), ce qui se traduit par une discontinuité dans le diagramme Il est à noter que la masse volumique du liquide est plus faible que celle d'un solide [4].

Si ce même liquide est refroidi rapidement, la cristallisation peut être évitée, et on parle donc d'un liquide en état de surfusion. En même temps que la température diminue, le liquide surfondu devient de plus en plus visqueux (Domaine de transition). A une viscosité d'environ 10^{13} poises correspondant à la température de transition vitreuse notée T_g , on observe une diminution significative de la variation du volume en fonction de la température. Après cette température, on remarque que la valeur des pentes du verre et du cristal deviennent proches. Ce changement de pente marque la transition entre l'état de liquide surfondu et l'état vitreux.

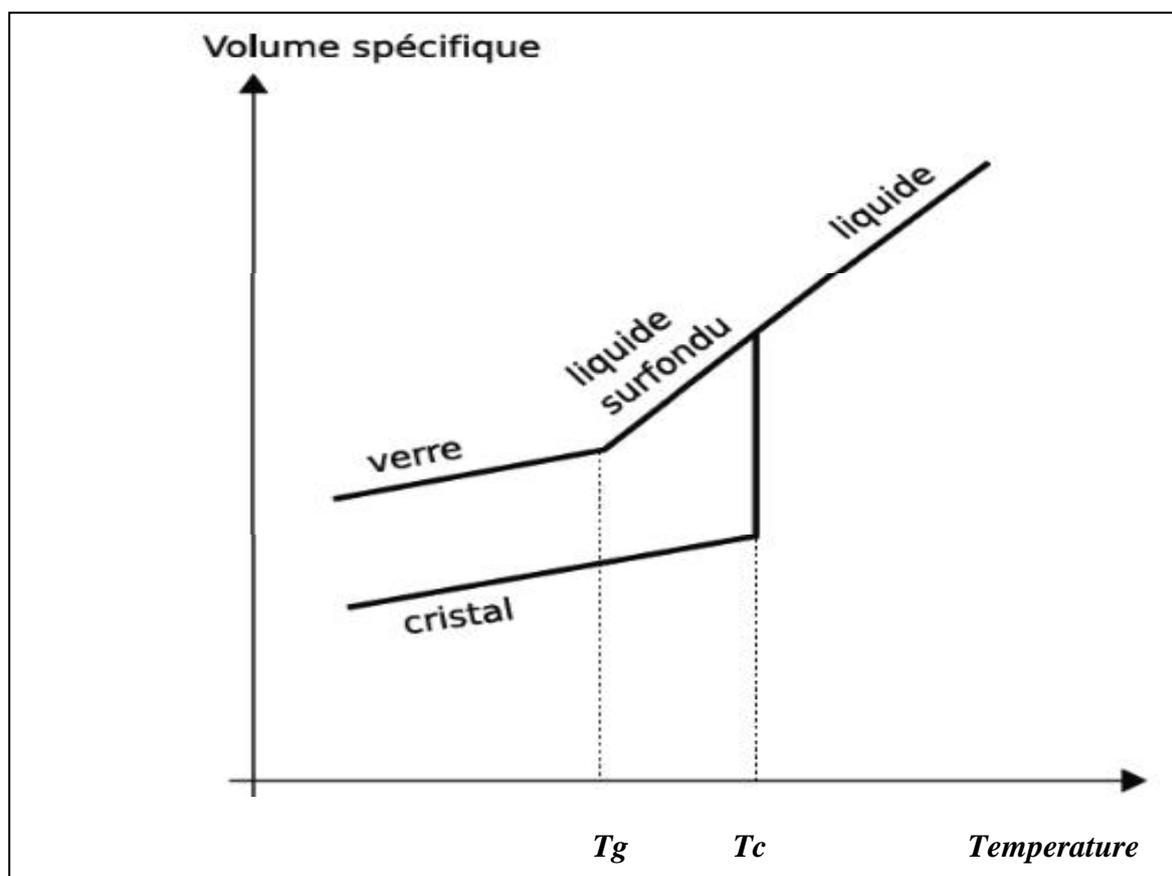


Figure (I-1): Variation du volume molaire V_m en fonction de la température T

I.5. Classification des verres:

L'appellation « verre » recouvre une infinité d'alliages qu'on peut fabriquer (verres artificiels ou industriels) et qui existent aussi dans la nature (verres naturels).

I.5.1. Verres naturels:

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature. La vitrification survient en général seulement lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement, on peut citer:

I.5.1.a. Les obsidiennes:

Les verres volcaniques, ou obsidiennes, forment la famille la plus importante des verres naturels. Les obsidiennes se forment lorsque la chaleur intense d'un volcan fait fondre le sable, qui a refroidi trop rapidement pour cristalliser. Elle est donc amorphe, sans clivage, la cassure est conchoïdale (Fig.I.2).



Figure(I.2): Cassure conchoïdal

Type le plus courant, qui doit son nom à la forme en coquillage de la surface de la cassure [5] .



Figure(I.3): Obsidienne [5].

Les obsidiennes sont colorées en noir, gris (figure. I.3), ou brun rouge, par des impuretés (*Fe, Mn*, etc) et contiennent moins de 3%d'eau. Certaines inclusions donnent des reflets métalliques ; des bulles ou des cristaux internes (cristallites) produisent des irisations colorées. L'obsidienne a des bords tranchants lorsqu'elle se casse et peut être facilement travaillée pour faire bols, miroirs, bijoux, couteaux, flèches et pointes de lance [5]

La composition chimique d'une obsidienne typiquement Californienne est

74SiO_2 ; $13,5\text{Al}_2\text{O}_3$; $1,6\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $1,4\text{CaO}$; $4,3\text{Na}_2\text{O}$; $4,5\text{K}_2\text{O}$; $0,7\text{MnO}$ en (%poids) [6] .

I.5.1.b. Les Pechsteins:

Sont colorés en noir, bleu, vert ou rouge et contiennent plus de 3% d'eau. On trouve ces verres naturels aux îles Lipari en Islande, au Japon, aux îles Hawaï. Dans cette dernière station l'obsidienne est souvent présente sous forme de fibres (laine de verre) étirées au cours de l'éjection de la lave. La forme des verres dans la nature peut aussi être provoquée par des processus engendrant une élévation brusque de température à la suite des ondes de choc puissantes, par exemple les impacts de météorites [6].

I.5.1.c. Les fulgurites :

Différents cas, dont celui du verre, l'état cristallin n'est pas retrouvé, surtout si le refroidissement est rapide. Le verre froid conserve quelque chose de la désorganisation acquise à l'état liquide.

Il arrive que ce processus s'effectue naturellement sous l'action extrêmement violente de la foudre. Lorsque celle-ci s'abat sur un terrain peu conducteur comme le sable, précisément, elle rentre profondément dans le sol au lieu de s'étaler horizontalement comme elle le fait habituellement. Il en résulte, à froid, un étrange tube de verre nommé **fulgurite** ; ce qui reproduit la trajectoire de l'éclair dans le sable[6] .

I.5.1.d. La palagonite :

La lave soumise à l'action de l'eau subite en surface un refroidissement violent ce qui cause la formation d'un verre. Puis, au fil du temps, ce verre finit par subir l'action hydratante de l'eau et devient jaunâtre [5].

I.5.2. Les verres spéciaux:

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci a acquis une importance pratique. Dans ce qui suit, nous passerons rapidement en revue les principaux types de verre en mentionnant leurs caractéristiques principales.

I.5.2.a. Verres d'oxydes lourds:

Les verres d'oxydes sont historiquement les plus anciens, et industriellement les plus exploités et plus particulièrement les verres de silicates qui constituent 95% du tonnage des verres industriels. La silice est un formateur de verre de premier choix grâce à ses propriétés, telles que sa résistance aux agents chimiques (sauf HF) et sa résistance aux chocs thermiques de par un très faible coefficient de dilatation ($\sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). La silice possède en outre une bonne

transparence dans l'ultraviolet. Mais son domaine de transparence dans l'infrarouge est limité par une importante énergie de phonons (1120 cm^{-1} pour la liaison Si-O [2]).

L'anhydride borique B_2O_3 donne également un verre au refroidissement et sa structure est à base d'unités triangulaires BO_3 . Mais à cause de sa mauvaise tenue à l'eau, il entre dans des compositions vitreuses avec d'autres éléments. C'est le cas également de l'anhydride phosphorique P_2O_5 qui de par son caractère hautement hygroscopique, est souvent associé à d'autres oxydes pour former un verre stable chimiquement.

Sa structure vitreuse est à base de tétraèdres distordus PO_4 dont l'une des quatre liaisons est double (P=O) [7].

Des verres ont été obtenus par l'association de plusieurs formateurs cités précédemment, mais également par l'association avec d'autres oxydes (oxydes alcalins ou alcalino-terreux). Ces oxydes « modificateurs » améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application.

C'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) qui constitue le verre à vitre. Na_2O abaisse la viscosité, diminue la résistance chimique (le verre $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau) et augmente le coefficient de dilatation. L'oxyde de calcium CaO améliore la résistance chimique des verres en diminuant leur solubilité [7].

Les oxydes « intermédiaires » peuvent également modifier les propriétés des verres. Par exemple, l'alumine Al_2O_3 améliore la résistance mécanique et chimique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de zinc ZnO augmente la dureté des verres [8].

Il peut être intéressant de remplacer les formateurs à base d'oxydes « légers » tels que SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , par des oxydes « lourds » tels que GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 [9]. De tels verres possèdent un indice de réfraction plus élevé et une transmission dans l'infrarouge plus étendue jusqu'à 6- 7 μm . Ils sont utilisés dans la mise en oeuvre des instruments d'optiques (lentilles, objectifs), ou jouer le rôle de filtre (verre de protection), ou guides d'ondes pour la transmission des signaux, etc.

Lorsqu'ils sont dopés avec des terres rares, les verres d'oxydes lourds sont utilisés comme source laser ou comme amplificateur optique

La silice est le premier oxyde à avoir été utilisé dans la fabrication de verres (elle est connue depuis plus de 4500 ans). Actuellement, la silice est encore un oxyde majeur que l'on retrouve dans la plupart des verres industriels. A l'état vitreux, le silicium adopte une coordinence tétraédrique.

Éléments tétraédriques de base (silicates SiO_4) : Un atome formateur, Si, est relié par des liaisons covalentes à quatre atomes d'oxygène (figure I.4).

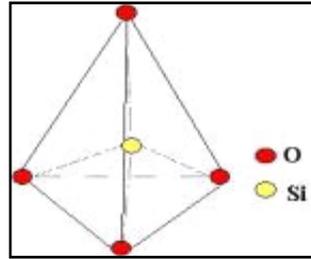


Figure (I-4): Élément tétraédrique silicate de la silice vitreuse.

I.5.2.b. Verres chalcogénés:

Les verres de chalcogènes sont basés sur les éléments du groupe VI (S, Se, Te). Une multitude d'autres éléments peut entrer dans la composition des verres, ces éléments sont plutôt situés dans les groupes III (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) et VII (F, Cl, Br ou I).

Les verres de chalcogènes sont issus de travaux concernant la recherche de matériaux transparents dans l'infrarouge. Dans les années 1950, de nombreuses recherches se sont intéressées aux verres à base de sélénium amorphe, de sulfure d'arsenic et de séléniure d'arsenic [9].

Puis au début des années 1960, de nouvelles recherches faisaient intervenir des éléments comme le germanium, l'arsenic, le phosphate, le tellure ou l'antimoine permettant la découverte de larges domaines vitreux et notamment dans les systèmes, Ge-As-S et Ge-As-Se. Les recherches se sont ensuite plus concentrées sur la structure des verres et l'amélioration de leur transmission infrarouge. En effet, les verres présentaient des fortes bandes d'absorption liées à la présence d'eau, d'hydrogène et d'oxygène. L'amélioration des propriétés optiques est alors obtenue par diverses purifications des éléments de départ [10].

Ces matériaux présentent des liaisons plus faibles que celles existant dans les oxydes ; des liaisons homopolaires et hétéro polaires peuvent coexister. La configuration électronique des éléments chalcogènes est s^2p^4 , 2 électrons p pouvant former des liaisons avec 2 voisins. La bande de valence est composée des électrons p non-appariés, tandis que la bande de conduction est composée des états d'anti-liaison des liaisons covalentes. Contenant des éléments plus lourds (S, Se, Te), ces verres sont plus denses que les verres oxydes. Le nombre de coordination, les forces de liaison et les angles de liaison montrent une structure ordonnée à courte distance (jusqu'au second plus proche voisin), proche du cristal correspondant. En revanche, la structure à moyenne distance est controversée : une structure quasi cristalline distordue ou un réseau continu aléatoire (Continuous Random Network structure) peuvent être envisagés.

Les verres chalcogènes sont, pour la plupart, opaques dans le domaine visible mais présentent une bonne transmission dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge atteint jusqu'à 20 μm .

La plupart de ces verres contient les deux fenêtres de transparence atmosphérique, 3-5 μm et 8-12 μm . Ils présentent des indices de réfraction élevés et des énergies des phonons réduites. Les valeurs de leur gap optique se trouvent dans le domaine 1-3 eV. Les verres chalcogènes présentent des propriétés non linéaires très intéressantes (leur indice de réfraction non linéaire peut être jusqu'à 500 fois plus élevé que celui de la silice).

Actuellement les verres de chalcogènes sont exploités pour fabriquer des éléments d'optique de caméras infrarouge et sous forme de fibres optiques, pour transférer le rayonnement du laser CO_2 et pour la spectroscopie infrarouge à distance. Mais l'application la plus remarquable de cette transition concerne les DVD-RW (digital versatile disc-rewritable) [11].

I.5.2.c. Verres fluorés:

Les verres fluorés, comme leur nom l'indique, sont formés d'un mélange de fluorures qui ont chacun un rôle déterminé : formation de verre, diminution de la température de transition vitreuse, affinageetc.

Les verres fluorés, constituent une classe complètement nouvelle de matériaux vitreux de par leur structure de verres minéraux non tétraédriques et de par leur faible énergie de phonons qui leur confère des propriétés physiques remarquables. Des études spectroscopiques ont permis de proposer un modèle basé sur une charpente tridimensionnelle, d'octaèdres MF_6 et de polyèdres plus riches en fluor MF_7 , MF_8 voir MF_{10} . Ces polyèdres partagent leurs sommets ou leurs arêtes. Le modèle structural commun à tous les verres fluorés est celui d'un empilement compact désordonné d'anions fluorure au sein duquel les cations viennent s'insérer de façon aperiodique [12].

Ces verres ont une zone de transmission optique qui s'étend de 0.3 μm dans l'ultraviolet à 20 μm dans l'infrarouge (voir figure I.5).

Les premiers verres fluorés connus depuis longtemps dérivent de BeF_2 (Goldschmidt, 1927). Ils sont décrits comme les analogues de la silice. Heyne a ensuite été le premier à signaler la présence de verres fluor béryllates formés de l'association du BeF_2 avec des fluorures alcalins et alcalino-terreux. Ces verres ont été étudiés et développés plus systématiquement vers 1945 par K.H. SUN qui l'amenait à décrire des nouveaux composés de fluorures d'aluminium, de plomb et d'éléments alcalino-terreux. D'autres auteurs ont repris ces travaux et confirmés que la substitution de béryllium par l'aluminium tend à diminuer les problèmes de résistance à l'humidité et de toxicité. Le fluorure de Béryllium BeF_2 qui est un formateur de verre possède un réseau formé de tétraèdres BeF_4 . Malgré des propriétés optiques intéressantes telles qu'un faible

indice de réfraction et une faible dispersion, les premiers verres de BeF_2 n'ont connu aucune application, en raison soit de la toxicité et du coût élevé de béryllium, soit de la forte tendance à la cristallisation des verres basés sur AlF_3 [12-10].

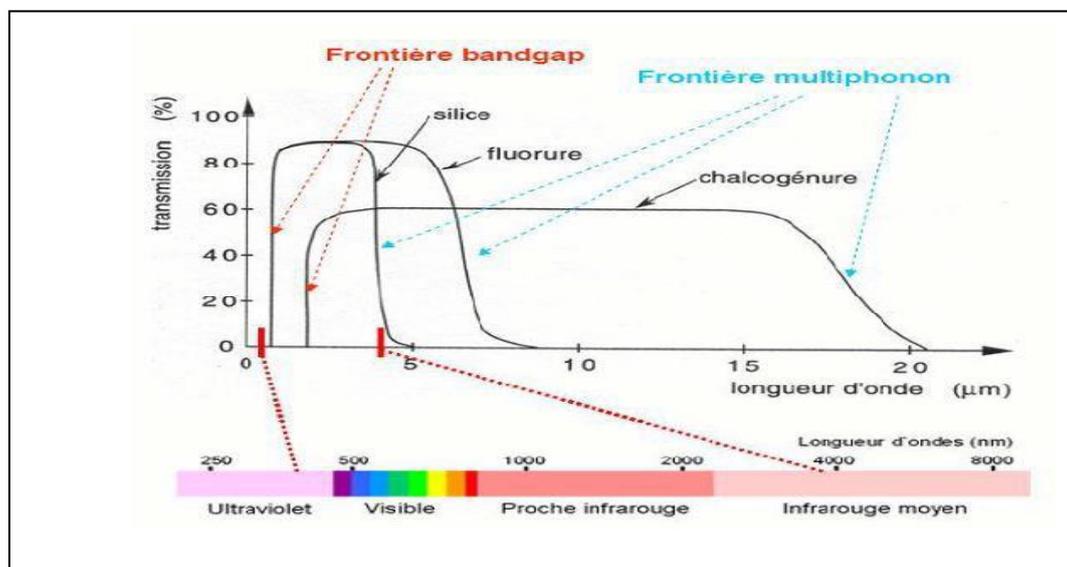


Figure (I.5) : Spectres de transmission des trois grandes familles du verre : Oxydes, fluorures, et chalcogènes [12].

