

UNIVERSITE SAAD DAHLAD BLIDA1

Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE DE MASTER

En physique
Spécialité : Matériaux et composants

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
VITROCERAMIQUES TRANSPARENTES DOPEES
PAR DES IONS LANTHANIDES**

Par
LANEZ Imane

Devant le jury composé de :

M. DERBAL	Professeur	U. de Blida	Président
B. REKIK	MCA	U. de Blida	Examineur
A. KERMAOUI	Professeur	U.S.T.H.B	Rapporteur

Blida, Septembre 2016

REMERCIEMENTS

Cette partie a été la dernière à être rédigée, et pourtant elle est la plus délicate de ce mémoire. Il m'est, en effet difficile d'exprimer en peu de phrases, ma gratitude envers tous les gens qui m'ont aidé au cours de mon travail, je prie donc d'avance ceux que j'aurais oubliés de bien vouloir m'excuser.

Je tiens à remercier en premier lieu *M^{ME}* A. KERMAOUI professeur à USTHB, qui a dirigé ce mémoire, et qui a su l'orienter, tout en y gardant un œil critique et avisé. Je la remercie d'avoir été disponible pour les discussions que nous avons eues, et pour son encadrement exemplaire.

Je prie Mr. M.DERBAL, professeur à l'université de Blida, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire.

Je remercie également Mr B.REKIK maitre de conférence à l'université de Blida pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury.

Mes remerciements vont à tous les membres du Laboratoire LASICOM à l'université du Blida.

Mes remerciements vont à tous les membres du Laboratoire Electronique Quantique à l'USTHB.

Un merci particulier pour mon amie *M^{elle}* H. ZANANE, qui m'a apporté son aide et ses encouragements et les conseils précieux qu'il m'a prodigué.

Merci enfin à ma famille et mes amis qui ont compris mon engouement pour mon travail et qui accepté que je lui sois entièrement dévoué.

A ma mère, A mon père ;

**A mes frères et à mes sœurs ; A toute ma
famille ;**

**A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de
loin ;**

**A tous ceux pour qui je compte et qui compte
pour moi ;**

LANEZ IMANE...

الملخص

يشهد حاليا سيراميك الزجاج الشفاف نموا قويا نظرا لاستخداماته في مختلف الميادين:

- للطاقة الشمسية: فهو يعمل على تحسين الطاقة الإنتاجية القصوى للألواح الشمسية (لوحات الجيل الثالث).

- الليزر: يمكن أن تستخدم باعتبارها مؤشرات تذبذب أو مكبرات ليزرية، وهذا النوع من المواد يسمح بمرود يصل إلى 200 من اجل 100.

- الألياف البصرية المطعمة بالعناصر الترابية النادرة: عائدات نوعية أعلى بكثير من تلك الألياف التقليدية.

- أما الطبية منها: فتكمن في علاج سرطان الدماغ.

حيث يتم تقديمها كبديل للبلورات الزجاجية والتي تجمع بين مزايا كل من هذين النوعين من المواد الصلبة . وهي مصنوعة من الزجاج الذي يؤمن بان يجعل فيها البلورات النانوية الكثيرة عن طريق الاختيار المناسب للتركيب الكيميائية الأولية والعلاج الحراري.

في حين تم إحراز تقدم كبير في هذا المجال من خلال عمل العديد من العلماء المشهورين من مختلف البلدان(فرنسا، الولايات المتحدة الأمريكية، اليابان، الصين، الهند، إنجلترا...)، إلا انه لا يزال هناك الكثير لفعله لتحسين آدائها.

الجديد في هذه المذكرة هو تطعيم الزجاج ذو البنية النانوية ، مزدوج التردد بشوا رد الاربيوم ثلاثية التكافؤ والوصف الطيفي للامتصاص والانبعث لسيراميك الزجاج. في هذه الدراسة تم تركيب الزجاج القاعدي لسيراميك الزجاج ذو التردد المزدوج الذي له خصائص حرارية والمدروسة بواسطة DSC هي موافقة للمعطاة أيضا في تاريخ العلوم.

تم أيضا تركيب زجاج آخر بنفس المركبات مطعم بشوا رد الاربيوم ثلاثية التكافؤ والمعالج حراريا. وكانت النتيجة المتحصل عليها سيراميك الزجاج شفافة.

الدراسة البنيوية لحيود الاشعة السينية تثبت وجود بلورات نانوية في هذا القالب الزجاجي، والدراسة الطيفية لهذا القالب الزجاجي الجديد جعلت في المجال المرئي وفي درجة حرارة الغرفة.

الكلمات المفتاحية : الزجاج، سيراميك الزجاج، التطعيم بالعناصر الترابية النادرة، وحيد البلورات، البلورات النانوية، مكبرات ليزرية .

RESUME

Les vitrocéramiques transparentes connaissent actuellement un fort développement en raison de leurs utilisations dans divers domaines :

- Solaire : elles permettent d'améliorer les rendements des panneaux solaires (panneaux de troisième génération).
- Laser : elles peuvent être utilisées en tant qu'oscillateurs ou amplificateurs laser, ce type de matériaux permet d'avoir des rendements atteignant jusqu'à 200 pour 100.
- Fibres optiques dopées terres rares : rendements quantiques largement supérieurs à ceux des fibres classiques.
- Et Médical : traitement du cancer du cerveau.

Elles se présentent comme une alternative aux monocristaux et aux verres et combinent les avantages respectifs de ces deux types de solides. Elles sont constituées de verre dans lequel on fait croître des nano-cristaux par un choix adéquat de la composition chimique initiale et du traitement thermique.

Si de grands progrès ont été faits dans ce domaine grâce au travail de plusieurs scientifiques de renom de différents pays (France, Etats Unis, Japon, Chine, Inde, Angleterre...), il reste encore beaucoup à faire pour améliorer leurs performances.

La nouveauté dans ce travail de thèse est le dopage d'un verre nanostructuré doubleur de fréquence, aux ions Er^{3+} et la caractérisation spectroscopique d'absorption et d'émission de cette vitrocéramique. Dans cette étude, le verre de base de la vitrocéramique doubleur de fréquence a été synthétisé. Ses propriétés thermiques déterminées par DSC sont identiques à celles données dans la littérature. Un autre verre de même composition mais dopé aux ions Er^{3+} a aussi été synthétisé et traité thermiquement. La vitrocéramique obtenue est transparente. La DRX confirme la présence de nanocristaux dans cette matrice. Une étude spectroscopique de cette nouvelle matrice a été faite dans le visible à la température ambiante.

Mots clés : verre, vitrocéramiques transparentes, dopées terres rares, monocristaux nano-cristaux, amplificateurs laser.

ABSTRACT

The transparent glass ceramics are currently experiencing strong growth due to their uses in various fields:

-Solar: they improve the yields of solar panels (third generation panels).

-Laser: they can be used as oscillator or laser amplifiers, this kind of materials allow yields higher than 2.

-Rare earth doped optical fibers: quantum yields well above those of conventional fibers.

-And medical: treatment of brain cancer.

They are presented as an alternative to single crystals and glasses. They combine the respective advantages of both types of solids. They consist of glass in which is grown nanocrystals by a suitable choice of the initial chemical composition and heat treatment. While great progress has been made in this area through the work of several renowned scientists from different countries (France, USA, Japan, China, India, England...), there is still much to do to improve their performance.

The novelty in this thesis work is the doping with Er 3+ ions of a nano-structured glass, frequency doubling, and the spectroscopic characterization of this vitroc ceramic. In this study, the base glass of the glass-ceramic, with second harmonic generation, was synthesized. Its thermal properties determined by DSC are identical to those given in the literature. Another glass of the same composition but doped with Er 3 + ions was also synthesized and heat treated. The vitro-ceramic obtained is transparent. The D RX confirms the presence of nanocrystals in the matrix. A spectroscopic study of the new matrix was made in the visible region at room temperature.

Keywords: glass, transparent glass ceramics, Rare earth doped, single crystals, nanocrytals, laser amplifiers.