Les premiers verres ont été obtenus à partir des binaires ZrF_4 - BaF_2 auxquels on a incorporé des fluorures MF_n (MF_n = fluorure de thorium ou de terres rares). Le fluorure de zirconium agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres ZrF_6 , ZrF_7 , ZrF_8 . L'ion Ba^{+2} brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique. Dans ce cas le fluorure de baryum joue le rôle de modificateur. Ces verres n'ont aucun homologue sur le plan structural. Ils se caractérisent par un rapport anion/cation deux fois plus élevé que les verres d'oxydes. Les températures caractéristiques sont, pour un verre standard, de 320°C pour la transition vitreuse, de 450°C pour la recristallisation et de 550°C pour la fusion. Ce sont des verres lourds, d'une densité moyenne de 4,5 à 5 g/cm^3 .

Leur domaine de transparence optique s'étend, sans discontinuité, de 210 nm dans l'U.V. à 7500 nm dans l'I.R.

L'incorporation de plusieurs autres éléments dans le système précédent ZrF_4 - BaF_2 - MF_n a donné naissance à des verres multi composants très stables. C'est le cas des verres de fluorure de métaux lourds (HMFG) qui sont devenus depuis, le sujet de nombreuses études [13].

Le principal représentant de ces verres est le ZBLAN ($53\text{ZrF}_4 - 20\text{BaF}_2 - 4\text{LaF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{NaF}$) remarquable par sa faible vitesse de refroidissement et sa très bonne stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification. Des dispositifs spéciaux dans le domaine médical et des fibres optiques ont été développés à partir de ces verres [14].

I.5.2.d. Verres chlorés:

Le système vitreux à base de ZnCl_2 qui est le plus connu des verres de chlorures, il forme un verre tétraédrique comme le verre de silice. Cependant des études se basant sur les mesures de la viscosité concluent à l'existence de couches de complexes (ZnCl_6). Des études plus récentes ont montré que la structure de ZnCl_2 vitreux peut être décrite par un empilement compact désordonné de sphères Cl^- formant avec les ions Zn^{+2} des tétraèdres distordus (ZnCl_{4-2}). Ces tétraèdres se partagent les sommets et les liaisons Zn-Cl ont un caractère covalent. Des verres de chlorures dans le système ternaire $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$ ont été obtenus [18] et apparaissent comme structurellement analogues aux verres fluorozirconates. D'autres ternaires à base de CdCl_2 ont été également synthétisés ($\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$). Ces verres sont hygroscopiques et peu stables. Leur intérêt pratique est négligeable. Néanmoins, les compositions les plus stables en CdCl_2 sont obtenues en combinant des fluorures et des chlorures dans des systèmes polyhalogénés qui représentent une nouvelle classe de verres potentiellement intéressants dans la transmission infrarouge et dans les fibres optiques à faibles pertes [15].

I.5.2.e. 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. Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes. Depuis leur découverte, Les verres halogénés ont été largement étudiés pour leurs propriétés originales et uniques. En effet, ces verres sont particulièrement attrayants pour leur utilisation dans les composants optiques à infrarouge ou dans les fibres optiques à faibles coefficients d'atténuation par rapport aux verres de silice [16].

I.5.2.f. Les verres métalliques:

Les verres métalliques sont obtenus par des trempes ultra rapides sous forme de rubans ou de fils ou encore par des procédés de condensation de vapeur ou par dépôt chimique sous forme de couches minces. Ce sont souvent des alliages métal-métalloïdes (avec un rapport

(80 /20) ou métal-métal. Parmi les exemples les plus connus pour ces verres, citons les verres Pd80 Si20 ou Ni80 P20 souvent retrouvés dans les recherches de base ou encore le verre Fe40 Ni40 P14 B6 commercialisé sous forme de ruban. Leur structure est de type compact désordonnée [12]. Ces verres ont une haute résistance à la corrosion, d'ailleurs ils sont utilisés pour le revêtement anticorrosion, réalisé par la méthode de vitrification superficielle par laser. Cette famille trouve son utilité dans beaucoup de domaines tels que la composition des transformateurs électrique et les systèmes de blindage pour les verres métalliques à base de fer.

I.6. Classification des compositions vitreuses:

I.6.1. Les oxydes formateurs:

Ces oxydes peuvent à eux seuls former un verre (réseau). Les éléments formateurs les plus courants sont l'oxyde de Silicium SiO_2 , l'oxyde de Tellure TeO_2 , l'oxyde de Bore B_2O_5 , l'oxyde de phosphore P_2O_5 , l'oxyde de Germanium GeO_2 , et l'oxyde d'Arsenic As_2O_3 . Ces oxydes possèdent des valences assez élevées, formant des liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène et forment ainsi des liaisons ponts nets [7].

I.6.2 Les oxydes modificateurs:

Ce sont des oxydes volumineux et faiblement chargés essentiellement des oxydes alcalins (Li_2O , Na_2O , K_2O , Cs_2O) considérés comme fondants et des alcalino-terreux (MgO , CaO et BaO) et dans une moindre mesure certains éléments de transitions et de terres rares. Leurs liaisons sont de types ioniques. Leurs incorporations dans un réseau leur fait jouer le rôle de modificateur du réseau ou de compensateurs de charge. Ces oxydes provoquent la cassure des liaisons entre les polyèdres du réseau provoquant sa dépolymérisation. La rupture de ces ponts induit la formation d'oxygène non pontant (figure I-6). Ce qui se traduit par une augmentation de l'indice de réfraction des verres contenant une grande proportion de ces oxydes ainsi que de plus faibles températures de fusion et des viscosités réduites [17].

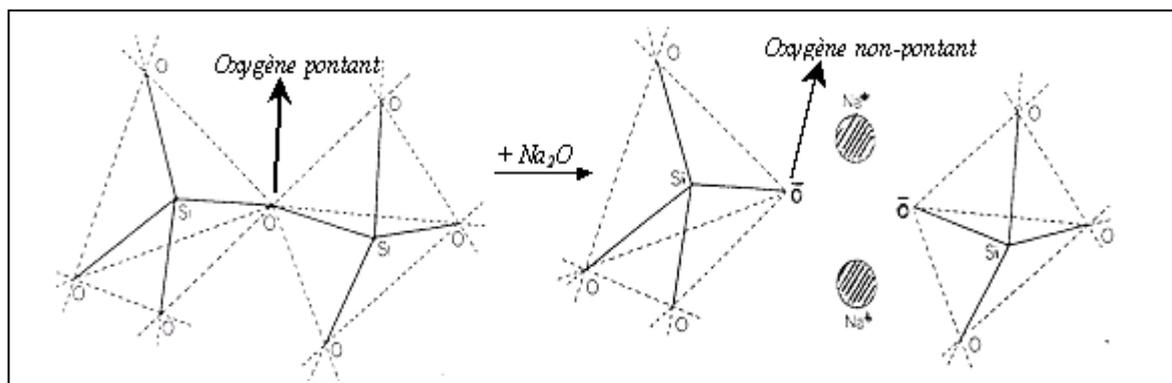
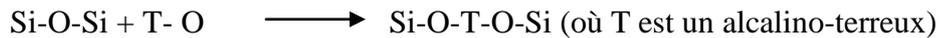
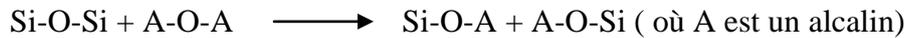


Figure (I-6) : Effet d'un oxyde modificateur (Na_2O) sur une matrice vitreuse (matrice Silicaté) [17].

De même pour CaO avec la différence que la liaison Ca-O est plus forte que la liaison Na-O a cause de la bivalence de l'ion Ca^{+2} . En général, l'ajout à la matrice de silice des oxydes alcalins (A) ou des oxydes alcalino-terreux (T), peuvent être schématisés par les réactions suivantes :



La liaison O-A étant très faible, elle peut être facilement brisée.

En revanche, la liaison O-T étant plus forte, elle peut renforcer la dureté du verre.

La figure ci-dessous représente la structure d'un verre sodacalcique (figure I.7) [7].

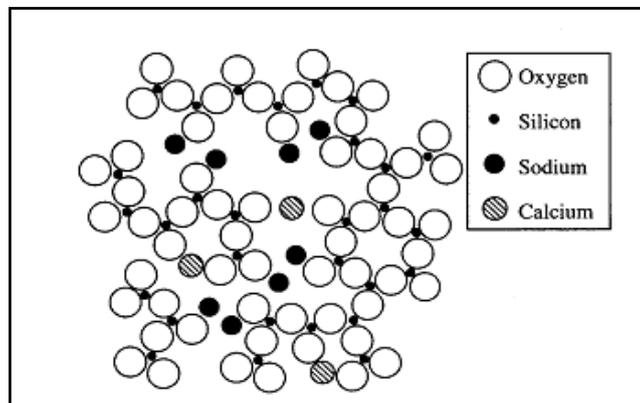


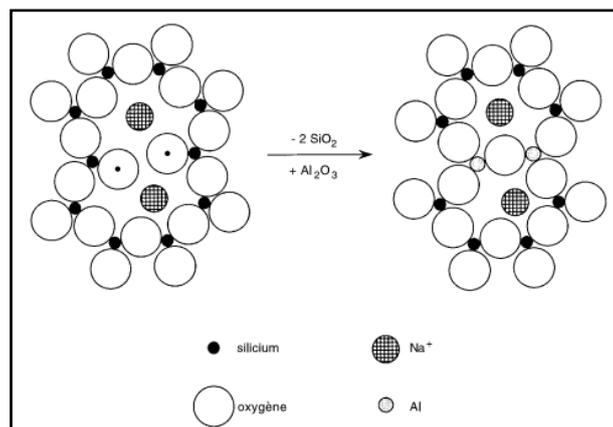
Figure (I-7): Représentation de la structure d'un verre sodacalcique[7].

I.6.3. Les oxydes intermédiaires:

Ces éléments ont différents comportements : certains sont soit formateurs, soit modificateurs selon la composition du verre, tandis que d'autres n'auront ni l'une ni l'autre de ces fonctions mais un rôle intermédiaire (stabilisateur). Les principaux éléments intermédiaires dans les verres d'oxydes sont l'Aluminium, le Fer, le Titane, le Nickel et le Zinc. Les effets de ces oxydes modificateurs ou intermédiaires sont divers et variés selon les matrices hôtes dans lesquelles ils se trouvent. Ces changements sont résumés dans le tableau ci-dessous (tableau I-1)

Tableau (I-1) : Représentation de l'effet de différents oxydes sur les matrices vitreuses[17].

Compositions	Effet sur les matrices hôtes
Oxyde de Lanthane La_2O_3	Améliore la stabilité et la réticulation des matériaux
Oxyde de Barium BaO	Augmente les températures de transition vitreuse et les stabilités thermiques.
Oxyde de Sodium Na_2O	Abaisse la température de transition vitreuse et augmente la capacité du matériau à contenir des terres rares.
Oxyde de Zinc ZnO	Elargissement de la fenêtre optique (Reculé de la coupure UV) et augmente la dureté des verres.
Oxyde de Plomb PbO	Améliore la transparence et augmente les indices de réfraction
Oxyde de Calcium CaO	Augmente la résistance chimique
Oxyde d'Aluminium Al_2O_3	Augmente la résistance chimique et mécanique

**Figure (I-8):** Substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans la structure d'un verre silicate de sodium[17].

Références de chapitre I

- [1] W.Zachariasen, “*The atomic arrangement in glass*”, Journal of the American Chemical Society, 54 (1932) 3841.
- [2] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre science et technologie*, Ed. E.D.P. Sciences, (2005).
- [3] V. Moisan, *Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures*, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2008).
- [4] F. Rehouma, *Etude de l'échange d'ions a l'argent dans un verre aluminoborosilicate application a un procède d'enterrage sélectif des guides*, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994).
- [5] Melle STITI Nacira (Mme Ben Medjeber) des verres au plomb élaboration et caractérisation .Mémoire en vue de l’obtention du diplôme de magistère en Génie des matériaux. Université BOUMERDES 35000 Algérie. 16 / 06 / 2005 .
- [6]C. Coussa-Simon, “ *Etude du verre d’Oxyde LBG: des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression*”, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, 2008.
- [7] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd edition, Ed. RS.C, (2005).
- [8] C. J. Prébende, B. Dubois, J. J. Videau, J. Portier, *Revue de Chimie Minérale*, **t23**. 231. (1986).
- [9] G. Dewulf, *Rev. Opt.* **33**. 513 (1954). [12] C. Bray. *Dictionary of Glass Materials and Techniques*, University of Pennsylvania Press, Philadelphia, PA, (2001).
- [10] : J. Keirsse, « *Mise au point d’un biocapteur pour l’imagerie métabolique et la sécurité alimentaire* », Thèse de Doctorat, Université de Rennes1, 2003.
- [11] I. Vasilief, *Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique*, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, (2003).
- [12] Y. Jestin, *Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'implification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare*, thèse doctorat, Université du Maine, (2002).

- [13] G. Heyne, The preparation and properties of some beryllium fluoride glasses, *Angew. Chem.* **46**, 473-477, (1933)..
- [14] M. Poulain, M. Poulain & M. Matecki, Fluoride glasses with a wide range of optic transmission and with a good chemical resistance, *Mater.Res.Bull.* 16 (5). 555-564, (1981).
- [15] J.A.E. Desa, A.C.W., J. Wong & R.N. Sinclair, A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous zinc chloride. *J. Non-Cryst. Solids.* **51** (1). 57-86, (1982).
- [16] H. Rawson, *Inorganic glass-forming systems*, Academic Press (New York), (1976).
- [17]. J. de Bonis, Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicates comportement a long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires, thèse doctorat, Université Claude Bernard- Lyon1, (2007).
- [18]. V. Martinez, Influence des effets thermiques et mécaniques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice. Etude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2004).

Chapitre II:

Spectroscopie des ions de terre rare

II.1.Introduction:

Ce chapitre sera consacré à l'étude spectroscopique de terre rare, et le plus précisément de l'ion Erbium. Nous décrirons le moyen de connaître les niveaux d'énergie lorsque l'ion Erbium est introduit dans une matrice vitreuse.

Nous aborderons l'interaction radiatives, non radiative et leur probabilité, le coefficient d'absorption, section efficace, force d'oscillateur expérimental.

II.2. Bref historique sur les terres rares:

En 1794 Gadolin signala une nouvelle terre (élément sous forme d'oxyde) dans un minerai provenant de la carrière d'Ytterby près de Stockholm. Cette terre fut nommée yttria. Ce fut le point de départ de la découverte des terres rares. à la fin du XIX^e siècle, on désigne sous ce vocable Terres Rares «un certain nombre de sesquioxides difficilement réductibles et dont les propriétés chimiques diffèrent extrêmement peu». Cette forte ressemblance chimique a rendu difficile la découverte et l'analyse des différentes terres rares qui ne sont possibles que si l'on arrive à isoler et purifier suffisamment les différents éléments contenus dans un minerai. à ce titre, M.G. Urbain a écrit en 1900 : «Et encore, que d'efforts et de patience faut-il déployer pour arriver à n'isoler que quelques-unes de ces substances ! ».

L'histoire de la découverte du néodyme est un exemple de ces difficultés. En 1842, Mosander découvre un élément le didyme du grec διδυμοι qui signifie jumeau. Il a été nommé ainsi car il se trouve toujours en présence d'une autre terre rare soit le lanthane soit le cérium. Longtemps, le didyme fut considéré comme un élément unique auquel Zsciesche a attribué un poids atomique de 142 g/mol en 1869 [1]. Mendeleïev a de son côté proposé une formule chimique pour l'oxyde de didyme: Di_2O_3 . En 1878, M. Delafontaine émit l'hypothèse selon laquelle le didyme est probablement un mélange de plusieurs corps. Et par la suite, du minerai dont est extrait ce didyme plusieurs éléments ont été isolés:

- la samarskite (oxyde de samarium) par M. Lecoq de Boisbaudran,
- le decepium par Delafontaine qui s'est avéré être une fausse piste,
- $Y\alpha$ et $Y\beta$ par Marignac qui seront identifiés comme étant le gadolinium et le samarium.

Enfin, en 1885, M. Auer de Welsbach décomposa le didyme exempt de samarium en néodyme et praséodyme. Néodyme signifiant nouveau jumeau (du grec νεο) et praséodyme jumeau vert car les sels de praséodyme sont verts tandis que ceux de néodyme sont rouges. Par la suite, différentes hypothèses ont été émises selon lesquelles le néodyme et le praséodyme ne seraient pas des corps simples. Une décomposition du praséodyme en 3 éléments et du didyme

en 9 autres éléments a même été proposée. Ces exemples montrent les nombreuses fausses routes et les difficultés qui ont jalonné la découverte des terres rares.

Elles sont dues aux moyens limités disponibles à l'époque pour faire ces études : la chimie et la spectroscopie à l'étincelle ou par absorption. Or les propriétés chimiques des terres rares sont très voisines et les spectres d'absorption et de fluorescence des terres rares sont complexes. Ils n'ont pu être réellement compris qu'avec l'avènement de la mécanique quantique.

En 1900, le groupe des terres rares comprenait les lanthanides sans le prométhium (découvert en 1945), l'euporium (découvert en 1901), et le lutétium (découvert en 1907) mais avec l'yttrium, et le scandium qui sont dans la même colonne atomique que lanthane et le thorium, le premier actinide. La définition des terres rares a ensuite évolué dans la première moitié du *XIX^e* siècle. Avec l'avènement de la description quantique des atomes, une nouvelle définition des terres rares a vu le jour. On considère comme terre rare les éléments caractérisés par le remplissage progressif des orbitales électroniques 4f et 5f.

Selon cette définition, utilisée par les spectroscopies, les terres rares comprennent la série des lanthanides commençant par le cérium ($Z = 58$) et se terminant par le lutécium ($Z = 71$) ainsi que la série des actinides commençant par le thorium ($Z = 90$) et se terminant par le lawrencium ($Z = 103$). Les chimistes ajoutent le lanthane dans les lanthanides et l'actinium dans les actinides bien qu'ils ne possèdent pas d'électron 4f ni 5f. L'yttrium et le scandium peuvent être aussi considérés comme terres rares. On a ainsi une définition des terres rares d'un point de vue chimique qui comprend les éléments de la colonne IIIA du tableau périodique, auxquels on ajoute les lanthanides et parfois les actinides.

Les terres rares ont de nombreuses utilisations industrielles liées à leurs propriétés chimiques, optiques et nucléaires. Les utilisations optiques regroupent la coloration des verres et des céramiques ainsi que la fabrication de verres transparents à hauts indices comprenant du lanthane. Leurs propriétés de luminescence sont mises en œuvre dans des produits courants. Par exemple, les luminophores rouges des téléviseurs sont réalisés avec de l'oxysulfure d'yttrium activé par des ions europium et les manchons cando luminescents des lampes à gaz de camping sont faits de nitrates de cérium et de thorium qui se transforment en oxydes lors de la première utilisation. Ce fut, avec la pierre à briquet faite en alliage de fer et de mischmétal (un mélange de terres rares) la première application industrielle des terres rares mise au point en 1891. à tous ces exemples, il ne faut pas oublier d'ajouter l'utilisation des ions terres rares comme éléments actifs dans les lasers solides et les amplificateurs optiques.

Peu après l'obtention de l'effet laser par Maiman en 1960 dans un cristal de rubis dopé au chrome, Sorokin et al. [8] ont obtenu en 1961 la première émission laser de terre rare en

utilisant un cristal de CaF_2 dopé avec des ions samarium divalents Sm^{+2} . La même année, l'ion Nd^{+3} fut employé dans une matrice de CaWO_4 pour obtenir un laser à 4 niveaux et à faible seuil d'excitation par Johnson et Nassau. Actuellement, le cristal YAG : Nd^{+3} est le matériau le plus utilisé pour réaliser des lasers solides en dehors des semi-conducteurs. Ceci résulte de ses propriétés spectroscopiques et thermiques ainsi que de sa stabilité chimique[1].

II.3. Paramètres fondamentaux des ions des terres rares:

II.3.1 : Configuration électronique des terres rares:

Les atomes de terres rares sont caractérisés par la structure électronique du Xénon à laquelle s'ajoutent deux électrons 5s, six électrons 5p, n électrons 4f et éventuellement un électron 5d pour les atomes de Cérium, Gadolinium et Lutétium. Leur configuration électronique s'écrit alors : $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^6 5S^2 4d^{10} 5P^6 6S^2 4F^n$ (éventuellement $5d^1$), elle peut aussi s'écrire sur la base de la configuration électronique du Xénon comme suit:

$$[\text{Xe}] = 6S^2 4F^n \text{ (et éventuellement } 5d^1 \text{)}.$$

Ces atomes de terres rares ne se différencient donc pas par la structure électronique de leur couche externe (5s et 5p) mais par le remplissage progressif de la couche 4f où n prend toutes les valeurs de 1 à 14. C'est d'ailleurs cette propriété qui justifie le fait que les lanthanides soient regroupés dans le tableau périodique en une seule case. Le degré d'oxydation le plus fréquemment observé pour ces atomes est le degré 3+ qui correspond en notation condensée à la configuration électronique $[\text{Xe}] 4F^n$, N variant de 1 à 14. Notons toutefois qu'il existe certains ions de terre rare à l'état divalent ($\text{Eu}^{+2}, \text{Sm}^{+2}, \text{Yb}^{+2}, \text{Dy}^{+2}$ et Tm^{+2}) ou à l'état tétravalent (Ce^{+4}). Bien que ces ions présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment par la présence de larges bandes d'émission dans le cas des ions divalents, nous nous sommes limités au cours de cette mémoire à l'étude des ions trivalents et plus précisément des ions $\text{Ho}^{+3}, \text{Yb}^{+3}$ et Tm^{+3} .

La grande originalité des ions de terre rares réside dans la faible expansion radiale des orbitales 4f (Figure II. 1). Ces orbitales 4f sont, en effet écrantées de l'environnement par les orbitales 5s et 5p, ce qui leur confère des propriétés plus proches des atomes dans un gaz que des atomes dans un solide. Le tableau (II.1) donne les couches successives des ions trivalents terres rares ainsi que la dénomination de leurs niveaux de base (tableau II. 1). En effet, en raison de la faible expansion radiale de ces orbitales, il apparaît que les niveaux électroniques 4f sont

faiblement affectés par leur environnement. Cette caractéristique a conduit F Auzel [2] à qualifier les ions de terres rares "d'îlots de physique atomique en physique du solide".

La couche 4f est écrantée par les couches extérieures 5s (sur laquelle se trouvent deux électrons) et 5p (6 électrons).

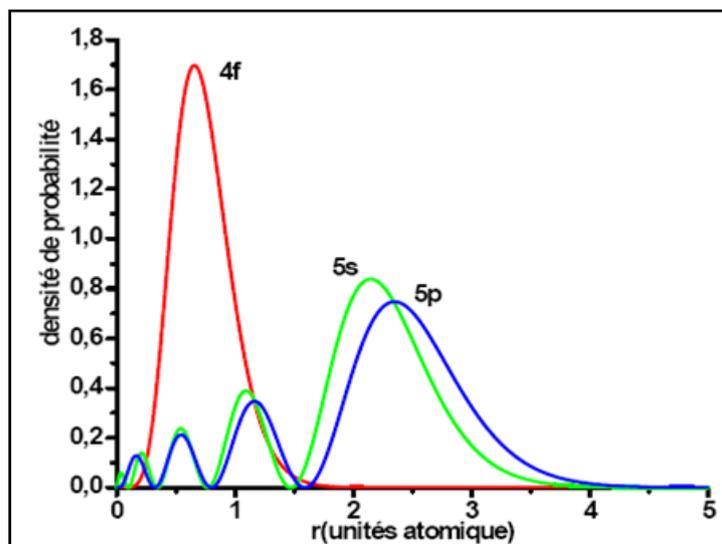


Figure (II.1) : Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s [2].

Tableau (II.1) : Couches électroniques des ions de terre [3].

Z	Ion de terre rare Trivalent	K		L			M			N				O					Niveau Fundam-ental
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5f	5d	5g			
57	Lanthane, La^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	0	2	6	-	-	-			
58	Cerium, Ce^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	-	-	-	$^5F_{5/4}$		
59	Praséodme, Pr^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	-	-	-	3H_4		
60	Néodyme, Nd^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	-	-	-	$^4I_{9/2}$		
61	Promethium, Pm^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	-	-	-	5I_4		
62	Samarium, Sm^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	-	-	-	$^6H_{5/2}$		
63	Europium, Eu^{+2}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	-	-	-	7F_0		
64	Gadolinium, Gd^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	-	-	-	$^8S_{7/2}$		
65	Terbium, Tb^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	-	-	-	7F_6		
66	Dysprosium, Dy^{+3}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	-	-	-	$^6H_{15/2}$		

67	Holmium, Ho^{+3}	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6 - - -	5I_8
68	Erbium, Er^{+3}	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6 - - -	$^4I_{15/2}$
69	Thulium, Tm^{+3}	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6 - - -	3H_6
70	Ytterbium, Yb^{+3}	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6 - - -	$^2F_{7/2}$
71	Lutécium, Lu^{+3}	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 - - -	1S_0

Cette famille de composés est actuellement utilisée dans de nombreuses applications, notamment en catalyse, métallurgie, magnétisme et naturellement en optique.

Dans cette dernière application, les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés électroniques permettant l'obtention d'émissions intenses allant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR) moyen. Parmi ces émissions, deux cas doivent cependant être distingués:

- Dans le cas d'une transition intraconfigurationnelle entre niveaux 4f, les raies observées sont fines et leur position en longueur d'onde dépend peu de leur environnement. Cette propriété provient de la très faible interaction entre l'environnement et les électrons 4f qui se traduit par une très faible influence du champ cristallin par rapport à la répulsion coulombienne et au couplage spin orbite.

- Dans le cas d'une transition intraconfigurationnelle 4f-5d, les bandes d'absorption et d'émission sont beaucoup plus larges et présentent une variation importante de leur position en fonction de la matrice hôte. Cette différence provient du fait que les orbitales 5d sont très sensibles aux variations d'environnement. On retrouve alors un comportement voisin des métaux de transitions.

II.3.2. Termes spectroscopiques, Diagramme d'énergie des terres rares:

Chaque niveau est caractérisé par le triplet (L, S, J) est celle dite le couplage Russell-Saunders ou couplage L - S noté [4]: $^{2S+1}L_J$

Où:

S : spin total de l'atome. $S = \sum_i s_i$

L : moment angulaire orbital total. $L = \sum_i l_i$

L est désigné par les lettres S, P, D, F, G, H, I correspondant respectivement aux valeurs de $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

J : moment cinétique total. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

D'où

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|$$

Pour une configuration électronique donnée, on a autant des couples (L, S) que des valeurs de l'énergie.

Le niveau fondamental est déterminé par la règle de Hund:

- ✓ S maximum.
- ✓ L maximum.
- ✓ $J = J_{min} = |L - S|$ pour une couche moins qu'à moitié pleine .
- ✓ $J = J_{max} = |L + S|$ pour une couche plus qu'à moitié pleine .

II.3.3. Niveaux d'énergie de l'erbium:

II.3.3.1 L'Hamiltonien de l'ion libre:

Chaque ion de terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie qui nous renseigne sur la structure énergétique de cet ion, ainsi que sur les différentes transitions optiques possibles. La position et la dégénérescence de ces niveaux résultent des différentes interactions physiques parmi lesquelles l'interaction électron-noyau, la répulsion coulombienne entre électrons, le couplage spin-orbite et l'interaction avec le champ cristallin.

Chaque ion terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie. Pour déterminer la position des niveaux d'énergie, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger:

$$H \Psi = E \cdot \Psi \quad (\text{Eq-II-1})$$

Où,

Ψ : La fonction d'onde associée à l'atome;

H : L'Hamiltonien d'interaction;

E : L'énergie du niveau.

Pour un ion libre ayant N électrons et noyau de charge (Ze) de masse supposée infinie, on peut écrire l'Hamiltonien, dit de l'ion libre H_0 sous la forme [5].

$$H_0 = H_c + H_{el} + H_{so} \quad (\text{Eq-II-2})$$

H_c : L'Hamiltonien de configuration. Ce terme représente la somme des énergies cinétique et potentielle des électrons autour de noyau. Il permet d'obtenir les positions énergétiques des configurations électroniques [6]:

$$H_c = - \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (\text{Eq-II-3})$$

H_{el} : Représente les interactions coulombiennes entre les électrons de la couche (Répulsion inter électronique). (Interaction mettant en jeu des énergies de l'ordre de 10^4 cm^{-1}) [5]

Il décompose la couche en termes spectraux ^{2S+1}L [7] :

$$H_{el} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{Eq-II-4})$$

H_{so} : Représente les interactions entre le spin de chaque électron et son moment orbital (Couplage spin- orbite). (Interaction mettant en jeu des énergies de l'ordre de 10^3 cm^{-1}) [5].

Il décompose le terme spectral en multiplet $^{2S+1}L_J$ définis par le nombre quantique J:

$$H_{so} = \sum_i \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{Eq-II-5})$$

avec λ_i : les coefficients de couplage spin-orbite.

II.3.3.2. Ion dans une matrice cristalline:

Nous devons ajouter à notre Hamiltonien initial (Eq-III-2) un Hamiltonien prenant en compte l'interaction du champ cristallin de la matrice hôte noté H_{cc} (Eq-II-5) [8]. En effet, quand un ion Erbium est placé dans une matrice hôte (verre), il est soumis à un champ électrique interne appelé champ cristallin qui est provoqué par les ions qui entourent cet ion Erbium.

L'interaction de ce champ cristallin avec les électrons de la couche 4f est faible car protégés par les couches extérieures pleines. C'est pour cette raison que cet Hamiltonien est considéré comme étant une faible perturbation au couplage spin-orbite. L'Hamiltonien du champ cristallin a pour effet la destruction de la symétrie sphérique de l'ion libre, ce qui implique la levée de dégénérescence passant de multiplets $^{2S+1}L_J$ vers les sous niveaux Stark (Effet Stark).

Si **J** est **entier** la dégénérescence est totale. Elle compte alors **2J+1** sous niveaux Stark.

Si **J** est **demi-entier** (ions de Kramers) la dégénérescence est partielle comptant **J+1/2** sous niveaux Stark.

L'Hamiltonien de cette interaction s'écrit [9]:

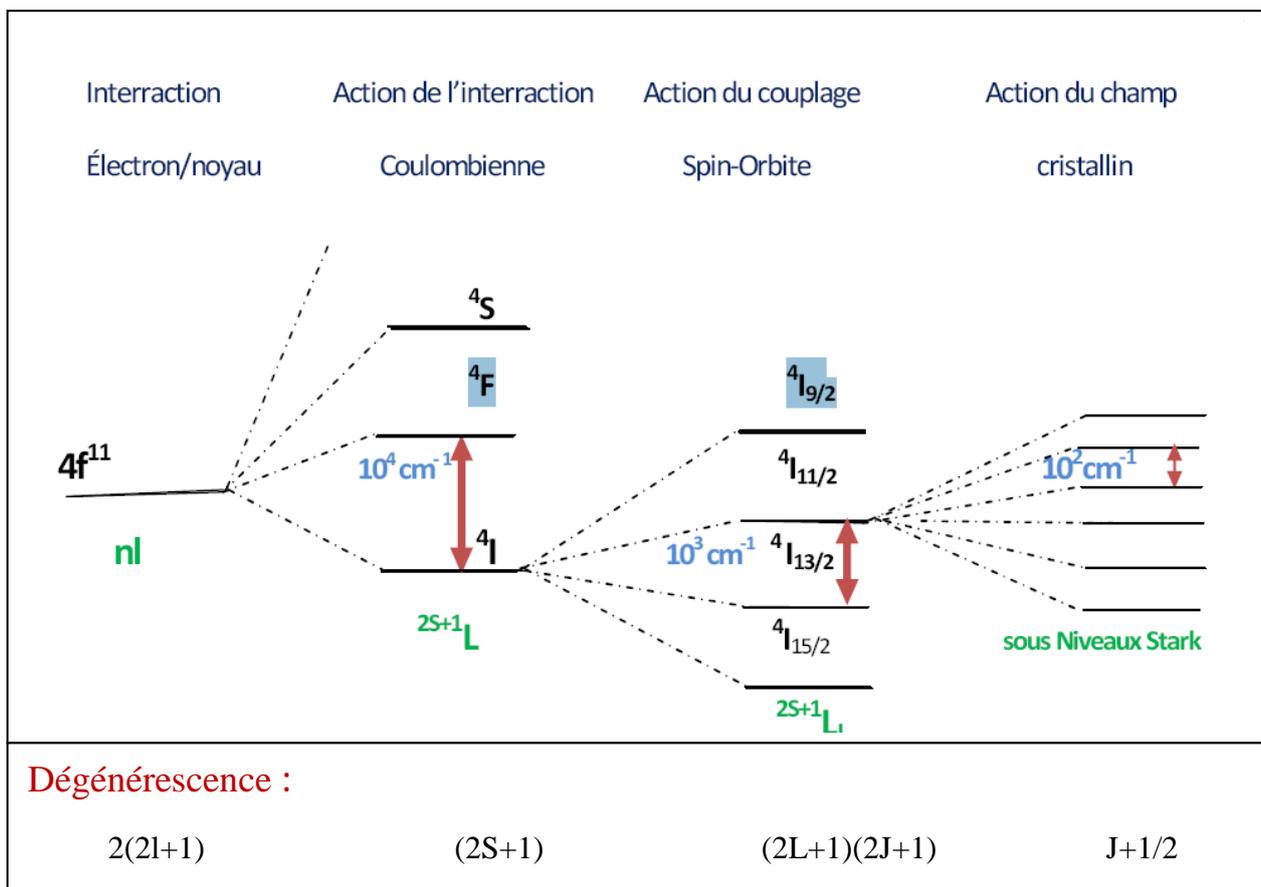
$$H_{cc} = -e \sum V(r_i) \quad (\text{Eq-II-6})$$

Le Hamiltonien H_{cc} est beaucoup plus faible que H_{el} et H_{so} car les niveaux 4f sont protégés de l'influence directe de l'environnement ionique de la terre rare par les orbitales 5s et 5p. Dans les matrices vitreuses il est couramment admis que l'ion se trouve dans une symétrie très

basse, ce qui implique une levée de dégénérescence totale [7]. On compte ainsi $(2J + 1)$ niveaux Stark pour les systèmes comportant un nombre pair d'électrons de la couche 4f et $(J + 1/2)$ niveaux pour les systèmes à nombre impair d'électrons de la couche 4f [7].