TABLE DES MATIERES

Dédicace

Résumé

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des équations

Liste des tableaux

Liste des figures

Remerciements

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etat de l'art

I.1. Introduction.....3

I.2. Généralités sur les verres.....3

I.2.1. Définitions des verres3

I.2.2. La transition vitreuse.....4.6

I.3. Les verres de qualité optique.....6

I.4. Les compositions du verre.....7.9

I.4.1. Les oxydes formateurs.....7.8

I.4.2. Les oxydes modificateurs.....8

I.4.3. Les stabilisants.....8.9

I.4.4. Les colorants.....9

I.5. Types de verres.....9.11

I.5.1 verres naturels.....10

I.5.2-Les verres synthétiques.....10.11

I.6. Les verres Tellurites.....	12
I.6.1. Structure d'oxyde de tellure	14
I.7. Définition des vitrocéramiques.....	14
I.7.1. la nucléation (germination).....	15
I.7.2. la croissance cristalline.....	15
I.8. Rappels sur les ions terres rares et caractérisation de l'élément dopant.....	16
I.8.1. Spectroscopie des terres rares.....	16.17
I.8.2. Les caractérisations du dopant.....	18
I.8.2.1. Niveaux d'énergie de l'Erbium	18.21
I.8.2.2. Transitions radiatives.....	21.23
I.8.2.3. Transitions non radiatives.....	24
I.9. Propriétés optique non linéaires (doubleurs de fréquences).....	24.25
I.10. Conclusion.....	26
 Chapitre II : Synthèse des verres et techniques expérimentales de caractérisation	
II.1. Introduction.....	27
II.2. Synthèse des verres.....	27
II.2.1. Préparation des matières premières.....	27.28
II.2.2. La pesée des produits de départ	28
II.2. 3. Le broyage	29
II.2.4 Fusion et affinage du mélange vitrifiable.....	29.30
II.2.5. La coulée du verre.....	31
II.2.6 Le recuit du verre	32

II.2.7. Le polissage.....	33
II.3. Elaboration de vitrocéramique.....	34
II.4. Les techniques expérimentales	35
II.4.1. Analyse Thermique	35
II.4.1.1. Description de la méthode de Calorimétrie Différentielle à Balayage	
(Différentiel Scanning Calorimetry)	36
II.4.1.2. Explication d'une courbe DSC et mesure des températures caractéristiques..	
.....	37.38
II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)	39.40
II.4.2.1 DRX des matériaux cristallins et vitreux.....	40.41
II.4.2.2. La taille des nanocristaux	41
II.4.3. Spectrophotométrie UV-Visible et proche infrarouge.....	42
II.4.3.1.Principe de fonctionnement.....	42
II.4.3.2. Dispositif expérimental de la spectroscopie d'absorption UV-Visible et proche	
IR	43
II.4.3.3. Méthode de mesure	44
II.4.4. Spectroscopie d'émission ou fluorescence.....	45
II.4.4.1:Principe de fonctionnement	45
II.4.4.2. Dispositif expérimental de la Spectroscopie d'émission	46.47
II.5. Conclusion.....	48

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	49
III.2. Etude thermique du verre de base.....	49
III.3. Diffraction des rayons X(DRX) des verres étudiés.....	51.52
III.3.1. Taille des nanocristaux.....	52.55
III.4. La spectroscopie des ions terres rares.....	56

III.4.1. La spectroscopie d'absorption.....	57.59
III.4.2. La spectroscopie d'émission	59.62
III.5. Conclusion	62.63
Conclusion générale.....	64.65
Références.....	66

LISTE DES ABREVIATIONS

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage.

ATD : Analyse thermique différentielle.

DRX : Diffraction des rayons X.

ATG : l'Analyse Thermo Gravimétrique.

T_g : Température de transition vitreuse.

T_x : Température début de cristallisation.

T_c : Température de première cristallisation.

T_f : Température de fusion.

ONL : Optique Non linéaire.

TKNNb: Verre de compositions $72\text{TeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-4\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5$.

LISTE DES EQUATIONS

(Eq.I.1).....	18.
(Eq.I.2).....	18.
(Eq.I.3)	19.
(Eq.I.4).....	19.
(Eq.I.5).....	20.
(Eq.I.6).....	25.
(Eq.I.7).....	25.
(Eq.II.1).....	39.
(Eq.II.2).....	39.
(Eq.II.3).....	41.
(Eq.II.4).....	44.
(Eq.II.5).....	44.
(Eq.III.1).....	53.
(Eq.III.2)	58.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: Tableau d'information sur les poudres.....	28.
Tableau III.1 : Les valeurs des températures caractéristiques du verre (TKNNb)..	50.
Tableau III.2 : Températures caractéristiques du verre étudié et de deux autres verres tellurites.....	50.
Tableau III.3: Les valeurs d'énergies qui correspondent aux longueurs d'ondes des pics du spectre d'absorption.....	58.
Tableau III.4: Les valeurs d'énergie qui correspondent aux longueurs d'ondes du spectre d'émission.....	61.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Représentation schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux.....	4.
Figure I.2: Variation de l'entropie ou l'enthalpie, le volume spécifique en fonction de la température.....	5.
Figure I.3: Exemple d'un verre naturel.....	10.
Figure I.4: Représentation schématique de l'indice de réfraction non linéaire n_2 en fonction de l'indice de réfraction linéaire n pour les différentes familles de verre.....	13.
Figure I.5: Tableau périodique des éléments et position des lanthanides.....	16.
Figure I.6: Représentation de la distribution radiale de probabilité des orbitales la mise en évidence de l'écrantage de la fonction $4f$	17.
Figure I.7: Éclatement des niveaux d'énergie de l'ion Er sous l'effet de différentes interactions.....	20.
Figure I.8: Représentation schématique de l'absorption atomique.....	23.
Figure I.9: Schéma de relaxation atomique.....	24.
Figure I.10: :(a) Représentation schématique du doublage de fréquence..... (b) Diagramme de niveau d'énergie décrivant la génération de seconde harmonique.....	26. 26.
Figure II.1: Balance électronique.....	28.
Figure II.2: Le broyage des compositions dans un mortier en Agathe.....	29.
Figure II.3: Creuset en platine qui contient les poudres de départ.....	29.
Figure II.4: Le creuset avec le mélange vitrifiable dans le four pour la fusion.....	30.
Figure II.5: Fonctionnement en palier du four.....	30.
Figure II.6: Coulée du verre synthétisé dans un moule.....	31.

Figure II.7: Le four de recuit du verre.....	32.
Figure II.8: Le polissage du verre.....	33.
Figure II.9: Photo du verre synthétisé dopé aux ions Er ³⁺	33.
Figure II.10 : Schéma d'une cellule DSC.....	36.
Figure II.11: Appareil DSC.....	37.
Figure II.12: Courbe DSC du verre.....	38.
Figure II.13 : (a) : Diffractomètre à rayons X de type Buker D8 ADVANCE.....	40.
(b) : Zoom autour du détecteur.....	40.
Figure II.14: Diffractogramme d'un mélange de deux matériaux : un verre (amorphe) et un cristal.....	41.
Figure II.15: Spectrophotomètre UV-Visible de type Optizen 2120UV.....	42.
Figure II.16: schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans les mesures des spectres d'absorption.....	43.
Figure II.17: Montage de la spectroscopie d'émission.....	45.
Figure II.18: Schéma du dispositif expérimental en configuration par réflexion pour les mesures des spectres d'émission.....	47.
Figure II.19: Schéma du dispositif expérimental en configuration longitudinale, utilisé pour les mesures des spectres émission des différentes matrices vitreuses.....	47.
Figure III.1: Courbe DSC du verre (TKNNb).....	49.
Figure III.2: Diffractogramme du verre (TKNNb) traité à T=364°C.....	51.
Figure III.3: Diffractogramme de DRX du verre TKNNb traité à T > 364°C.....	52.
Figure III.4: Décomposition du diagramme de DRX du verre (TKNNb) du verre traité à T ₁ =364°C.....	53.
Figure III.5: Décomposition du diagramme de DRX du verre (TKNNb) traité à T ₂ >T ₁	54.

Figure III.6: Niveaux d'énergie des ions terres rares dans le LaF3	56.
Figure III.7: Spectre d'absorption du verre étudié représenté par le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.....	57.
Figure III.8: Diagramme d'énergie d'absorption d'ions Er^{+3} dans la matrice $72TeO_2-10K_2O-4Na_2O-14Nb_2O_5$	59.
Figure III.9 : Spectre d'émission du verre $72TeO_2-10K_2O-4Na_2O-14Nb_2O_5$ dopé Er 1 %/.....	60.
Figure III.10: Diagramme d'énergie d'émission de l'ion Er^{+3} dans la matrice $72TeO_2-10K_2O-4Na_2O-14Nb_2O_5$	62.