La décomposition des niveaux d'énergie de la configuration 4f des ions terres rares est illustré dans la (figureII-2).

Nous résumons les effets des différents Hamiltoniens sur les différents nombres de dégénérescences dans notre ion d'Erbium et de leurs ordres de grandeurs.



Figure(II-2): Éclatement des niveaux d'énergie de l'ion Er sous l'effet de différentes interactions.

Effet de la matrice hôte sur le diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{+3} (figure II.3) [10].

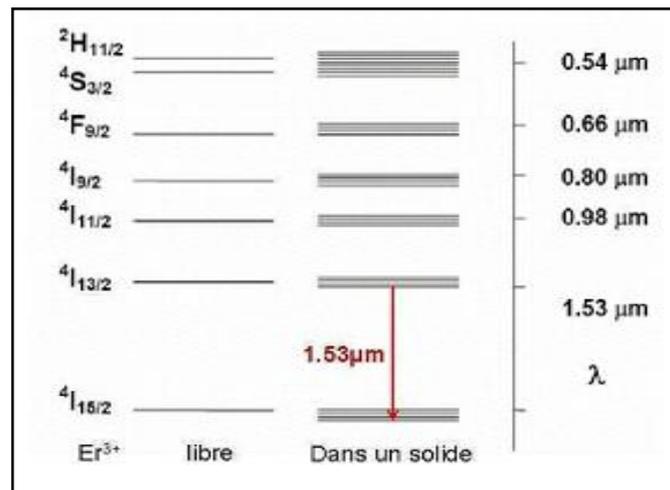


Figure (II.3): diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{+3}

II.4. Les règles de sélection des transitions électroniques:

Les transitions entre états sont de deux types : les transitions dipolaires électriques et les transitions dipolaires magnétiques. L'existence de ces transitions est conditionnée par des règles nommées règles de sélection ou règles de Laporte qui stipulent que [8] :

- Les transitions dipolaires électriques sont permises uniquement entre des états issus de configurations de parités opposées tel que : $4F^N \longrightarrow 4F^{N-1} 5d^1$
- Les transitions dipolaires magnétiques sont permises entre configurations de même parité dans les transitions intra-configurationnelles tel que $4F^N \longrightarrow 4F^N$

En prenant en compte ces règles de sélection, les transitions dipolaires électriques entre les niveaux 4f de l'ion libre d'Erbium seraient interdites car violant ces règles, notamment la condition qui a trait aux transitions entre niveaux de même parité. Cependant, dans le cas où cet ion est plongé dans une matrice ne possédant pas de centre d'inversion (symétrie) celui-ci subit l'action d'un champ cristallin. Ce champ provoque un mélange de parités entre la configuration $4F^N$ et les autres configurations de parité opposée tel que $4F^{N-1} 5d^1$ (mélange des états de configurations). Dès lors, les transitions ne sont plus interdites par les règles de sélection sur la parité. On parle alors de transitions dipolaires électriques « forcées » bien mises en évidence par la théorie de Judd et Ofelt [11], qui nous permet de déterminer les propriétés radiatives des ions terres rares à partir des forces d'oscillateurs ou des forces de transitions via la détermination des paramètres phénoménologiques. Les règles de sélection (Laporte) pour ces transitions dipolaires électriques sont :

$\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0, \Delta L \leq 2, \Delta J \leq 2$ avec dans notre cas $l = 3$ car on considère la couche f.

Contrairement aux transitions dipolaires électriques, les transitions dipolaires

magnétiques sont permises à l'intérieur d'une même configuration et entre configuration de même parité. Ces transitions sont moins intenses que les transitions de dipôles électriques d'un facteur 100 environ. Celles-ci satisfont aux règles de sélection stipulant :

$\Delta l = 0$ et $\Delta s = 0$ où $\Delta l = 0, \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 1$ (Toute fois les transitions $0 \rightarrow 0$ sont interdites).

II.5. Interaction des ions de terres rares avec rayonnement électro - monétique:

A température ambiante, les atomes sont presque tous à leur niveau fondamental E_1 . On peut faire passer les atomes à un état excité E_2 : par décharge électrique, par augmentation de la température ou par absorption d'un photon. Une fois l'atome dans son état excité, après un temps généralement très court, il revient au niveau stable E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu$ égale à la perte d'énergie de l'atome. C'est l'émission spontanée. Ce processus est celui de toutes les sources lumineuses à l'exception des lasers qui sont basés sur un second type d'émission prévue par Einstein qui est l'émission stimulée.

Considérons un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie $h\nu$, traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions terres rares. Pour la suite N_1 et N_2 représentent les populations de deux niveaux énergétiques quelconque «1» et «2» d'un ion, E_1 et E_2 étant leurs énergies respectives, avec: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$.

Au cours de leur propagation dans le matériau, les photons peuvent être absorbés par les ions terres rares, qui passent ainsi dans un niveau d'énergie supérieur. Les ions excités vont ensuite retomber sur le niveau énergétique de départ en rendant le surplus d'énergie sous forme d'un photon. Tous ces phénomènes ont comme caractéristique commune l'absorption ou l'émission d'un photon. Ce sont donc des mécanismes radiatifs [12].

II.5.1 Absorption atomique:

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

interprétée comme étant l'aire de ces disques, par les photons incidents. Ce paramètre a donc les dimensions d'une surface.

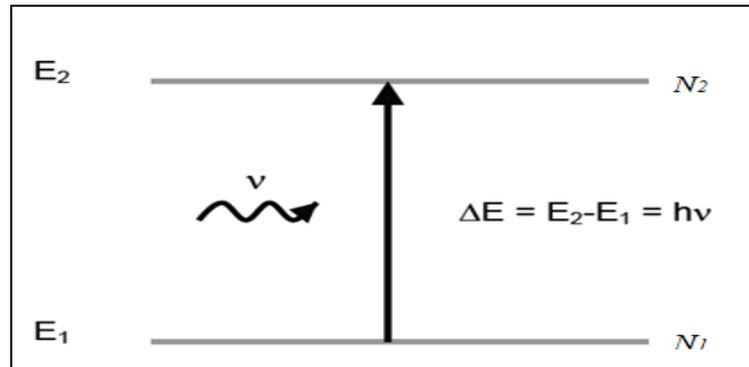


Figure (II.4): Principe de l'absorption.

N_1 représente la population du niveau fondamental et N_2 la population du niveau excité, en ion par cm^3 . On peut alors écrire la variation de population des niveaux suivant la relation:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(\nu)N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (\text{Eq-II-7})$$

Avec B_{12} le coefficient d'Einstein pour l'absorption en ($m^3S^{-2}J^{-1}$) et $\rho(\nu)$ la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident (densité spectral d'énergie) en ($J.S.m^{-3}$) On définit la probabilité de transition W_{12} en (S^{-1}) telle que :

$$W_{12} = B_{12}\sigma(\nu) \quad (\text{Eq-II-8})$$

W_{12} peut aussi s'écrire en fonction de la section efficace d'absorption σ_{12} et de l'intensité I du faisceau incident :

$$W_{12} = \frac{\sigma_{12}(\nu)}{h\nu} \quad (\text{Eq-II-9})$$

La section efficace d'absorption σ_{12} est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption d'un photon et le nombre d'ions par unité de surface, elle a les dimensions d'une surface.

II.5. 2. Emission atomique:

L'émission est un phénomène radiatif qui fait passer un électron d'un niveau d'énergie excité E_2 vers un niveau d'énergie plus bas E_1 en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$. Le phénomène d'émission suit deux processus différents appelés émission spontanée et émission stimulée. La première émission relaxe spontanément en émettant des photons d'une manière isotrope (Figure III.6), alors que la seconde émission est

induite par un rayonnement $h\nu$ incident d'énergie qui désexcite les électrons du niveau d'énergie E_2 vers le niveau E_1 d'énergie en émettant un photon identique au photon inducteur.

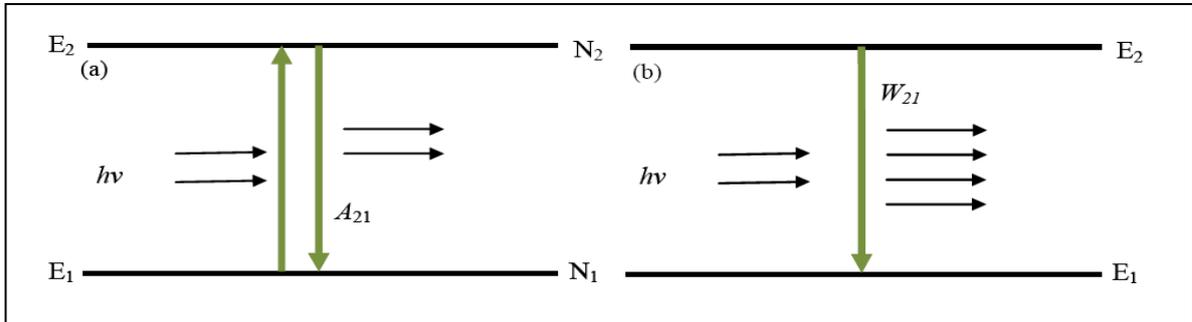


Figure (II-5): Schéma de relaxation atomique, (a) Émission spontanée
(b) Emission stimulée.

II.5.2.a. Emission spontanée:

Les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité et sans aucune action extérieure ils regagnent spontanément l'état fondamental en libérant leurs excès d'énergie sous forme d'un photon d'énergie (figure II.6)

$$h\nu = E_2 - E_1 \tag{Eq-II-10}$$

L'émission spontanée se fait sans direction privilégiée, les photons sont émis dans toutes les directions. On appelle la durée de vie de l'état excité le temps moyen pendant lequel les ions restent dans l'état excité. Cette émission spontanée dépeuple le niveau excité selon:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{12} \cdot N_2 = -\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \tag{Eq-II-11}$$

où, A_{12} (S^{-1}) est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée (la probabilité de désexcitation spontanée par unité de temps);

τ_{rad} : la durée de vie radiative de l'état excité [9].

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{12}} \tag{Eq-II-12}$$

On sait que les ions peuvent avoir plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_i . Les ions peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. La probabilité d'émission spontanée pour chacune de ces transitions A_{ij} . La probabilité totale de désexcitation est alors la somme de toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est [9]:

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \tag{Eq-II-13}$$

Le rapport de branchement β pour une transition donnée $i \rightarrow j$ s'exprime par la relation.

$$\beta = \frac{A_{ij}}{\sum_j A_{ij}} \quad (\text{Eq-II-14})$$

II.5. 2.b. Emission stimulée:

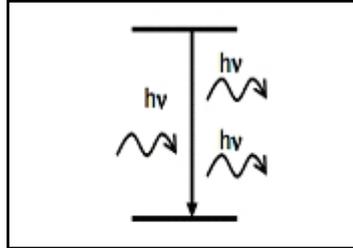


Figure (II.6): Désexcitation stimulée.

La présence d'un rayonnement incident peut induire un atome excité à émettre un photon ayant les mêmes caractéristiques que les photons incidents (même longueur d'onde, même direction, même phase et même polarisation). Cela à condition que l'énergie de ces photons soit "résonnante", c'est-à-dire que $h\nu$ soit égale à l'écart d'énergie entre le niveau supérieur et le niveau inférieur (figure III.6). Pour obtenir l'émission stimulée, la population N_2 doit être supérieure à celle du niveau fondamental N_1 , c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique. Ceci est obtenu par une excitation extérieure, appelée pompage. Cette émission stimulée dépeuple le niveau excité selon:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 = -W_{21} \cdot N_2 \quad (\text{Eq-II-15})$$

B_{21} : Coefficient d'Einstein pour l'émission exprimé en $\text{m}^3 \text{s}^{-2} \text{J}^{-1}$.

W_{21} : Probabilité d'émission stimulée par unité de temps.

Pour un système à deux niveaux, et en supposant que seules les désexcitations radiatives contribuent au dépeuplement des niveaux, on a:

$$\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 - A_{21} \cdot N_2 + B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1 = -\frac{dN_1}{dt} \quad (\text{Eq-II-16})$$

En équilibre thermodynamique on a:

$$\frac{dN_i}{dt} = 0 \quad (\text{Eq-II-17})$$

$$\text{d'où:} \quad -B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 - A_{21} \cdot N_2 + B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1 = 0 \quad (\text{Eq-II-18})$$

On aura:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \cdot \rho(\nu)}{B_{21} \cdot \rho(\nu) + A_{21}} \quad (\text{Eq-II-19})$$

De plus à l'équilibre, N_1 et N_2 sont liées par la loi de distribution de Boltzmann [10]:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kt}} \quad (\text{Eq-II-20})$$

Donc:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \cdot \rho(\nu)}{B_{21} \cdot \rho(\nu) + A_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kt}} \quad (\text{Eq-II-21})$$

où, $g_i = 2J_i + 1$. est la dégénérescence du niveau d'énergie E_i ;

J : le nombre quantique.

T : la température absolue.

k : la constante de Boltzmann.

h : la constante de Planck.

De l'égalité on peut trouver l'expression de $\rho(\nu)$ la densité d'énergie par unité de surface du faisceau:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{1}{\left[\frac{B_{12} \cdot g_1}{B_{21} \cdot g_2} \cdot e^{\frac{h\nu}{kt}} - 1 \right]} \quad (\text{Eq-II-22})$$

D'après la loi de Plank, on a:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kt}} - 1} \quad (\text{Eq-II-23})$$

L'identification des termes entre les équations (Eq-II-22) et (Eq-II-23) permet d'obtenir les relations entre les coefficients d'Einstein:

$$g_1 \cdot B_{21} = g_2 \cdot B_{12} \quad (\text{Eq-II-24})$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \quad (\text{Eq-II-25})$$

II.6. Force d'oscillateur expérimentale:

La force d'oscillateur $f_{JJ'}$ associé à un bande d'absorption donné caractérise la probabilité d'absorption de la transition ($\Psi_J \rightarrow \Psi_{J'}$) correspondante. $f_{JJ'}$ peut s'exprimer à partir de quantités accessibles expérimentalement (spectre d'absorption), par la relation suivante (système ues-cgs):

$$f_{JJ'}^{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \frac{1}{N\lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (\text{Eq-II-26})$$

où

- **m**: la masse de l'électron ($9,1 \cdot 10^{-28}$ g)
- **e**: la charge de l'électron ($4,8 \cdot 10^{-10}$ ues)
- **c**: la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^{10}$ cm S^{-1})
- **$\alpha(\lambda)$** : le coefficient d'absorption en (cm^{-1})
- **λ** : la longueur d'onde moyenne de la transition en
- **N**: le nombre d'ions optiquement actifs en (ions. cm^{-3})

Les forces d'oscillateur sont des grandeurs sans dimension et sont de l'ordre 10^{-8} à 10^{-6} pour les ions terres rares dans les matrices solides.[12]

Références de chapitre II

- [1]. LAOUAMRI- CHEDDADI AMEL, Etude en spectroscopie optique d'absorption et d'émission des matériaux optiques dopés aux ions de terres rares pour photoconversion, Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat, Université Badji- Mokhtar-Annaba. Année 2014.
- [2]. FARTAS Reda, Synthèse et étude spectroscopique des matériaux solides (CdF_2 et SrF_2) dopés aux ions de terres rares (Ho^{3+} , Yb^{3+} et Tm^{3+}), Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat, Université Badji- Mokhtar-Annaba. Année 2014.
- [3]. B.Viallet, " Conception d'un Amplificateur Optique à $1.3\mu\text{m}$: Spectroscopie de couches minces LaF_3 dopé Nd^{3+} et développement de procédés technologiques innovants", thèse de Doctorat, Université Claude Sabatier, 2004.
- [4].B. Azzedine Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares pour les applications laser et amplification optique. Magister Centre Universitaire D'El-Oued (2010).
- [5]. A. Jouini, Etude thermodynamique des systèmes: $\text{M.PO}_3 - \text{Y}(\text{PO}_3)_3(\text{M}'=\text{Li}, \text{K}, \text{Cs})$ synthèse et détermination structurale de $\text{Pr}_3\text{PO}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ et NaLnP_2O_7 , Propriétés optiques de Pr^{+3} et Nd^{+3} dans $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ et NaLnP_2O_7 ; ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$), thèse doctorat, Université Claude Bernard- Lyon1, (2002).
- [6]. Y.Jestin, Verres fluorés à base de fluoroindates et fluorogallates pour l'amplification optique : fibre à forte ouverture numérique, guides d'onde planaires et spectroscopie des ions de terre rare, thèse doctorat, Université du Maine, (2002).
- [7]. R. Bazzi, Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares, Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd), thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2004).
- [8].M. El jouad, " Modélisation et Spectroscopie des Vitrocéramiques Fluorées dopés par des Ions de Terres Rares pour Applications en Amplification dans l'Infrarouge", Thèse de Doctorat, Université d'Angers, 2010.
- [9]. I. Vasilief, Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés erbium : spectroscopie et amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2003).
- [10] M.A. Alchoueiry, Nanoparticules de silicium et ions erbium pour l'amplification optique, thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2007).
- [11]. G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- [12]. Majda HAMZAoui, Verres d'oxydes lourds à base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application à l'amplification optique, thèse Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 25/09/2013.