INTRODUCTION GENERALE

De grands progrès ont été faits ces cinq dernières années dans la compréhension des origines des propriétés optiques exceptionnelles des verres à base d'oxyde de tellure.

Il a été démontré que ces propriétés optiques exceptionnelles sont associées non seulement à la présence de la paire électronique libre $5s^2$ présente sur l'atome de tellure Te(IV) (52 Te **Tellure** : $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$) mais aussi à une « délocalisation » électronique très forte le long des ponts Te-O-Te dans des chaînes polymérisées $(\text{TeO}_2)_p$. Ainsi, plus les chaînes seront longues, meilleures en seront les propriétés optiques non linéaires. De plus, l'adjonction à TeO_2 d'un autre oxyde d'élément possédant une couche électronique d vide (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} ...) améliore davantage ces propriétés [1]. Ce caractère structural exclusif offre la possibilité pour eux d'être d'excellentes matrices hôtes des terres rares.

Récemment, ils ont réussi à synthétiser des vitrocéramiques transparentes dans le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ et découvert que ces vitrocéramiques illustrent la génération de seconde harmonique (SHG) [2]. La SHG semble être due à la légère déformation de la structure cubique dans la phase cristalline de $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$.

Pour bien comprendre et mettre en évidence ce phénomène, d'autres travaux de recherche ont été réalisés ces dernières années aussi bien sur les verres massifs que les fibres nanostructurés de même composition chimique $10\text{K}_2\text{O}\text{-}4\text{Na}_2\text{O}\text{-}14\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}72\text{TeO}_2$ [3,4]

Bien que ces matériaux soient des matériaux de choix dans plusieurs domaines [5] et étudiés dans plusieurs pays développés, les laboratoires de recherche travaillant sur ces matériaux en Algérie sont quasiment inexistantes. Vu l'expérience du laboratoire d'électronique quantique dans la synthèse des verres à base d'oxyde de tellure, nous avons alors décidé de commencer par chercher à maîtriser la technique d'élaboration des céramiques transparentes en reproduisant le travail publié dans l'article de la référence [3].

Ce manuscrit est scindé en trois chapitres :

Le premier chapitre porte sur des généralités sur le verre, la définition des vitrocéramiques et enfin sur des rappels sur les ions terres rares et la caractérisation de l'ion dopant Er^{3+} .

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse des verres et vitrocéramiques étudiés et aux techniques expérimentales de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est consacré aux propriétés thermiques, structurales et spectroscopiques des matériaux synthétisés.

Enfin, la thèse se clôture par une conclusion générale qui soulignera les résultats les plus marquants de ce travail et les aspects demeurant à traiter.

I.1. INTRODUCTION

Le verre est un matériau unique, d'intérêt particulier. Le domaine de la recherche des verres nano-structurés est actuellement très concurrentiel, grâce à la facilité et au faible coût de la synthèse de ces nouveaux matériaux, la taille et la mise en forme de ceux-ci sont très adéquats avec les applications envisagées. De plus ils ont des propriétés optiques plus intéressantes que celles du verre précurseur. Dans ce travail, nous avons choisi les verres à base d'oxyde de tellure TeO_2 dopés aux ions trivalents d'Erbium qui présentent des performances optiques linéaires et non linéaires remarquables. Avant la croissance des nanocristaux dans les verres à base d'oxyde de tellure, il vaut mieux comprendre l'influence de la matrice vitreuse sur les propriétés spectroscopiques des ions terres rares incorporés dans les verres, en particulier l'ion trivalent Erbium.

On va présenter dans ce chapitre quelques notions de base sur les verres : définitions des verres, les compositions des verres, les verres à base d'oxyde de tellure, définition des vitrocéramiques et enfin on fera un rappel sur la spectroscopie des ions terres rares dans le verre et en particulier l'erbium trivalent.

I.2. Généralités sur les verres

I.2.1. Définitions :

Le verre est un ensemble complexe, la définition du mot (verre) n'est pas unique, il existe déjà plusieurs définitions selon des aspects différents: fonctionnel, structural opérationnel par les verriers ou les scientifiques [6].

- Selon un aspect fonctionnel : le verre est un matériau solide transparent, homogène et cassant. Il résiste bien au feu et au contact de pratiquement tous les liquides et solides connus.
- Selon un aspect structural : le verre est un solide non cristallin (amorphe). Son état est un état particulier de la matière, l'état vitreux.
- Selon un aspect opérationnel : le verre est un solide obtenu par trempe d'un liquide surfondu.

Il existe de nombreuses catégories de verre définies par des verriers ou par des scientifiques. Pour les verriers, c'est un solide altérable par les agents atmosphériques et renfermant plus de 60% de silice. Pour les scientifiques, c'est une substance amorphe (matériau qui ne présente pas de périodicité ni de symétrie de structure à longue distance.), présentant l'état solide, transparent, sonore, doué d'une cassure brillante et pouvant passer par toutes les phases de l'état pâteux par élévation de température.

I.2.2. La transition vitreuse :

Le phénomène de transition vitreuse est un phénomène qui se produit lorsqu'on refroidit trop rapidement un liquide surfondu [6], le refroidissement rapide du liquide n'aura permis une organisation des atomes du solide formé (ne forme pas un réseau cristallin ordonné) donc le liquide va se figer dans une phase solide qui a une structure désordonnée appelée structure vitreuse ou amorphe.

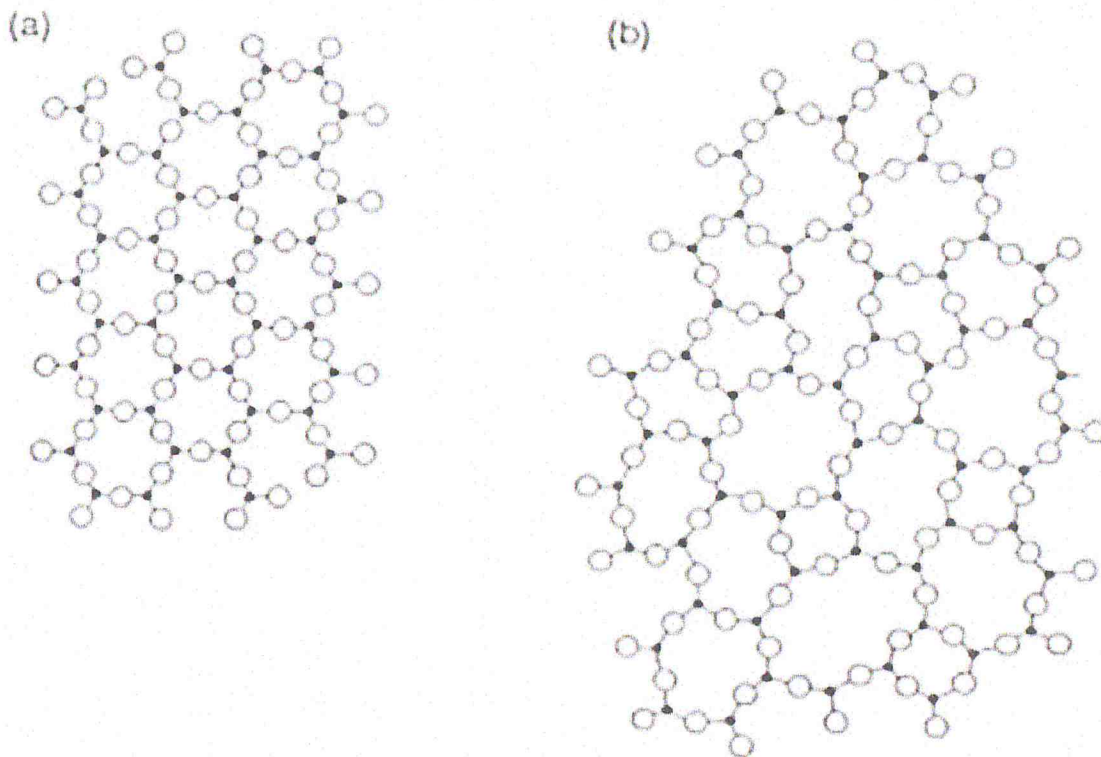


Figure I.1: Représentation schématisques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux.

Ce phénomène est décrit par la variation des valeurs thermodynamiques telles que l'entropie (plus un système est désordonné, plus son entropie est élevée) ou l'enthalpie ou le volume spécifique en fonction de la température [7].

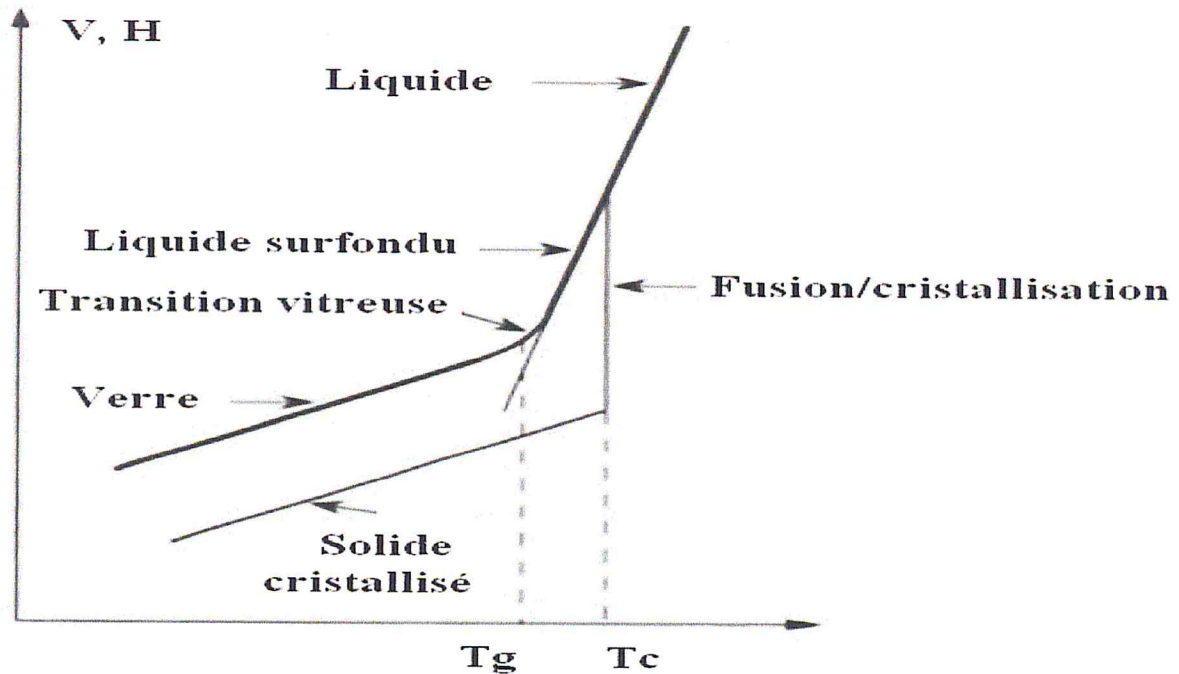


Figure I.2: Variation de l'entropie ou l'enthalpie, le volume spécifique en fonction de la température.

D'après la figure I.2 qui représente le refroidissement d'un liquide depuis les hautes températures jusqu'à sa solidification, on constate que le volume diminue linéairement jusqu' à la 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). Si ce même liquide est refroidi rapidement, la cristallisation peut être évitée, et on parle donc d'un liquide surfondu. En même temps que la température diminue, le liquide surfondu devient de plus en plus visqueux (Domaine de transition vitreuse). 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 des

droites correspondant au verre et au cristal devient pratiquement la même. Ce changement de pente marque la transition entre l'état de liquide surfondu et l'état vitreux [8].

Une bonne connaissance des températures caractéristiques des verres semble nécessaire afin de prévoir la nature des phases obtenues et les conditions de cristallisation. Ces températures caractéristiques sont :

T_g : Température de transition vitreuse.

T_c : Température de première cristallisation.

T_f : Température de fusion.

Elles sont obtenues expérimentalement par ATD ou DSC qu'on va décrire dans le prochain chapitre.

I.3. Verre de qualité optique

On appelle verre optique un verre de qualité adaptée à la réalisation de systèmes optiques tels que les lentilles, les prismes, les miroirs et les verres lasers.

Les verres d'optique sont des verres pour lesquels l'homogénéité doit être très grande. Aucune fluctuation de composition (bulle, stries, dissolution des parois de four) n'est tolérée. Il est homogène à des échelles de longueur bien inférieures à celles des longueurs d'onde du visible. Il ne contient aucune imperfection pouvant entraîner une réfraction ou une réflexion interne de la lumière incidente.

I.3.1. Verres lasers :

Cette catégorie comprend de nombreuses familles de verres mais cette étude est dédiée à la famille des verres ou vitrocéramiques solides qui sont à base d'oxyde de Tellure.

I.3.2. Le laser :

Le laser est l'acronyme anglais de «Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation», c'est donc un amplificateur de la lumière faisant appel à l'émission stimulée (Induction d'un atome excité à émettre un photon de mêmes caractéristiques que le photon incident).

Les lasers solides sont constitués d'un milieu amplificateur dont on peut compter les verres. Parmi ces verres amplificateurs, on trouve les verres à base d'oxyde de

tellure TeO_2 . Le verre amplificateur doit inclure un ensemble d'ions terre rares ou éléments de transition appelés couramment dopants. Parmi les dopants susceptibles d'être actifs au sein du matériau, les terres rares et particulièrement l'Erbium trivalent ont été retenues pour leurs propriétés spectroscopiques particulièrement intéressantes. Ces terres rares peuvent être introduites dans la matrice de différentes manières. La plus courante est les incorporer sous forme solide (poudre) au cours de la synthèse du verre.

I.4. Les compositions de verre

Certaines éléments comme le silicium et le bore peuvent former un verre par leur seule combinaison avec de l'oxygène (oxyde de ...).

Ces oxydes sont appelés oxydes formateurs car ils forment le squelette du verre. La température de fusion de ces oxydes est généralement très élevée. Afin de pallier à ce problème, on les combine avec d'autres éléments dits modificateurs qui sont :

- Les fondants qui abaissent la température de fusion des oxydes formateur (silice = 70°C).
- Les stabilisants qui modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant [9].

I.4.1. Les oxydes formateurs :

***La silice** : (dioxyde de silicium) c'est le composant principal de verre qui représente environ 70% de la masse. Elle est l'élément formateur de réseau. Si l'on augmente sa quantité, on augmente la dureté de verre. Son point de fusion est à 1730°C . Elle entre dans la fabrication sous forme de sable dont les plus pure en contiennent 99.5% (les sables quartzeux). Le sable de fontainebleau, du fait de sa qualité est très recherché pour la fabrication de verre d'optique et de cristal. Plus le pourcentage de silice est élevé et plus le coefficient de dilatation est faible ; donc, plus le verre est résistant.

***L'anhydride borique** : (Le bore ou borax anhydre B_2O_3) il diminue le coefficient de dilatation est amélioré la résistance au choc thermique ; il est aussi plus résistant à l'eau. Son point de fusion est à 2300°C . Il sert pour le travail de laboratoire (verre thermorésistant comme le pyrex). Il possède aussi les propriétés d'un fondant.

***L'anhydride phosphorique** : (le phosphore P_2O_5) employé dans le domaine d'optique .La principale source au moyen âge est les cendres de bois [9].

I.4.2. Les oxydes modificateurs (Les fondants) :

Les fondants sont les oxydes alcalins, la silice permet d'obtenir un verre, mais son point de fusion est très élevé ($1730^{\circ}C$). En ajoutant des fondants, on abaisse cette température à $1400^{\circ}C$ (économie d'énergie) et on facilite les possibilités de travail. Les fondants sodiques et potassiques ont été utilisés conjointement dès le moyen âge.

***L'oxyde de sodium** : (la soude Na_2O). Il entrait autrefois dans la composition sous forme de cendres de plantes marines (ex : la salicorne) ou de nitre (grec = nitron). Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et sa résistance aux agents atmosphérique ainsi que le coefficient de dilatation. Il est plus utilisé pour le verre industriel que pour le verre soufflé car il doit être constamment réchauffé lors du façonnage.