Chapitre III :

**Synthèse de verre et
technique de caractérisation
expérimentale**

III.1.Introduction:

Ce chapitre consiste à trouver les meilleures compositions vitreuses permettant de donner une stabilité vis- à- vis de dévitrification.

À cet effet, plusieurs échantillons ayant de composition chimiques et de proportion molaires différentes ont été synthétisés.

Dans une première partie, nous expliquons les étapes à suivre ainsi que la méthode de réalisation de verres.

Dans une seconde partie, nous exposons le différent méthodes de caractérisation expérimentale de verre telle que mesure physique, optique et mesure structurelle

III.2. Synthèse de verre:

Plusieurs techniques existent pour l'élaboration des verres. La technique qui nous intéresse et qui a été utilisée est la trempe classique à partir d'un bain liquide. Pour cela, nous avons rigoureusement suivi un certains nombres de séquences qui ont été décisives pour la qualité du produit final. En effet, la méthode de synthèse doit assurer une homogénéité physique et chimique au verre obtenu. Par conséquent, la prise en compte de plusieurs paramètres est nécessaire, tels que le choix des produits de départ et du degrés de pureté de ceux-ci, le choix du creuset ainsi que la prise en compte des interactions ou des réactions chimiques pouvant survenir pendant la synthèse. Par ailleurs, deux paramètres cruciaux doivent être bien contrôlés à savoir la température et le temps de fusion qui sont tous deux fonctions de la composition du mélange, des quantités utilisées et de la géométrie du creuset.

Dans les paragraphes qui vont suivre nous évoquerons les différentes étapes ainsi quelles précautions prises lors de la préparation de nos verres. Ces étapes sont au nombre de quatre : choix des produits de départ, fusion, trempe, recuit et enfin le polissage.[1]

III.3.Synthèse du verre de bore:

III.3.1.Produits de départ:

Le choix des produits de départ n'est pas fortuit, il doit être bien pensé car la réussite ou non de la synthèse dépend en partie de cette première étape et aussi de l'aptitude d'avoir ou non un verre.

Le produit chimique de départ utilisé pour la synthèse de nos verres est, pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre. Ils ont rassemblés dans le tableau (III.1):

Tableau (III-1) : Les produits de départ utilisés lors de la synthèse des verres

Produit		Masse molaire	Température de fusion (°C) de l'oxyde
Oxyde formateur trioxyde de bore	B ₂ O ₃	69,6182 g/mol	450 °C
Oxyde modificateur oxyde de bismuth	Bi ₂ O ₃	465,96 g/mol	817 °C

III.3.2. Choix du creuset:

Le choix du creuset dépend aussi bien de la composition du verre, des températures de fusion atteinte par le mélange et du temps de fusion, mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même. Le creuset doit avoir un minimum d'ouverture avec l'extérieure, afin de minimiser au maximum les échanges avec l'atmosphère qui provoque des effets néfastes sur le bain liquide. Le creuset utilisé lors de nos synthèses est en Platine, d'une contenance de 100 centilitres et d'une profondeur de 10 cm. Le Platine résiste aux températures de fusion dans la gamme comprise entre 800 et 1100 °C et n'interagit pas avec les produits de départs utilisés.

III.3.3. Les compositions chimiques:

Le tableau (III-2).suivant montre les compositions chimiques et les quantités de matières premières (les charges) utilisées pour 20g de verre.

Tableau (III-2) : Les compositions chimiques des verres élaborés.

Les échantillons	Composition en % molaire		Composition en % massique	
			B ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
50B ₂ ,50 Bi	50	50	2.5997	17.4003
60B ₂ ,40 Bi	60	40	3.6616	16.3384
70B ₂ ,30 Bi	70	30	5.1699	14.8301

III.3.4.Étapes de Préparation des échantillons vitreux:

C'est l'étape la plus importante, elle se décline en trois parties où chaque température et chaque temps de fusion jouent un rôle déterminant sur la qualité de la matrice vitreuse finale.

III.3.4.1.Fusion:

Les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées avec une précision de l'ordre du millième de grammes. Ensuite le mélange de ces produits est introduit dans le creuset en Platine préalablement nettoyé et séché avec de l'air comprimé pour éliminer toute trace d'eau suite au rinçage. L'ensemble creuset-mélange est introduit dans un four de fusion ou on fait monter la température graduellement (par palier) jusqu'à atteindre la température de fusion aux environs de (800 à 1100°C) suivant la composition.

III.3.4.2.Trempe:

Cette étape survient juste après la fusion, elle consiste à tremper le liquide surfondu dans un moule avec une certaine vitesse avant que celui-ci ne cristallise. Pour cela il existe plusieurs méthodes de refroidissement suivant la tendance du mélange à la cristallisation. Pour les nos échantillons verres plus stables, des vitesses de trempe assez basses sont utilisées (quelques dizaines de K/s). En effet, la coulée est faite dans un four de recuit par versement du échantillons dans un moule en laiton préalablement chauffé à une température proche de « la température de transition vitreuse » pour éviter l'adhérence entre le moule et l'échantillon vitreux assez massif (épais) d'une part ; et d'autre part pour éviter un choc thermique au échantillons.

III.3.4.3.Recuit :

Cette phase est dite de recuit, elle consiste à faire un traitement thermique pendant plusieurs heures. Ce procédé est nécessaire pour éliminer les contraintes ou les tensions mécaniques internes générées par les chocs thermiques et de la contraction du bain en passant de la phase liquide à la phase solide. En effet, la température de refroidissement n'est pas uniforme dans l'échantillon puisque le front de solidification commence à l'interface échantillon-moule et se propage au cœur du verre. Le flux de chaleur est alors ralenti par la diffusivité thermique qui est plus faible dans le verre par rapport au moule. Un autre point concerne la dilatation thermique, le volume du verre à l'état fondu est supérieur à celui du verre solide. Pendant le refroidissement, la contraction du volume va provoquer des tensions et des stress

supplémentaires dans le verre et la formation de « bulles » dans le sens de la solidification. Tous ces inconvénients peuvent être évités si on procède à un recuit efficace par rapport à la température et au temps de recuit. Plus le temps de recuit est long, meilleure sera l'élimination des tensions internes résiduelles et la qualité du verre n'en sera que renforcée et ceci en éteignant le four jusqu'au retour à la température ambiante. Pour nos échantillons, nous avons exercé un temps de recuit de 6H.

III.3.4.4. Polissage:

Le contact entre le moule et la surface provoque un phénomène de « peau d'orange » sur la surface commune. Un polissage est nécessaire pour améliorer la qualité de la surface et faciliter les caractérisations optiques. Le polissage se fait sur des polisseuses mécaniques douées d'un tapis tournant animé d'une vitesse de rotation d'environ 300 Tr/min. Nous avons utilisé des abrasifs de différentes granulométrie dans un ordre décroissant numéroté de 400 (grosseur des grains 43-50 μ m) à 4000 (< 6 μ m) tout en passant par 800 (20-24 μ m) et 1200 (13-16 μ m). L'eau est souvent utilisée pour éliminer les débris et éviter une surchauffe due au frottement avec les disques de polissage.

À l'issue de toutes ces étapes nous obtenons des échantillons vitreux bien polis avec des faces parallèles et des surfaces de bonnes qualités optiques qui nous permettent de faire des caractérisations optiques et spectroscopiques. Par contre, il subsiste toujours des défauts locaux, rayures et écart à la planéité que l'on ne peut éviter.



Figure (III.1): Polisseuse le Cube.

Les verres dopés et non dopés massifs élaborés sont illustrés sur les photos des figures (III-2) et (III-3).



Figure (III-2) : Photographie des verres non-dopés du système $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10,20$)

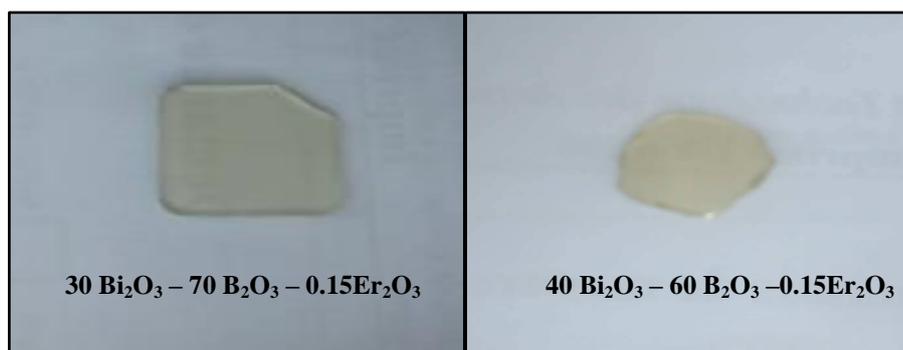


Figure (III-3) : Photographie des verres dopés du système $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10,20$)

On remarque que tous les échantillons non dopé possèdent une coloration jaune verdâtres au fur et à mesure que la teneur Bi_2O_3 en augmente la couleur devient très claire. Les verres dopés à l'Erbium ont des couleurs presque rose claire tend vers le transparent. Tous les verres obtenus sont stables envers l'atmosphère ambiante.

III.4. Technique de caractérisation expérimental:

III.4.1. Mesure Mécanique:

III.4.1.1. La densité:

Les trois paramètres physiques importants sont le volume et la masse des corps ainsi que la densité des substances. La masse et le volume sont reliés entre-eux par la densité [2]:

La densité [ρ] est le rapport de la masse [m] et du volume [V].

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq-III-27})$$

L'unité SI de la densité est le kilogramme par mètre cube (kg/m^3).

1 kg/m^3 est égale à la densité d'un corps homogène, qui pour la masse de 1 kg prend le volume de 1 m^3 . D'autres unités souvent utilisées sont: 1 g/cm^3 , 1 kg/m^3 , 1 g/l .

III.4.1.1.a. Principe de détermination de la densité:

Par la mise en œuvre de kit pour la détermination de la densité mettant en œuvre le " principe de Archimède" combinaison avec balances KERN ALS/ALJ/PLS/PLJ et KERN (voir figure III-4) ALT vous êtes en mesure de déterminer rapidement et faiblement la densité de corps solides et de liquides.



Figure (III-4) : balances KERN ALS/ALJ/PLS/PLJ et KERN [2].

Kits pour la :

- 1- Plate-forme combinée (cuvette porte-échantillon et tamis), 2 x
- 2- Plate-forme de pesée avec potence.
- 3- Gobelet.
- 4- Plate-forme pour le gobelet.
- 5- Thermomètre.
- 6- Fixation de thermomètre.
- 8- Corps plongeant en verre.

III.4.1.1.b. Détermination de la densité de solides :

Cette balance permet de peser l'échantillon de verre dans l'air [A] et dans l'eau [B].

Lorsque la densité du milieu ascensionnel [ρ_0] est connue, la densité du verre [ρ] se calcule comme suit [3]:

$$\rho = \left(\frac{A}{A-B} \right) \cdot \rho_0 \quad (\text{Eq-III-28})$$

- ✓ ρ = densité de l'échantillon
- ✓ A = poids de l'échantillon dans l'air
- ✓ B = poids de l'échantillon dans le liquide de calibrage
- ✓ ρ_0 = densité du liquide de calibrage

III.4.1.2. La dureté:

On dit qu'un verre est plus dur qu'un autre, s'il peut le rayer par frottement. Le verre rayé est le plus doux. La microdureté dans la technologie verrière est utilisée pour savoir la résistance de la surface du verre au rayage d'un autre matériau. La technique souvent utilisée est la microdureté Vickers [4].

III.4.1.2.a. La microdureté Vickers:

Cette méthode consiste à faire des tests d'indentation dans lesquels on presse un pénétrateur (une pointe en diamant de forme pyramidale) sur la surface du matériau pour mesurer la dureté, on mesure la longueur des diagonales de l'empreinte obtenue après l'essai

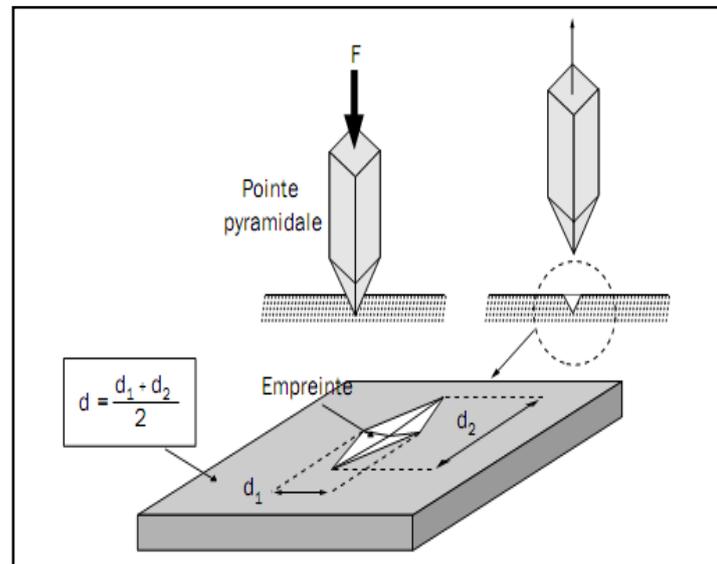


Figure (III.5): Principe de dureté Vickers [5].

La mesure de la microdureté Vickers est effectuée avec une pointe de forme d'un pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre deux faces opposée égale à 136° . Sous une charge donnée F , durant 15 secondes, l'empreinte obtenue aura une forme carré; à l'aide d'un microscope on mesure les deux diagonales de l'empreinte d_1 et d_2 . d est la valeur moyenne entre d_1 et d_2 . La dureté Vickers est calculée à l'aide de la formule suivant [6].

$$H_v = F / 9.81S = 2F \sin(\theta/2) / 9.81 d^2 \quad (\text{Eq-III-29})$$

- ✓ H_v : dureté Vickers [Kg/mm^2].
- ✓ F : charge appliqué [N].
- ✓ S : surface de l'empreinte [mm^2].
- ✓ d : valeur moyenne de diagonales [mm].
- ✓ θ : angle au sommet du diamant (136°)

III.4.2.Mesure Optique:

III.4.2.1.Indice de réfraction:

La grandeur essentielle qui caractérise un milieu transparent d'un point de vue optique est son indice de réfraction. L'indice de réfraction est égal au rapport de la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le verre [7].

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{Eq-III-30})$$

- ✓ n: l'indice de réfraction du verre.
- ✓ c: la vitesse de la lumière dans le vide
- ✓ v: la vitesse de la lumière dans le verre.

Dans le vide, la vitesse de la lumière est la même quelle que soit la longueur d'onde, ce qui n'est plus le cas dans tous les autres milieux. Donc l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde (λ) l'indice décroît lorsque la longueur d'onde augmente [7].

Cette variation est définie comme étant la dispersion, elle est à:

$$D = \frac{dn}{d\lambda} \quad (\text{Eq-III-31})$$

La dispersion moyenne ou le degré de dispersion d'un verre est caractérisé par le pouvoir dispersif K , il y a un autre facteur appelée le nombre d'Abbe V se définit en fonction des indices de réfraction à différentes longueurs d'onde, correspondant à des raies spectrales de Fraunhofer de certains éléments [8].

$$V = \frac{1}{K} = \frac{(n_D - 1)}{(n_F - n_C)} \quad (\text{Eq-III-32})$$

Où les indices sont :

- ✓ n_D , dans la raie D du sodium à 589,3 nm.
- ✓ n_F , dans la raie F de l'hydrogène à 486,1 nm.
- ✓ n_C , dans la raie C de l'hydrogène à 656,3 nm.