***L'oxyde de potassium** : Il entrait autrefois dans la composition sous forme des cendres de plantes terrestres comme la fougère ; aujourd'hui, on utilise du salpêtre (nitrate de potassium KNO_3). Il abaisse le point de fusion, augmente l'éclat du verre et le rend doux à la taille, mais il diminue sa résistance chimique. Il avantage le soufflage du verre car il augmente le temps de travail lors du façonnage.

***L'oxyde de magnésium (MgO)** : Il est utilisé sous forme de dolomite (calcium+magnésium). Il n'est pas indispensable pour tous les verres, sauf le verre flotté, le verre à vitre, la gobeletterie. Il abaisse la température de fusion et augmente la résistance aux agents chimiques.

I.4.3. Les stabilisants :

(Oxyde alcalino-terreux). L'introduction d'un oxyde alcalin (fondant) provoque la rupture d'une liaison Si-O et l'apparition d'un oxygène (non portant). Ceci a pour effet de fragiliser le réseau et augmenter la solubilité à l'eau [9]. Pour remédier à ça, on a recours aux stabilisants.

***L'oxyde de calcium (CaO)**: se trouve sous forme de chaux (qui est le stabilisant le plus employé) ou de dolomie (lorsque le verre doit contenir de magnésie). Il augmente la résistance chimique du verre, son éclat et diminue sa solubilité, mais on excès il provoque une dévitrification. Il était utilisé au moyen âge pour les verres sodiques [9].

***Les oxydes de zinc (ZnO)** : il augmente l'éclat et l'élasticité.

***L'oxyde de fer (Fe₂O₃)** : est un stabilisant et un colorant, souvent contenu dans les roches naturelles, il donne une teinte verdâtre. Il faut donc procéder à une décoloration de cette teinte. Pour cela, on peut ajouter du bioxyde de manganèse (MnO₂) (savon de verriers).

***L'oxyde de plomb (PbO)** : entre dans la composition du cristal. Il abaisse également le point de fusion en stabilisant la composition. Il rend le verre plus éclatant tout en lui conférant une légère teinte jaunâtre, il est plus agréable à couper et travailler.

***L'alumine (Al₂O₃)** : diminue le coefficient de dilatation et diminue la tendance à la dévitrification. Il y a dévitrification du verre quand celui-ci perd sa structure amorphe et a tendance à se cristalliser.

1.4.4. Les colorants :

Ce sont des oxydes métalliques qui permettent d'obtenir des verres colorés dans la masse pour leurs utilisations en tant que verres lasers, filtres optiques, etc... On les utilise également pour supprimer une coloration gênante du verre.

La composition chimique d'un verre peut varier pratiquement à l'infini, ce qui explique le très grand nombre de verre sur le marché [9].

1.5. Types de verres

Les compositions verrières sont ajustées en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, en tenant compte à la fois des performances obtenues et des prix de revient. On distingue, selon le domaine d'applications, plusieurs grandes familles.

I.5.1 verres naturels :

La formation du verre est très rare dans la nature de façons spontanées. Toutefois, la vitrification survient généralement lorsqu'une lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et subit un choc thermique qui est équivalent à une trempe.

Parmi les couches éruptives contenant des proportions élevées de phases vitreuses nous pouvons citer particulièrement les Obsidiennes. Ces dernières sont des verres naturels ayant une composition proche des verres industriels. Ils peuvent prendre différentes couleurs : le noir, le gris, le brun rouge. Ces couleurs sont dues aux impuretés parmi lesquelles on peut compter le fer (Fe) et le Manganèse (Mn) [10].



Figure I.3: Exemple d'un verre naturel.

I.5.2. Les verres synthétiques

I.5.2.1. Les verres d'oxydes :

Les verres à base d'oxyde sont des verres où l'anion est un oxyde. La principale caractéristique de ces verres est leur transparence à la lumière du visible, leur température de fusion est très haute de l'ordre de (800 à 1700°C). De plus, ces verres présentent de grandes stabilités thermiques et une résistance élevée à la corrosion. Ces matériaux sont inévitables pour les télécommunications à travers les fibres optiques. Ils possèdent également de nombreuses utilisations pour tout ce qui concerne les synthèses chimiques : vaisselle, creusets, tubes de laboratoire, etc....

Les verres classiques dérivent de la silice SiO_2 . Une grande quantité de matériaux inorganiques est capable de former des verres à base d'oxyde. Les principaux oxydes formateurs de verres sont SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 [11]. Ils proviennent tous de la même région du tableau périodique (colonnes 13, 14 et 15) ce sont des oxydes d'éléments à électronégativité intermédiaire dans les liaisons avec l'oxygène présentent un caractère iono-covalent. Les structures qui en résultent peuvent vitrifier seuls.

L'anhydride borique B_2O_3 est un oxyde passant systématiquement à l'état vitreux en refroidissant. Sa forme cristalline est très difficile à avoir. Il a une structure à base d'unités triangulaire BO_3 . Du fait de son caractère hygroscopique il n'est jamais utilisé seul, mais entre dans la composition de nombreux verres industriels.

L'anhydride phosphorique P_2O_5 est un formateur de réseau vitreux, dont les tétraèdres PO_4 constituent l'ossature du réseau. A cause de sa faible tenue à l'eau, il n'est utilisé que s'il est associé à d'autres oxydes pour donner des verres très stables chimiquement [12,13].

GeO_2 forme un verre iso structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 , son importance est surtout d'ordre fondamental à cause de son prix.

Les oxydes formateurs de verres peuvent former des verres lorsqu'ils sont mélangés entre eux, ou avec d'autres oxydes modificateurs (oxydes alcalins ou alcalino-terreux) ou intermédiaires (Al_2O_3 , TiO_2 , PbO , ZnO). Ces derniers, améliorent souvent les propriétés des verres et élargissent leur domaine d'application. Par exemple, PbO augmente l'indice de réfraction et la résistivité électrique et il est indispensable pour l'obtention de « cristal », il entre dans la composition des verres protecteurs contre les rayons X, aussi il diminue la T_g . Quant aux alcalins ils sont utilisés pour abaisser la température d'élaboration élevée de la silice pure, c'est le cas du verre commercial silico-sodo-calcique (SiO_2 - Na_2O - CaO) qui constitue le verre à vitre.

Les oxydes «intermédiaires» tels l'alumine Al_2O_3 améliore la résistance chimique et mécanique et diminue la tendance à la démixtion. L'oxyde de Zinc ZnO augmente la dureté des verres.

***Verres Tellurites à base d'oxyde de tellure (TeO₂) :**

La famille des verres synthétisés qui contient des verres d'oxyde comprend aussi les oxydes de métaux lourds (**Heavy Metal Oxyde Glasses**) tel que l'oxyde de tellure, qui est le formateur principal utilisé dans notre présent travail. Cet oxyde possède des propriétés optiques, thermiques et spectroscopiques spécifiques que nous allons définir ultérieurement.

I.5.2.2. Verres de chalcogénures :

Les verres de ce groupe sont basés sur les éléments du VIème groupe (S, Se, Te) pouvant être associés aux éléments du IVème groupe (Si, Ge) ou Vème groupe (P, As). Ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont intéressants par leurs propriétés optiques de transmission dans l'infrarouge.

I.5.2.3. Verres halogénures :

Les verres halogénés ont été largement étudiés pour leurs propriétés uniques et remarquables. En effet, ces verres qui ne contiennent pas d'oxygène sont particulièrement attrayants pour les utilisations en infrarouge ou dans les fibres à faible coefficient d'atténuation par rapport aux fibres à base de silice. Cette famille se scinde en deux grandes entités qui sont verres de chlorures et les verres de fluorures.

I.5.2.4. Verres métalliques :

Les verres métalliques sont obtenus par trempes ultra rapides sous forme de rubans ou de fils. Ceux sont souvent des alliages métal-métalloïdes (avec un rapport 80/20) ou métal-métal. Parmi les exemples les verres connus pour ces verres, citons le verre Pd₈₀Si₂₀ ou Ni₈₀P₂₀ souvent retrouvés dans les recherches de base ou encore le verre Fe₄₀Ni₄₀P₁₆B₆ commercialisé sous forme de ruban. Leur structure est de type compact désordonnée [14] Ces verres ont une haute résistance à la corrosion, d'ailleurs ils sont utilisés pour le revêtement anticorrosion qui réalisé par la méthode de vitrification superficielle par laser.

I.6. Les verres Tellurites :

Les verres Tellurites sont attractifs de par leurs propriétés optiques spécifiques [15]. Ils sont le fruit de l'association du TeO_2 avec les oxydes alcalins, alcalino-terreux ou l'oxyde de plomb [16,17]. Ils sont étudiés pour leurs propriétés optiques non linéaires remarquables figure I.4, leurs transmissions en infrarouge et leurs larges bandes d'amplification optique.

Une grande partie du présent travail consiste à optimiser les conditions expérimentales de synthèse d'un verre tellurite fortement non linéaire et doubleur de fréquence. Ce verre doit être stable thermiquement et chimiquement et avec une bonne résistance à la dévitrification. Le formateur de nos matrices vitreuses est l'oxyde de tellure (TeO_2) auquel nous ajoutons différentes proportions d'oxyde stabilisateurs et ou modificateurs.

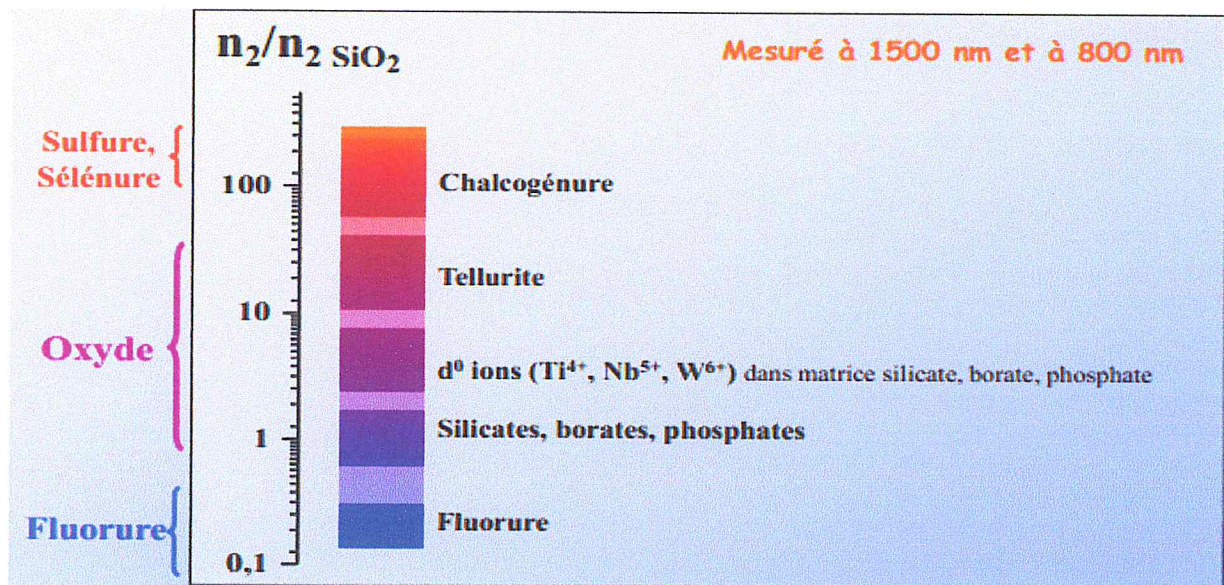


Figure I.4: Représentation schématique de l'indice de réfraction non linéaire n_2 en fonction de l'indice de réfraction linéaire n pour les différentes familles de verre.

I.6.1. Structure de l'oxyde de Tellure :

Une matrice à base d'oxyde de tellure TeO_2 peut contenir plusieurs entités structurales différentes. Parmi ces entités nous avons le TeO_4 sous forme de bipyramide trigonale noté **btp** ainsi que les unités TeO_3 sous forme de pyramide trigonale noté **tp**. Suivant leurs proportions dans la matrice, ceux-ci confèrent des propriétés thermiques, optiques et spectroscopiques différentes, jouant ainsi un rôle essentiel dans la détermination des températures caractéristiques de la matrice et aussi sur la stabilité thermique de celle-ci.

I.7. Définition des vitrocéramiques :

Le mot " vitrocéramique " contient deux mots vitro ou bien verre et céramique, donc c'est un matériau médiateur entre le verre et le cristal, est obtenue par cristallisation contrôlée du verre. Les vitrocéramiques s'obtiennent par traitement thermique du verre qui provoque plusieurs phases cristallines au sein de la matrice vitreuse. Selon le traitement thermique appliqué, la matrice vitreuse est partiellement ou totalement convertie en un matériau (poly)cristallin.

Il faut contrôler la cristallisation en vue d'obtenir des vitrocéramiques transparentes, ces vitrocéramiques transparentes contiennent des nanocristaux de taille idéalement comprise entre quelques nm et $1 \mu\text{m}$ – réparties de façon homogène dans tout le volume de la matrice vitreuse [18]. Une vitrocéramique transparente obtenue avait une transmission quasiment identique à celle du verre originel et peut présenter des propriétés thermomécaniques très supérieures à celle du verre de départ pour résister aux chocs thermiques ou mécaniques.

Dès une dizaine d'années, différents systèmes Tellurites ont été étudiés en vue d'élaborer des vitrocéramiques transparentes, en faisant cristalliser une ou plusieurs phases au sein de la matrice vitreuse, tout en contrôlant le traitement thermique, mais la principale difficulté dans l'élaboration réside dans le contrôle de : la nucléation et la croissance cristalline.

I.7.1. La nucléation (germination) :

La nucléation correspond à la formation des germes (nuclei) et leur composition est une combinaison de certains produits de départ du verre. Ces germes vont croître progressivement jusqu'à atteindre un rayon critique minimum leur permettant d'être stables thermodynamiquement. La nucléation est homogène [19] lorsqu'elle se produit de manière aléatoire dans le matériau. Généralement la température de nucléation optimale se trouve autour de la température de transition vitreuse.

I.7.2. La croissance cristalline :

Les cristallites vont croître à partir des germes stables présents dans la matrice, la croissance des germes dépend de la vitesse de diffusion des atomes dans le verre et de façon dont ils traversent l'interface verre/cristallite. Il est possible de contrôler le processus de nucléation-croissance en maîtrisant la composition du verre, la température et le temps de recuit (processus souvent à deux étapes), on obtient des particules cristallisées sphériquement. Donc selon le système vitreux étudié, on peut contrôler ces deux phénomènes (nucléation-croissance) par un ou plusieurs traitements thermiques [20].

Dans le but de développer et d'utiliser les vitrocéramiques à base d'oxyde de Tellure comme matériaux laser ou pour l'optique non linéaire, la compréhension du comportement thermique du verre de base est indispensable.

Ainsi à travers l'étude de la stabilité thermique, du comportement à la cristallisation des verres Tellurites, de nouvelles vitrocéramiques transparentes ont été découvertes au sein de plusieurs systèmes Tellurites et certaines compositions ont pu même générer un signal de seconde harmonique [21].

Le plus délicat à réaliser dans l'élaboration d'une vitrocéramique réside dans le traitement thermique, et plus particulièrement dans le contrôle de la croissance cristalline afin d'obtenir des nanocristaux dont la taille ne devrait pas dépasser une centaine de nanomètres pour limiter les pertes par diffusion de la lumière [22.23].

I.8. Rappels sur les ions terres rares et caractérisation du dopant Erbium

I.8.1. Spectroscopie des terres rares:

Les terres rares également appelés Lanthanides : sont les éléments du tableau périodique dont le numéro atomique Z est compris entre Z=57 (Lanthane) et Z=71 (Lutécium) auxquels on peut associer du fait des propriétés chimiques voisines l'Yttrium Z=39 et le Scandium Z=21 (voir figure I.5) Cette famille est utilisée comme dopant pour l'amplification optique car elle est le siège du phénomène de « contraction Lanthanides » [24] qui lui donne des propriétés spectroscopiques et optiques très importantes tels que des bandes d'émission et d'absorption (transition) intenses, couvrant un large spectre en longueur d'onde allant de l'UV à l'IR et ne variant que très peu en fonction des matrices hôtes dans lesquelles elles se trouvent.

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

Figure I.5: Tableau périodique des éléments et position des lanthanides.