III.4.2.1.1. Méthodes de mesure de l'indice de réfraction:

Les mesures de l'indice de réfraction dans ce travail ont été réalisées à l'aide de l'équation de Fresnel:

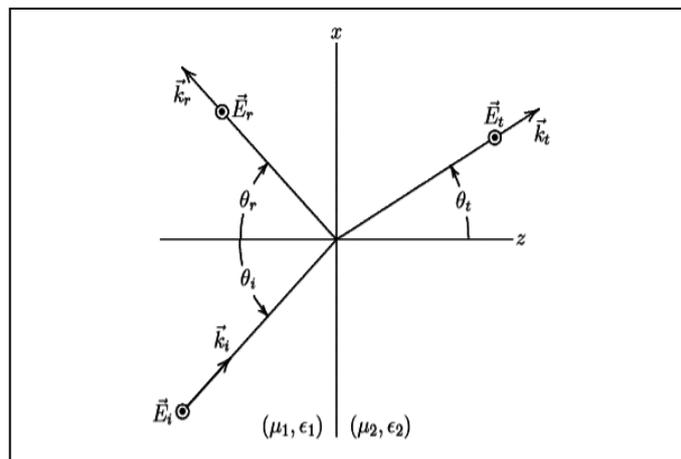


Figure (III.6): Propagation d'une onde lumineuse du milieu I vers le milieu II. [9].

Où:

E : champ électrique.

k : vecteur d'onde

$$k_I = k_R = \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu_1 \varepsilon_1}, \quad k_T = \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu_2 \varepsilon_2} \quad (\text{Eq-III-33})$$

Les équations de Fresnel "1" dans un état normal " *Transmittance et la réflectivité* ", Où nous avons supposé que nous sommes dans un matériau non magnétique ($\mu = \mu_0$) et défini les coefficients de réflexion / transmission :

$$\begin{cases} E_I(z, t) = E_{0I} e^{i(k_I z - \omega t)} & \hat{i} \\ B_I(z, t) = B_{0I} e^{i(k_I z - \omega t)} & \hat{j} \end{cases} \quad (\text{Eq-III-34})$$

$$\begin{cases} E_R(z, t) = E_{0R} e^{i(-k_R z - \omega t)} & \hat{i} \\ B_R(z, t) = -\frac{E_{0R}}{v_1} e^{i(-k_R z - \omega t)} & \hat{j} \end{cases} \quad (\text{Eq-III-35})$$

$$\begin{cases} E_T(z, t) = E_{0T} e^{i(k_T z - \omega t)} & \hat{i} \\ B_T(z, t) = \frac{E_{0T}}{v_2} e^{i(k_T z - \omega t)} & \hat{j} \end{cases} \quad (\text{Eq-III-36})$$

Après un certain nombre de compensation que nous obtenons

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad \text{et} \quad T = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{Eq-III-37})$$

et:

$$n = \frac{(1 - \sqrt{R})}{(1 + \sqrt{R})} \quad (\text{Eq-III-38})$$

III.4.2.2. Transmission Optique:

La transmission optique est l'une des propriétés essentielle et la plus connue des verres. Elle dépend entièrement de la composition chimique et des éléments présents dans le verre. Le domaine de transmission d'un matériau est limité aux courtes longueurs d'onde par la barrière ultraviolet-visible et aux grandes longueurs d'onde par la barrière infrarouge [10].

La fenêtre de transmission ou transparence d'un verre est délimitée par deux frontières dans le spectre électromagnétique. La frontière band gap, aux courtes longueurs d'onde, correspond à l'absorption de la lumière par des transitions électroniques. La frontière multiphonon (appelée coupure multiphonon), aux grandes longueurs d'onde, est due aux

vibrations des liaisons chimiques. Ces deux types d'absorption sont dits intrinsèques au matériau [7].

III.4.2.2.1. Mesure dans l'UV-VIS:

Lorsqu'un verre est soumis à un rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet au visible (UV-Vis), l'énergie correspondante pourra provoquer des transitions d'ordre électronique entre différents niveaux énergétiques de la matrice vitreuse. L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet, correspond à un gap d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la matrice vitreuse. Pour les plus petites longueurs d'onde, l'énergie de la radiation sera plus grande; donc le verre n'est alors plus transparent [11].

La valeur d'énergie de bande gap est déterminée par la relation:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq-III-39})$$

- ✓ E_g : l'énergie de la bande interdite en [joule].
- ✓ h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ [joule.s].
- ✓ c : Célérité de la lumière dans le vide $3 \cdot 10^8$ [m.s⁻¹].
- ✓ λ : La longueur d'onde de radiation électromagnétique exprimé en [m].

Tous les mesures dans notre travail ont été effectuées à laboratoire Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes (VTRS) de l'université d'El oued.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV 1800 (Figure III.6) à température ambiante. Il est doté d'un double monochromateur en double faisceau dont le domaine spectral s'étend de 200 nm à 900 nm soit couvrant les régions UV-Vis.



Figure (III.7): Spectrophotomètre UV1800.

Les échantillons de mesure se présentent sous forme d'un verre très bien polis, d'épaisseur de quelques millimètres [6].

Le schéma simplifié d'un spectrophotomètre UV-Visible est présenté sur la figure (III.8):

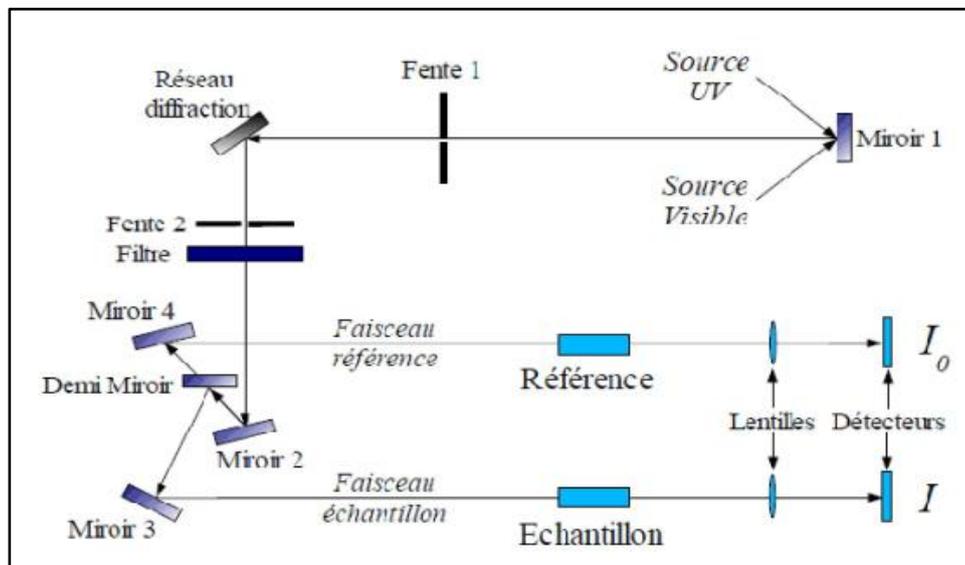


Figure (III-8): Schéma synthétique du principe du spectromètre d'absorption optique [12].

Deux sources lumineuses sont utilisées, chacune d'entre elle ayant une efficacité optimale selon la longueur d'onde considérée. Le faisceau initial, issu de ces sources est ensuite séparé en deux faisceaux identiques à l'aide d'un demi-miroir de façon à comparer le faisceau traversant l'échantillon étudié à une référence. De la même façon que pour les sources lumineuses, deux types de détecteurs sont utilisés, dont l'efficacité varie en fonction de la longueur d'onde balayée. Les spectres optiques présentés sont normalisés par rapport à l'épaisseur de l'échantillon [12].

Un spectre d'absorption optique présente donc des bandes, dont la position, la largeur et l'intensité sont caractéristiques de l'environnement dans lequel se situe l'élément de transition considéré. Ces bandes correspondent à des transitions électroniques, possibles si l'énergie du rayonnement correspond à la séparation entre les niveaux électroniques [12]

III.4.2.2.1.a. Coefficient d'absorption :

- **Loi de Beer- Lamber**

Soit un rayonnement électromagnétique d'énergie $E = hv$, traversant un matériau dans lequel sont incorporés des ions de terre rare. Un ion peut absorber un photon et faire passer ses électrons d'un niveau fondamental E_1 vers un niveau excité E_2 , l'écart énergétique $E_1 - E_2$ correspondant à l'énergie E du photon.

Le phénomène d'absorption est régi par la loi de Beer-Lambert

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot L} \quad (\text{Eq-III-40})$$

Où

- ✓ $I_0(\lambda)$: étant l'intensité lumineuse incidente pour une radiation monochromatique donnée
- ✓ $I(\lambda)$: représente l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon d'épaisseur L
- ✓ $\alpha(\lambda)$: est le coefficient d'absorption pour une longueur d'onde λ donnée

Sur des appareillages de spectrophotométrie, on mesure plutôt la densité optique DO . Le coefficient α (qui s'exprime en cm^{-1}) est relié à la densité optique (DO) par l'expression

$$DO(\lambda) = \alpha(\lambda) \frac{1}{\text{Ln}_{10}} = \text{Log}_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (\text{Eq-III-41})$$

Donc, pour chaque longueur d'onde incidente λ , on mesure une densité optique $DO(\lambda)$,

Le spectre d'absorption est le tracé de la courbe $DO(\lambda) = f(\lambda)$ cette grandeur (sans dimension) dépend de l'épaisseur L de l'échantillon. [13]

III.4.2.2.1.b. Section efficace d'absorption:

On peut aussi calibrer le tracé du spectre en section efficace d'absorption, σ_{abs} Indépendante de l'épaisseur de l'échantillon et de sa teneur d'ion de terre rare par le biais de formule suivante ;

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{Ln_{10}}{N.L} DO(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (\text{Eq-III-42})$$

Où N est la concentration en ions de terre : on a schématisé le processus d'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ [13].

III.4.2.2.1.c. Le coefficient de réflexion :

Le coefficient de réflexion est le rapport entre la lumière réfléchiée et la lumière incidente à un dioptre multiplié par 100. On obtient ainsi le pourcentage de lumière réfléchiée. Le traitement antireflet des verres de lunettes réduit cette valeur et accroît ainsi la transparence ou la transmission du verre de lunettes.

Le coefficient de réflexion de la lumière sous incidence normale est donné par la formule de Fresnel [14]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{Eq-III-43})$$

III.4.2.2.2. Mesure d'analyse structurale:

III.4.2.2.2.a. Mesure dans l'infrarouge:

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique; il possède donc toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, diffraction, diffusion, polarisation,... etc. Il est situé dans une région spectrale invisible à l'œil humain, entre les radiations rouges de la lumière visible et micro-ondes ($0.72\mu\text{m} < \lambda_{\text{IR}} < 1000 \mu\text{m}$) [14].

L'absorption infrarouge est un processus de résonance qui se produit quand une radiation électromagnétique incident possède une composante avec une valeur de fréquence égale à la fréquence de transition entre deux vibrationnels [4].

Dans un matériau, la fréquence est caractéristique de la liaison chimique et la longueur correspondante est donnée par la relation:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\left(\frac{\mu}{f}\right)} \quad (\text{Eq-III-44})$$

Avec:

- c : vitesse de la lumière dans le vide.
- μ : masse réduite des vibreurs (groupements atomiques concernés).
- f : constante de force de la liaison.

Les deux principaux modes de vibrations que l'on trouve, dans une molécule ou motif, et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les [10]:

- Le mode d'élongation, appelé mode de vibration de valence ou «stretching» ; ce mode concerne la vibration le long de la liaison qui est considéré comme un ressort.

On rappelle l'expression de la fréquence de vibration :

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)} \quad (\text{Eq-III-45})$$

- Le mode de déformation se produit lorsque l'angle des liaisons varie. On parle alors de déformation ou de flexion (bending).

Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan contenant les deux liaisons concernées, il existe également des déformations symétriques ou asymétriques.

La technique de spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée en premier lieu directement après l'élaboration des échantillons. Dans le spectre infrarouge, chaque bande d'absorption correspond à des mouvements de vibrations des groupements atomiques constituant l'édifice cristallin, à partir desquels l'identification est réalisée.

L'appareil employé spectrophotomètre SHIMADZU –IR Affinity - 1 (figure III-9), et la dispositif expérimental de la spectroscopie présenté par la (figure III-10), est constitué principalement d'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 [12].

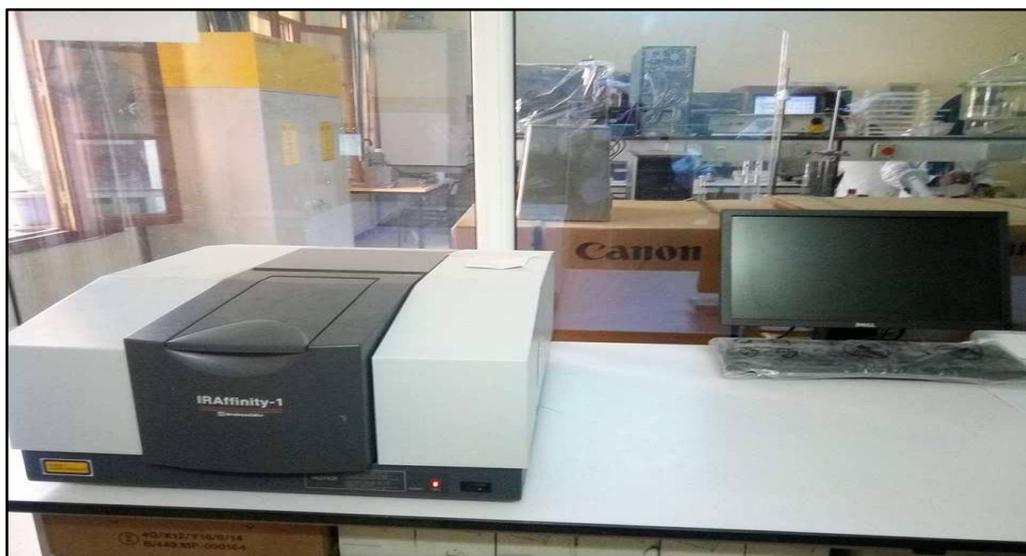


Figure (III-9): spectrophotomètre SHIMADZU - IR Affinity – 1

III.4.2.2.2.1.Principe d'un spectrophotomètre traditionnel:

La source est un filament incandescent qui émet sur l'ensemble du spectre infrarouge. La radiation de la source est divisée en deux faisceaux par un miroir; Les faisceaux sont dirigés dans le compartiment à échantillon où ils passent respectivement à travers les cellules de référence et l'échantillon.

A la sortie du compartiment à échantillon, un obturateur permet de bloquer alternativement un ou l'autre des faisceaux. On obtient un seul faisceau composé de segments alternants des faisceaux de référence et échantillon. Le faisceau combiné passe à travers le monochromateur (double réseau) pour produire un balayage de la bande de fréquences au détecteur.

Le détecteur (thermocouple) compare l'intensité des faisceaux de référence et de l'échantillon à chaque fréquence. On obtient ainsi un spectre qui exprime soit la transmittance (%), soit l'absorbance, en fonction de la fréquence (cm^{-1}) ou de la longueur d'onde (μm) [10].

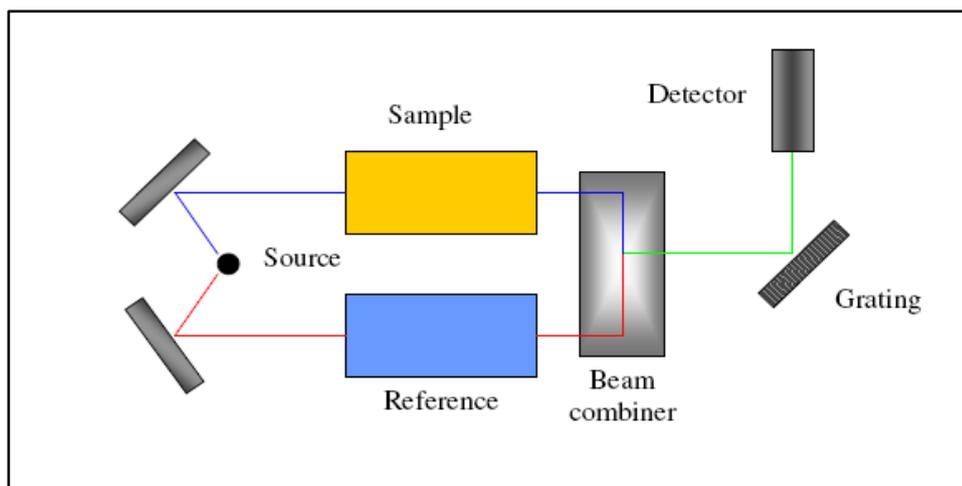


Figure (III-10): Schéma simplifié d'un spectrophotomètre traditionnel [10].

Pour réaliser les spectres infrarouges dont le domaine spectral est compris entre les nombres d'ondes 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , il faut préparer d'abord des pastilles (à l'aide d'une presse) contenant 1 mg de produit pour 199 mg de Bromure de potassium KBr. Ces spectres présentent:

- La transmission : $T = \frac{I}{I_0}$ en fonction du nombre d'onde.
- Ou l'absorbance : $Ab = -\log(T)$ en fonction du nombre d'onde.

Avec : I et I_0 sont les intensités transmises et incidentes respectivement.

Pratiquement, on a utilisé la méthode des pastilles de bromure de potassium KBr. On pèse une quantité de 1g de fine poudre de KBr (préalablement placé à l'étuve du fait de son caractère hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon de verre d'environ 0.1mg. Le mélange est d'environ 1% en masse d'échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis on met le mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression; Après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 8 tonnes. La pastille obtenue est translucide d'environ 4mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans le spectrophotomètre infrarouge pour déterminer sa transmission dans la région de longueur d'onde voulue. Le bromure de potassium est utilisé

comme support solide puisqu'il ne présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de mesure sélectionné.[6]

Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en énergie ou nombre d'onde (cm).

Pratiquement, on a utilisé la méthode des pastilles de bromure de potassium KBr. On pèse une quantité de 1g de fine poudre de KBr (préalablement placé à l'étuve du fait de son caractère

hygroscopique) et on lui additionne une petite quantité de notre échantillon de verre d'environ 0.1mg. Le mélange est d'environ 1% en masse d'échantillon à analyser pour 99% en masse de KBr. On broie le mélange bien finement dans un mortier en agate puis on met le mélange dans une pastilleuse qui est introduite dans un appareil de compression; Après avoir fait le vide, la pression appliquée est de 8 tonnes. La pastille obtenue est translucide d'environ 4mm de rayon pour 1mm d'épaisseur, elle est introduite dans le spectrophotomètre infrarouge pour déterminer sa transmission dans la région de longueur d'onde voulue. Le bromure de potassium est utilisé

comme support solide puisqu'il ne présente pas de bandes d'absorption dans l'intervalle de mesure sélectionné.[6]

Références de chapitre III

- [1]. Ben Madani Yanis, *Synthèse et caractérisation de verres Tellurites dopés à l'Erbium trivalent*, Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER, Université des sciences et de la technologie Hourii Boumediene Usthb/ Alger Faculté de Physique, 05 / 2012.
- [2]. Mode d'emploi Kit de détermination de la densité pour balance analytique KERN ABT.A01 (2007).
- [3]. **livre de** Mode d'emploi KEREN ABT.A01.
- [4]. Rachid LAKHDARI ,Elaboration Et Caractérisation Des Nouveaux Matériaux Vitreux Transparents Dans L'infrarouge, Magister Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [5]. Bachiri Abdelkader, Etude Des Propriétés Mécaniques Des Verre Oxygènes Et Oxyhalogènes, Magister Université Badji Mokhtar-Annaba (2012).
- [6]. Guezzoun Hanane, Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$, Présenté pour l'obtention du diplôme de , Magister Université Kasdi Merbah -Ouargla , 20/09/2012.
- [7]. B. Azzedine Etat d'art des verres dopés aux ions terres rares pour les applications laser et amplification optique. Magister Centre Universitaire D'El-Oued (2010).
- [8]. N.STITI "Elaboration et caractérisation des verres au plomb", Mémoire de magistère en Génie des matériaux, 2005, UNIV Bombardasse, Algérie.
- [9]. R. Sanjinés, Spectroscopie Optique, école polytechnique fédérale de lausanne (2014).
- [10]. Torkia DJOUAMA, Élaboration et caractérisation physico-chimique de nouveaux verres fluorés et fluorophosphates, thèse Doctorat Université Mohamed Khider Biskra (2007).
- [11]. Rahal Fayala , Nouveaux verres oxyhalogènes à basse d'oxyde d'antimoine, Magistère Université Mohamed Khider Biskra (2006).
- [12]. Houhou Salima, Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres de composition $Sb_2O_3- K_2O-MoO_3$, Magistère Université Mohamed Khider Biskra (2012).
- [13]. V. Moisan, Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures, thèse doctorat, Université de Rennes I, (2008).

Chapitre IV:

Résultats et discussions

IV.1.Introduction:

Une partie importante du présent travail, nous exposons les résultats obtenus après diverses caractérisations sur les différentes propriétés des verres synthétisés.

Nous avons réalisé les caractérisations mécaniques, optiques, structurales et spectroscopiques de verre dopé aux Erbium que nous détaillons ci-dessous

IV.2.Propriétés des verres on système $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10,20$):

IV.2.1.Propriétés mécaniques:

IV.2.1.1.La densité:

Des mesures de la densité ont été réalisées suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les résultats trouvés sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tableau(IV.1): Valeurs de densité des verres de composition



Composition	B_2O_3	Bi_2O_3	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
70B_2O_3-30Bi_2O_3	70	30	5.588
60B_2O_3-40Bi_2O_3	60	40	6.103
50B_2O_3-50 Bi_2O_3	50	50	7.179

A partir des valeurs du tableau, on voit que la densité des échantillons de verre augmente avec l'augmentation de la teneur en Bi_2O_3 de $x = 30$ à $x = 50$ [2].

On voit aussi la densité d'un matériau dépend de deux paramètres : la masse atomique de chacun des constituants de la matrice et du volume. La variation de la densité est directement influencée par les composants les plus lourds de la matrice vitreuse qui sont dans notre cas le B_2O_3 et Bi_2O_3 . [1].

Donc, l'addition de Bi_2O_3 rend des verres plus denses [2].

IV.2.2. Propriétés optiques:

IV.2.2.1. Indice de réfraction:

A l'aide de l'équation de Fesnel (voir chapitre III) nous avons mesuré l'indice de réfraction $n(\lambda)$ dans six longueurs d'onde des deux échantillons de verre de système $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20$), les échantillons vitreux à caractériser sont soigneusement polis et séchés avant chaque mesure. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV.2):

Tableau (IV.2): Valeurs d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le système $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20$)

λ (nm) / verre	450	488	521	542	652	793
30 Bi_2O_3 – 70 B_2O_3	2.2115	2.2254	2.2173	2.2067	2.1557	2.0609
40 Bi_2O_3 – 60 B_2O_3	2.5718	2.67	2.6742	2.6760	2.6468	2.5569

D'après les valeurs de ce tableau, on remarque une augmentation des valeurs d'indice de réfraction de nos verres dans l'intervalle [450. 488] et une diminution de ces valeurs lorsque la longueur d'onde augmente [521.793]. Cette variation est définie comme étant la dispersion, Elle est bien illustrée dans la figure (IV.1) dans le cas des verres 30 Bi_2O_3 – 70 B_2O_3 et 40 Bi_2O_3 – 60 B_2O_3 .

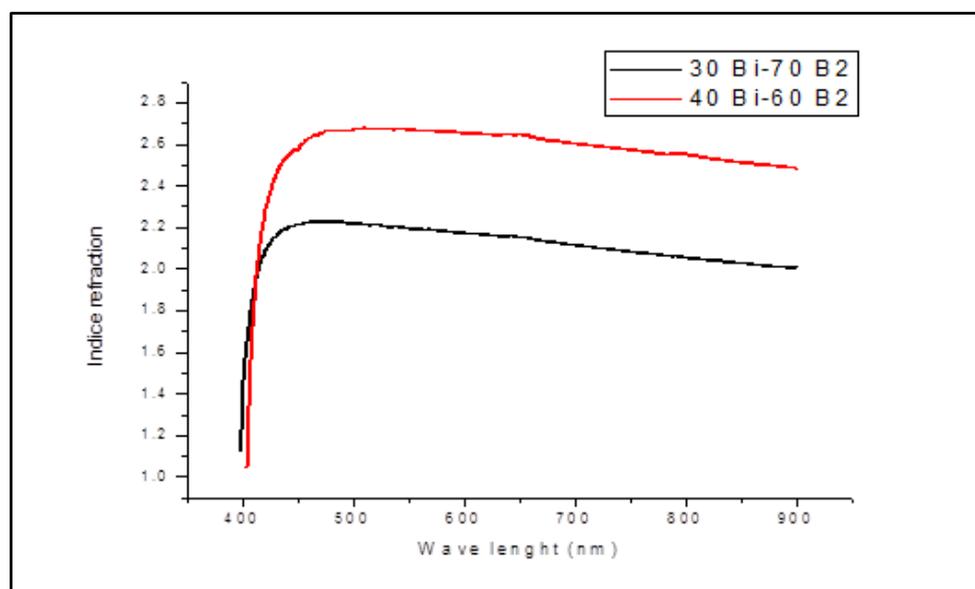


Figure (IV.1): Courbe de dispersion de l'indice de réfraction des verres 30 Bi_2O_3 – 70 B_2O_3 et 40 Bi_2O_3 – 60 B_2O_3 .

L'indice de réfraction augmente généralement avec la masse molaire des éléments qui composent le verre [1], donc l'insertion de Bi_2O_3 fait augmenter les valeurs de n parce que la

masse molaire de l'oxyde de Bismuth (465.96 g/mol) est supérieure à celle de l'oxyde de Bore (69.6182g/mol).

D'une autre façon, l'indice de réfraction est directement lié à la polarisabilité du milieu, il existe une propriété appelée réfraction molaire, R_M qui découle des valeurs de l'indice de réfraction n , de la masse volumique ρ et de la masse moyenne molaire \bar{M} :

$$R_M = (n^2 - 1)/(n^2 + 1)\bar{M} / \rho \quad (\text{Eq-IV-46})$$

La grandeur R_M a la dimension d'un volume. Le terme \bar{M} / ρ représente le volume molaire, et le terme $(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ représente le taux de remplissage optique spatial. Pour une valeur connue de la masse volumique, cette valeur offre une possibilité de calcul de la réfraction de la lumière [4].

D'une autre part, la réfraction molaire est directement proportionnelle à la polarisabilité α des ions par la relation suivante:

$$R_M = (4\pi N_A / 3)\alpha \quad (\text{Eq-IV-47})$$

Où:

N_A est le nombre d'Avogadro.

Par conséquent, la réfraction molaire augmente avec l'augmentation de la polarisabilité d'où une élévation de la réfraction de la lumière [1], D'après la référence [2.5], l'atome de Bismuth possède une forte polarisabilité, donc la substitution de l'oxyde de Bore par l'oxyde de Bismuth fait augmenter l'indice de réfraction.

IV.2.2. Analyses structural:

Les propriétés physiques d'un verre dépendent directement de sa structure et de sa composition. Il est donc important d'essayer d'expliquer les modifications des verres en termes d'évolution structurale. Il existe plusieurs techniques d'investigation qui permettent d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Parmi ces techniques il y a la spectroscopie d'infrarouge IR.

IV.2.2.1. Le spectre de transmission infrarouge:

Les spectres de transmission FTIR des verres $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0, 10, 20$) sont représentés sur la Figure (IV.2) et les pics observés dans les échantillons de verre sont donnés dans le tableau (IV.3) ainsi que leur assignement dans le tableau (IV.4).

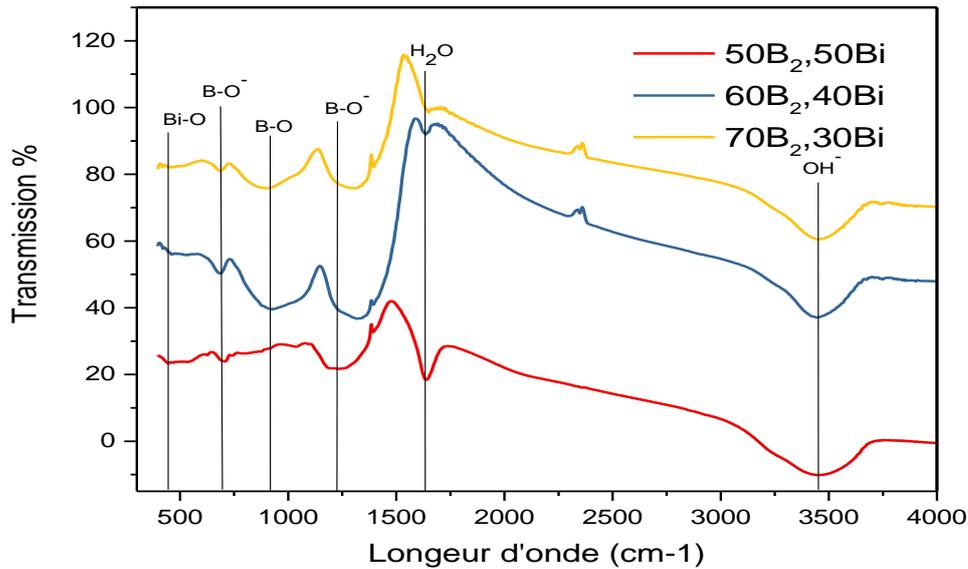


Figure (IV.2): représente le spectre de transmission infrarouge des verres du système $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=0,10,20$).

Les principaux modes vibratoires actifs du réseau borate sont habituellement observés dans trois régions, à savoir: $600-800\text{ cm}^{-1}$, $800-1200\text{ cm}^{-1}$ et $1200-1600\text{ cm}^{-1}$. [2]

L'analyse IR du système de verre binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ a révélé que l'addition de Bi_2O_3 modifiera la structure du verre B_2O_3 pur qui consiste principalement en anneau boroxol $\text{B}_3\text{O}_9/2$ avec une unité BO_3 à trois coordonnées en créant des unités BO_4 aux dépens des unités structurales BO_3 [4], les trois principales bandes d'absorption observées sont d'environ, $650, 850$ et 1250 cm^{-1} pour tous les verres, et ont observé aussi des bandes faibles apparaissent autour $420; 447; 459; 520\text{ cm}^{-1}$ et large bande autour de 894 cm^{-1} semble être enroulée de deux bandes autour de 918 et 1037 cm^{-1} et la présence d'une large bande d'absorption autour de 3400 cm^{-1} , qui est assignée au mode de vibration de l'hydroxyle OH . Cette bande provient de la contamination par l'eau durant le procédé. Une seconde bande d'absorption intense est observée aux alentours de 1624 cm^{-1} qui correspond au groupement de H_2O et sa présence est due essentiellement à l'eau adsorbée à la surface des pastilles de KBr lors des mesures [6].

Tableau (IV.3): Les pics observés dans les échantillons de verre
(50+x)B₂O₃-(50-x)Bi₂O₃ (x=0.,10,20)

	50 Bi ₂ O ₃ – 50 B ₂ O ₃	40 Bi ₂ O ₃ – 60 B ₂ O ₃	30 Bi ₂ O ₃ – 70 B ₂ O ₃
1	447	420	420
2	520	459	443
3	624	686	686
4	1037	918	894
5	1238	1319	1296
6	1639	1635	1651
7	2357	2295	2287
8	3444	3444	3444

Tableau (IV.4): L'assignement des bandes d'absorption dans le spectre infrarouge des verres
(50+x)B₂O₃-(50-x)Bi₂O₃ (x=0.,10,20)

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	L'assignement des différentes bandes IR
400 - 600	Bi–O–Bi + Bi–O de unité Octaèdre BiO ₆ [7.2.8]
600 - 700	B–O–B Vibrations de flexion de unité triangles[BO ₃] [7.2.8.5]
800-1000	B – O Vibration d'élongation de unité [BO ₄] pour différents groupes oxide de (tri, tétra et penta) [7.2].
1200-1500	B–O ⁻ Vibration d'élongation des unités[BO ₃]seulement [7.2.5].

Donc on résume:

- L'absorption du rayonnement infrarouge entre 420 à 520 cm⁻¹ est attribuée soit aux vibrations cationiques dans le réseau soit à divers modes de vibration Bi-O dans BiO₆ unité il a été rapporté que des verres contenant des concentrations suffisamment élevées de Bi₂O₃ [7.8].
- Une chute brusque observée dans tous les échantillons entre 624 à 686 cm⁻¹ est attribuée à la flexion des liaisons B-O-B dans le réseau borate Dans les verres à l'étude [8.5]
- Les positions des pics qui se situent entre 894 et 1035 cm⁻¹ sont attribuées à la liaison B-O élongation des unités BO₄ tétraédriques [2].
- Les bandes de hautes fréquences qui se trouvent dans la région 1238-1319 cm⁻¹ peuvent être attribuées à la vibration d'élongation des liaisons B-O et B-O⁻ dans les unités de structure borates triangulaires BO₃ [5].
- En raison de l'absence de bandes d'absorption à 840 cm⁻¹ dans les spectres infrarouges (fig IV.3), les unités BiO₆ devraient influencer le réseau borate des verres étudiés.

Par conséquent, des bandes d'environ 600 cm^{-1} sont dues à des vibrations de flexion doublement dégénérées de BiO_6 [2.8]

- Dans les verres B_2O_3 purs, la bande d'absorption à 806 cm^{-1} est la caractéristique du cycle boroxol. L'absence de cette bande dans le présent spectre IR indique que la formation d'anneaux de boroxol ne se produit pas dans le système de verre à l'étude [7]

VI.3. Caractérisation Spectroscopique des verres $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=10,20$) dopé Er^{+3} :

VI.3.1. spectres d'absorptions UV–VIS :

Les spectres d'absorption U V- Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV1800 de VARIAN entre 400 nm et 900 nm à la température ambiante et la figure (IV.3) représente les spectres d'absorption des verres dopés et non dopés dans les systèmes de composition $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x=10,20$) dopé et non dopés.

l'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres.