I.8.1.1. Configuration électronique :

Cette famille d'éléments de terres rares présente une anomalie apparente du remplissage électronique du niveau 4f appelée « contraction lanthanides » qui est due à la faible expansion radiale de leurs orbitales 4f. Celles-ci se trouvent donc enfouies dans le nuage électronique (malgré leurs plus grandes énergies) et se trouvent de ce fait protégées de l'extérieur par les couches 5s et 5p pleines qui lui assurent un effet d'écrantage vis-à-vis des effets du champ cristallin des matrices dans lesquelles elles se trouvent. Ceci est mis en évidence dans la figure I-6

représentant la distribution radiale de probabilités des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion Erbium obtenue grâce aux calculs d'Hartree-Fock.

La configuration électronique fondamentale des terres rares s'écrit comme la configuration électronique du Xénon, à laquelle s'ajoute deux électrons 6s et des électrons 4f et éventuellement un électron 5d, $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ où n varie de 0 à 14 en parcourant les terres rares du Lanthane au Lutécium. Cette famille se trouve généralement sous forme d'ions trivalents où la configuration électronique devient $[\text{Xe}] 4f^{n-1}$, correspondant au remplissage progressif de la sous couche 4f du système périodique des éléments. Dans le cadre du présent travail, l'Erbium ($Z=68$) est choisi comme dopant. Les configurations électroniques de l'atome neutre et de l'ion trivalent d'Erbium sont données par:

Configuration électronique de l'atome neutre d'Erbium : $[\text{Xe}] 4f^{12} 5d^0 6s^2$.

Configuration électronique de l'ion trivalent d'Erbium : $[\text{Xe}] 4f^{11}$.

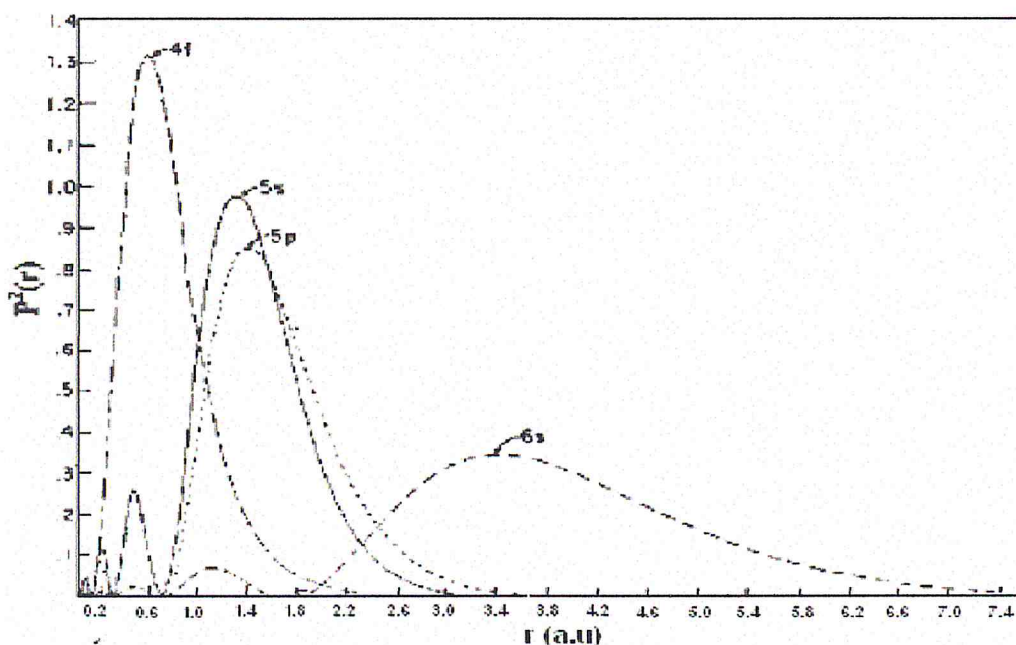


Figure I.6: Représentation de la distribution radiale de probabilité des orbitales la mise en évidence de l'écrantage de la fonction 4 f.

I.8.2. Les caractérisations du dopant :

I.8.2.1. Niveaux d'énergie de l'Erbium :

I.8.2.1.1. 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.

Les états énergétiques de l'ion Erbium satisfont à l'équation de Schrödinger $H\Psi=E\Psi$ dont la résolution nous permet d'obtenir les valeurs propres (les énergies E) Ainsi que les fonctions propres (les états Ψ).

L'Hamiltonien de l'ion Erbium libre de charge nucléaire Ze possédant N électron sur la couche 4f s'écrit comme étant la somme de trois termes :

$H = H_0 + H_C + H_{SO}$ qui se met sous la forme suivante [25]:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{Eq.I.1})$$

Dont le premier terme H_0 (Eq.I.2) se rapporte à l'énergie cinétique des électrons et à l'interaction électron-noyau (énergie potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau). H_0 représente l'Hamiltonien électrostatique dans l'approximation du champ central qui stipule que chaque électron se meut d'une manière indépendante dans le champ du noyau. Cet Hamiltonien nous permet d'introduire les nombres quantiques n et l nous permettant d'écrire les niveaux énergétiques sous la forme nl. Dans la configuration 4f de l'ion Er, nous avons n=4 et l=3.

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (\text{Eq.I.2})$$

Le second terme H_C (Eq.I.3) représente l'Hamiltonien d'interactions coulombiennes inter-électronique (r: étant la distance entre l'électron i et l'électron j). Ce dernier nous permet de lever une première dégénérescence passant du niveau nl au sous niveau ^{2S+1}L . Le sous niveau qui nous intéresse est le 4l le plus bas en énergie d'après les règles de Laporte [26].

$$H_c = \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{Eq.I.3})$$

Le troisième terme est l'Hamiltonien du couplage Spin-Orbite HSO (Eq.I.4) représentant l'interaction entre le moment orbital total \vec{L} et le moment de spin total \vec{S} de chaque électron i . Celui-ci nous donne un nouveau nombre quantique appelé moment cinétique total : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ dont la valeur varie entre $|L - S| < J < L + S$. Cet Hamiltonien est placé dans l'approximation de Russel-Saunders où le couplage L-S est faible pour les terres rares. L'Hamiltonien HSO lève une seconde dégénérescence faisant passer d'un sous niveau ^{2S+1}L vers un multiplet $^{2S+1}L_J$. Dans la présente étude, les multiplets qui nous intéressent le plus sont le $^4I_{15/2}$ qui représente l'état fondamental suivi par les trois premiers états excités $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, et le $^4I_{9/2}$ respectivement.

$$H_{S-O} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (\text{Eq.I.4})$$

Où r_i représente la constante du couplage spin-orbite dépendant uniquement de la position r .

I.8.2.1.2. Ion dans une matrice cristalline :

Nous devons ajouter à notre Hamiltonien initial (Eq.I.1) un Hamiltonien prenant en compte l'interaction du champ cristallin de la matrice hôte noté H_{cc} (Eq.I.5) [25]. 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 ce 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 dernière 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. Dans notre cas les dégénérescences de nos multiplets $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, et $^4I_{9/2}$ en sous niveaux Stark sont respectivement 8, 7, 6 et 5.

$$H_{cc} = -\sum_{ijk} B_q^k [C_{-q}^{(k)}]_i \quad (\text{Eq.I.5})$$

Dans l'expression (Eq.I.5), i représente le nombre d'électrons dans le niveau f . Pour ces derniers, $k \leq 6$ et les B_q^k sont les paramètres du champ cristallin. Les $C_{-q}^{(k)}$ sont des opérateurs tensoriels. Cette expression équivaut à un développement sous forme d'harmoniques sphériques. Nous résumons les effets des différents Hamiltoniens sur les différents nombres de dégénérescences dans notre ion d'Erbium et de leurs ordres de grandeurs (voir la figure I.7).