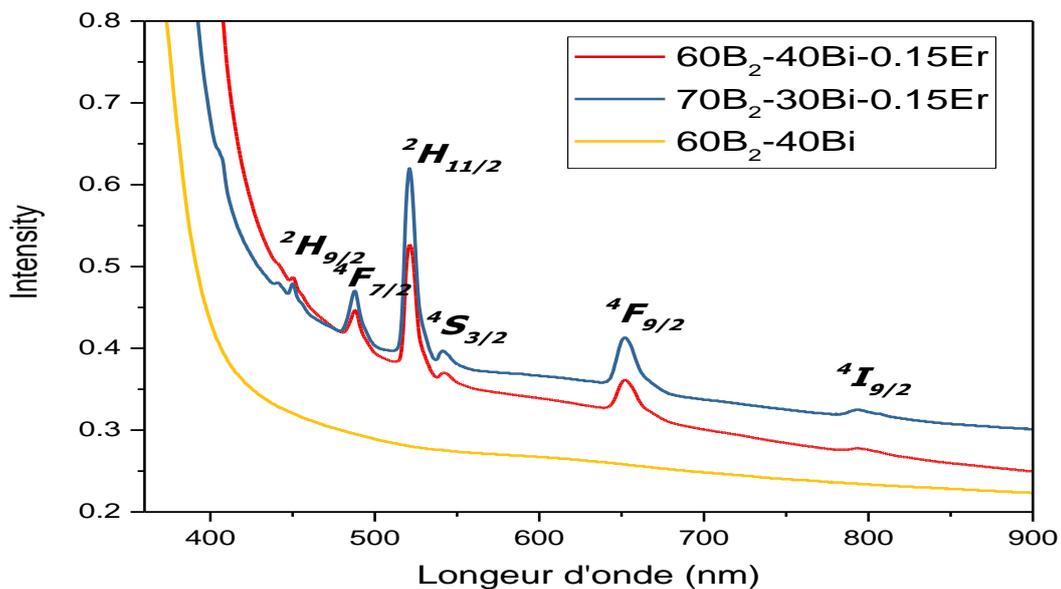


Figure (IV.3) : Spectre d'absorption des verres dopés et non dopés dans la matrice $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$

Sur ces spectres, on distingue plusieurs bandes d'absorption dans les verres dopés erbium. Ces bandes correspondent à l'absorption de photons par ions Er^{3+} dont la longueur d'onde coïncide avec les écarts énergétiques entre le niveau fondamental et les différents niveaux de la configuration 4f de l'ion erbium. On remarque aussi qu'il y a un élargissement de raie des bandes d'absorption qui est due essentiellement à la nature vitreuse du matériau dopé.

L'assignement des bandes d'absorption de l'ion d'erbium dans la matrice vitreuse des verres $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$ est le suivant :

Tableau (IV.5): L'assignement des bandes d'absorption de l'ion d'erbium dans la matrice vitreuse des verres $(50+x)\text{B}_2\text{O}_3-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$

La transition	La longueur d'onde que Correspond (nm)
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	$\lambda = 793$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	$\lambda = 652$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$	$\lambda = 542$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$	$\lambda = 521$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	$\lambda = 488$
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	$\lambda = 450$

En comparant les deux spectres d'absorption (Figure IV-4), il est constaté qu'aucune différence frappante n'est observée quant à la forme des pics d'absorption. Par contre, nous observons des différences dans les intensités et les positions de certains pics.

L'intensité et la position des pics des deux échantillons sont présentées dans le tableau (IV-6) où l'on a résumé les positions des niveaux d'énergie et les différentes assignations de ces derniers provenant des transitions de l'ion trivalent d'Erbium, déterminées à partir des spectres d'absorption, ainsi que l'intensité de chacune de ces transitions.

D'après les valeurs obtenues, il est observé que les intensités d'absorption de l'échantillon (2) (**70B₂-30Bi-0.15Er**) sont plus grandes que celles de l'échantillon (1) (**60B₂-40Bi-0.15Er**) pour toutes les transitions à part celle de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Il a aussi été remarqué qu'en passant d'un échantillon à un autre, il existe un léger décalage d'environ 1 nm de certaines transitions vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage est expliqué par l'effet néphélauxétique dû à la répulsion électronique plus faible d'un échantillon à autre et à un éclatement plus réduit des niveaux d'énergie dans la seconde matrice[9]. Nous pouvons conclure que la valeur du champ cristallin entre les deux matrices diffère peu.

Les élargissements à mi-hauteur des transitions sont aussi présentés dans le tableau (IV-6). Ces élargissements sont inhomogènes, ils peuvent être expliqués par la distribution de sites des ions Erbium dans une matrice vitreuse. Le tableau ci-dessous montre qu'à part la transition ${}^4I_{9/2}$ qui reste constante pour la première et est plus large pour la seconde (concernant l'échantillon

(1), toutes les autres transitions de l'échantillon (2) trouvent leurs élargissements augmentés par rapport à ceux de l'échantillon (1).

Tableau (IV-6): Représentation des longueurs d'onde, l'absorbance et les largeurs à mi-hauteur des transitions énergétiques de nos deux échantillons dopés à 0.15% d'Erbium.

Transition	Échantillon(1):60B ₂ -40Bi-0.15Er			Échantillon (2): 70B ₂ -30Bi-0.15Er		
	λ_{\max} (nm)	FWHM $\Delta\lambda$ (nm)	Abs	λ_{\max} (nm)	FWHM $\Delta\lambda$ (nm)	Abs
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	795	19.34952	0.07782	795	15.63279	0.07415
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	652	12.13163	0.57221	652.5	12.79952	0.61955
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	543	6.00211	0.13361	541.5	7.57751	0.13655
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	521	7.25214	2.21744	521	7.21868	<u>2.34275</u>
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	488.5	6.29891	0.56398	488	7.06166	0.59354
$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$	450.5	2.08602	0.1585	450	3.94551	0.16362

- **Largeur à mi-hauteur (FWHM)**

(Full Width at Half Maximum) Largeur à mi-hauteur (FWHM) est correspond à la largeur d'une courbe de spectre mesurée entre les points sur l'axe des y qui sont la moitié de l'amplitude maximale.

VI.3.1.1.Section efficace d'absorption:

La section efficace d'absorption à une longueur d'onde donnée se déterminent à partir d'un spectre d'absorption. Pour cette raison, nous utilisons la méthode de Beer-Lambert pour le calcul des ces sections efficaces d'absorptions.

Leurs connaissances nous permettent d'avoir une base de référence pour pouvoir comparer la valeur spectroscopique des verres synthétisés.

L'expression de la section efficace d'absorption en fonction du coefficient d'absorption et du nombre d'ions optiquement actifs par unité de volume N.

Tableau (IV-7): Représentation des longueurs d'onde, Section efficace de l'absorbance et les largeurs à mi-hauteur des transitions énergétiques de nos deux échantillons dopés à 0.15% d'Erbium.

Transition	Éch(1): 60B ₂ -40Bi-0.15Er			Éch (2): 70B ₂ -30Bi-0.15Er		
	λ_{\max} (nm)	FWHM $\Delta\lambda$ (nm)	$\sigma \cdot 10^{-20}$ (cm ²)	λ_{\max} (nm)	FWHM $\Delta\lambda$ (nm)	$\sigma \cdot 10^{-20}$ (cm ²)
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	795	19.34952	0.1657	795	15.63279	0.1448
⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{9/2}	652	12.13163	1.2182	652.5	12.79952	1.2101
⁴ I _{15/2} → ⁴ S _{3/2}	543	6.00211	0.2845	541.5	7.57751	0.2472
⁴ I _{15/2} → ² H _{11/2}	521	7.25214	<u>4.721</u>	521	7.21868	4.5757
⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{7/2}	488.5	6.29891	1.2007	488	7.06166	1.1593
⁴ I _{15/2} → ² H _{9/2}	450.5	2.08602	0.3374	450	3.94551	0.2805

En comparant les résultats du compte de la section efficace pour les échantillons 1 et 2, nous avons constaté l'absence de différence significative des valeurs.

Dans le cas contraire, l'échantillon 1 a un section efficace au maximum lors transition ⁴I_{15/2} → ²H_{11/2} lorsque la longueur d'onde 521 (nm) qui accepte le plus grand nombre de transferts électroniques.

VI.3.1.2.Force d'oscillateur expérimentale:

La force d'oscillateur est caractériser l'intensité de la transition entre deux niveaux énergétique ^{2S+1}L_J et ^{2S+1}L_{J'}, le valeur de force d'oscillateur pour le verre (B₂O₃–Bi₂O₃) sont regroupé dans le tableau suivant:

Tableau (IV-8): Représentation des longueurs d'onde, Force d'oscillateur et les Area de nos deux échantillons dopés à 0.15% d'Erbium.

Transition	Éch (1): 60B ₂ -40Bi-0.15Er			Éch (2):70B ₂ -30Bi-0.15Er		
	λ_{\max} (nm)	FWHM $\Delta\lambda$ (nm)	$f_{jj'} \cdot 10^6$ (cm ²)	λ_{\max} (nm)	FWHM $\Delta\lambda$ (nm)	$f_{jj'} \cdot 10^6$ (cm ²)
⁴ I _{15/2} → ⁴ I _{9/2}	795	19.34952	0.5901	795	15.63279	0.4340
⁴ I _{15/2} → ⁴ F _{9/2}	652	12.13163	4.1014	652.5	12.79952	4.7062
⁴ I _{15/2} → ⁴ S _{3/2}	543	6.00211	0.6172	541.5	7.57751	0.7367
⁴ I _{15/2} → ² H _{11/2}	521	7.25214	15.2241	521	7.21868	<u>15.2316</u>

${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	488.5	6.29891	4.0438	488	7.06166
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$	450.5	2.08602	0.4900	450	3.94551

VII. Conclusion:

Le système de composition vitreux $(50+x)B_2O_3-(50-x)Bi_2O_3$ ($x=0, 10, 20$) a été préparé par un procédé classique de fusion par trempe avec une petite chaleur de fusion. L'étude de propriété de ce type du verre indique l'augmentation de la densité, et donc la diminution du volume molaire, avec l'augmentation du contenu Bi_2O_3 , on a voir aussi que Bi_2O_3 affiche un indice de réfraction élevé avec une grande polarisation, l'étude de spectroscopie infrarouge de transformation de Fourier (FTIR) montre que la composition des atomes de bore dans notre matrice de verre se coordonnent généralement avec soit trois ou quatre atomes d'oxygène formant des unités structurales BO_3 ou BO_4 Cela permet d'assumer la consistance des résultats obtenus.

La seconde partie du présent chapitre a consisté à déterminer la valeur spectroscopique de nos deux échantillons. Pour cela nous avons fait les mesures des spectres d'absorption avec lesquels nous avons obtenus les sections efficaces d'absorption de nos deux matrices vitreuses. Ces valeurs ont été obtenues en appliquant la théorie de Beer-Lambert Après les calculs des sections efficaces, nous déduisons que l'échantillon-2 présente un meilleur potentiel pour les applications d'amplificateur à la longueur d'onde de 521nm.

Référence De Chapitre IV

- [1]. Guezzoun Hanane, Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$, Présenté pour l'obtention du diplôme de , Magister Université Kasdi Merbah -Ouargla , 20/09/2012.
- [2]. A. H. Ghanem, N. Gaballah, Study of some physical properties of bismuth doped borate glass,
IJRDO-Journal Of Applied Science ISSN: 2455-6653 Volume-2 | Issue-7 | July,2016 | Paper-11.
- [3]. Ben Madani Yanis, *Synthèse et caractérisation de verres Tellurites dopés à l'Erbium trivalent*, Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister, Université des sciences et de la technologie Hourii Boumediene Usthb/ Alger Facculte de Physique,05 / 2012.
- [4]. Rachid LAKHDARI ,Elaboration Et Caractérisation Des Nouveaux Matériaux Vitreux Transparents Dans L'infrarouge, Magister Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [5] Vireder Kundu, R, L. Dhiman, A. S.Maan , D.R. Goyal, Susheel Arora, Characterization and electrical conductivity of Vanadium doped strontium bismuth borate glasses, Journal of optoelectronics and advanced materials Vol.12, No. 12, December 2010, p. 2373 – 2379.
- [6]. Torkia DJOUAMA, Élaboration et caractérisation physico-chimique de nouveaux verres fluorés et fluorophosphates, thèse Doctorat Université Mohamed Khider Biskra (2007).
- [7]. H. Doweidar, Yasser B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 348–354.
- [8].Yasser B. Saddeek, I.S. Yahia, K.A. Aly, W. Dobrowolski, Spectroscopic, mechanical and magnetic characterization of some bismuth borate glasses containing gadolinium ions, Solid State Sciences 12 (2010) 1426e1434.
- [9]. G. A. Kumar, E. De la Rosa, H. Desirena, Optics Communications, 260 (2006) 601.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans la technologie moderne, les matériaux en verre présentent un intérêt accru. Parmi les verres à oxyde, le verre de bore est l'un des anciens en verre et a été incorporé dans de nombreux types de systèmes de verre pour obtenir des propriétés chimiques et physiques spéciales. Dans le verre de bore B_2O_3 est l'élément de verre fondamental en raison de sa plus grande force de champ, de sa taille de cations inférieure, de sa petite chaleur de fusion et de sa nature trivalente.

Ce mémoire a été consacré à l'étude structurale et spectroscopie de verre à base d'oxyde de bore dans le système binaire ($B_2O_3-Bi_2O_3$) pur et dopé aux Erbium en vue de leurs applications en tant qu'amplificateurs optiques utilisables dans de télécommunication ou comme sources lasers pompés par diodes émettant dans le proche Infrarouge, ces verres a été synthétisés au laboratoire de l'Institut Otho-Schott jena Allmange par notre professeur B-Tioua et leurs caractérisations ont été réalisées à laboratoire Valorisation et Technologie des Ressources Sahariennes (VTRS) de l'université d'El oued.

Les différents résultats des caractérisations sont résumés dans le bilan suivant :

- ✓ L'étude de propriétés physiques avait confirmé que l'addition de Bi_2O_3 donne une structure plus rigide (augmentation de la température de transition vitreuse, ainsi que les valeurs de la densité).
- ✓ L'indice de réfraction (dépassé 2) est aussi proportionnel à la quantité d'oxyde de bismuth ce qui laisse ces verres aptes pour des applications dans l'optique non linéaire.
- ✓ L'analyse spectroscopique d'IR révèle la présence de polyèdres BiO_6 déformés comme unités structurales principales dans ce verre.
- ✓ Les atomes de bore dans les cristaux de borate et les lunettes se coordonnent généralement avec soit trois ou quatre atomes d'oxygène formant des unités structurales BO_3 ou BO_4 . Ces deux unités fondamentales peuvent être combinées arbitrairement pour former des unités «super-structurales» ou des B_xO_y différents Des groupes comme les anneaux de boroxol, pentaborate, tetraborate et diborate, etc.
- ✓ L'addition de l'erbium comme dopant dans notre matrice de verre nous a donné une idée avancée sur la structure de ces verres. Une absorption très intense dans le domaine de visible (521 nm) a été obtenue qui s'est révélée très intéressante pour les applications lasers.

Résumé:

Dans ce travail, des verres dans le système binaire $(50+x)B_2O_3-(50-x)Bi_2O_3$ ($x=0, 10, 20$) ont été élaborés par l'utilisation du procédé classique d'élaboration de verre.

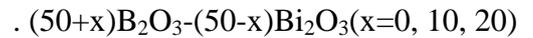
L'incorporation de l'oxyde de bismuth provoque une augmentation des propriétés physiques des verres tels que la densité $5.588 - 7.179$ (g/cm^3). L'indice de réfraction (dépasse 2) est aussi proportionnel à la quantité d'oxyde de bismuth et varie entre 2.2067 et 2.6760 pour la longueur d'onde (542 nm). L'étude menée par la spectroscopie FTIR a montré la présence en quantité majoritaire des unités pyramidales $[BiO_6]$ et des unités triangles $[BO_3]$ ou unités $[BO_4]$ de différents groupes structuraux à partir de groupes tri, tétra et penta borate.

L'utilisation de l'erbium comme dopant dans notre matrice de verre nous avons donné une idée avancée sur la structure de ces verres. Une absorption très intense dans le domaine de visible (521 nm) a été obtenue qui s'est révélée très intéressante pour les applications lasers.

Mots de clé: le verre, la densité, L'indice de réfraction, l'oxyde de bismuth l'erbium.

المخلص:

باستعمال الطرق الكلاسيكية لتحضير الزجاج، تم تحضير العينات في النظام الثنائي التالي:



إدخال أكسيد البيسميث أدى إلى زيادة في الخصائص الفيزيائية كالكتافة $5.588 - 7.179$ (g/cm^3). قرينة الانكسار (والتي تفوق 2) أيضا متناسبة مع كمية أكسيد البيسميث و تتغير من $2.2067 - 2.6760$ عند الطول الموجي (542 نانومتر). الدراسة الطيفية للأشعة تحت الحمراء بينت وجود وحدات هرمية $[BiO_6]$ و وحدات مثلثية $[BO_3]$ أو وحدات $[BO_4]$ مختلفة البنية على شكل ثلاثي، رباعي أو خماسي.

تطعيم الزجاج بالإربيوم أعطى فكرة متقدمة على البنية الزجاجية وتحصلنا على امتصاص شديد في المجال المرئي (521 نانومتر) و الذي يأخذ أهمية قصوى في مجال تطبيقات الليزر.

الكلمات المفتاحية: الزجاج، الكتافة، قرينة الانكسار، أكسيد البيسميث، الإربيوم.