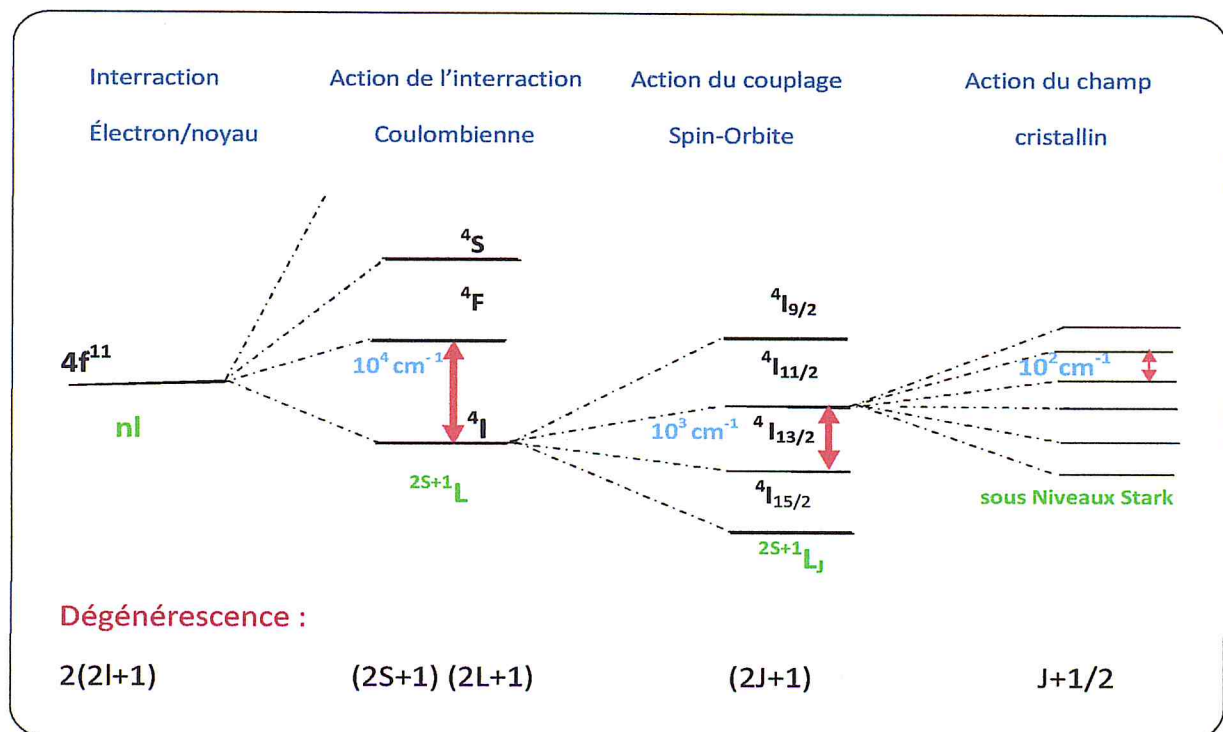


Figure I.7: Éclatement des niveaux d'énergie de l'ion Er sous l'effet de différentes interactions.

I.8.2.1.3. 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 [25-26] :

Les transitions dipolaires électriques sont permises uniquement entre des états issus de configurations de parités opposées tel que : $4F^N \rightarrow 4F^{N-1}5d^1$.

Les transitions dipolaires magnétiques sont permises entre configurations de même parité dans les transitions intra-configurationnelles tel que $4F^N \rightarrow 4F^N$.

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 $4f^{N-1}5d$ (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 [27-28], 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 : $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $|\Delta L| \leq 2l$, $|\Delta J| \leq 2l$ 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 $\Delta J = 0, \pm 1$ (Toutefois les transitions $0 \rightarrow 0$ sont interdites).

1.8.2.2. Transitions radiatives :

Dans nos investigations spectroscopiques, nous aurons à traiter des spectres d'absorption et d'émission. Pour cela nous trouvons qu'il est nécessaire d'expliquer

ces phénomènes ainsi que leurs probabilités de présence exprimées par leurs sections efficaces d'absorption et d'émission.

L'environnement de la terre rare influe non seulement sur l'éclatement des niveaux $^{2S+1}L_J$ via le champ cristallin, mais également sur les probabilités des transitions entre ces niveaux. Ainsi, les sections efficaces d'absorption et d'émission sont différentes suivant la nature de la matrice : oxyde, fluorure ou chalcogénure, le formateur et les modificateurs du verre, en fonction notamment de l'indice de réfraction et du caractère iono/covalent.

L'énergie de phonon de la matrice, définie par l'ensemble des vibrations entre les éléments constituant la matrice, joue également un rôle sur les propriétés d'émission des ions de terres rares. Les phonons peuvent désexciter les électrons des niveaux d'énergie ce qui se traduit par un rendement de fluorescence plus faible pour ces niveaux.

L'interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions électroniques entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines de ces transitions sont à l'origine du processus d'amplification optique.

I.8.2.2.1. Absorption atomique :

Soit une onde électromagnétique d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions de terres rares. Si les photons incidents ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion de terres rares, ce dernier passe alors à l'état excité (figure I.8). Les ions ne restent pas indéfiniment à l'état excité. S'il n'y a aucune sollicitation extérieure, ils vont retourner dans leur état d'énergie minimum, l'état fondamental, selon deux processus possibles: un processus radiatif avec émission de lumière et un processus non radiatif avec production de phonon.

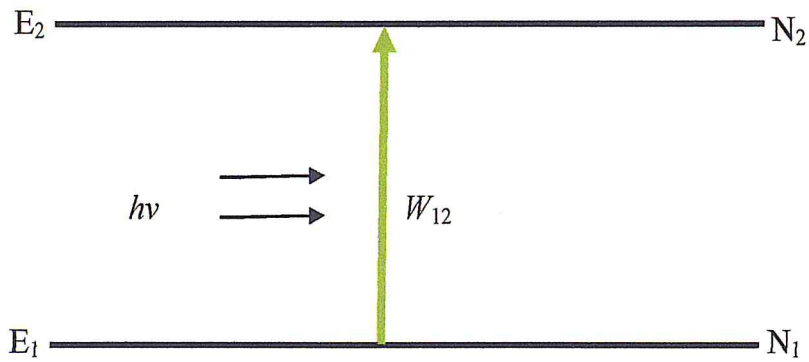


Figure I.8: Représentation schématique de l'absorption atomique.

N_1 et N_2 représentent les populations du niveau E_1 et du niveau excité E_2 respectivement, exprimés en ion /cm³.

1.8.2.2.2. Émission 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 $h\nu$ 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.

a): Emission spontanée

Dans ce cas, les ions restituent l'énergie absorbée par émission de lumière. C'est le phénomène d'émission spontanée décrit à la figure I-9 (a). L'ion situé dans un état d'énergie supérieur se désexcite spontanément dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$

b) : Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. Cette amplification de photons est utilisée dans l'effet laser. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la figure I-9 (b).

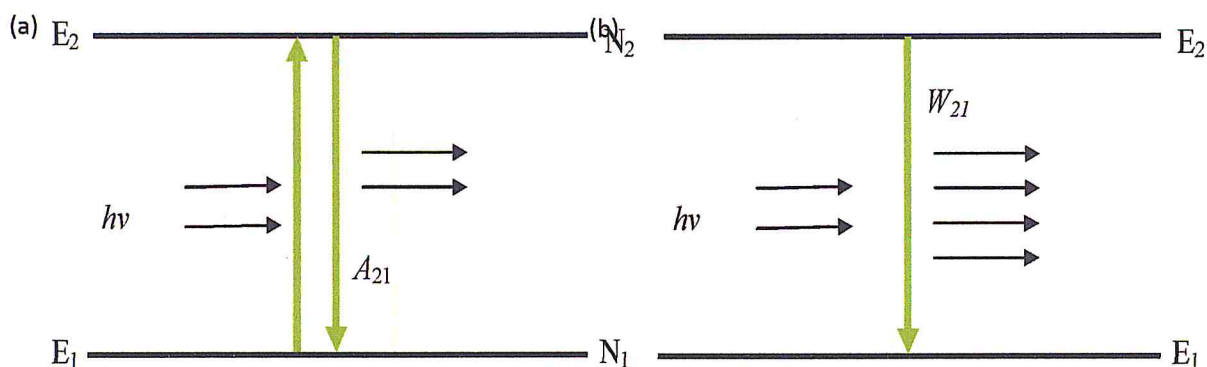


Figure I.9: Schéma de relaxation atomique :

a) Émission spontanée

(b) Émission stimulée.

I.8.2.3. Transitions non radiatives :

Une transition est dite non radiative lorsque l'ion pour se désexciter utilise la relaxation multi-phonons et/ou le transfert d'énergie. La relaxation multi-phonons se fait lorsqu'un atome retrouve son énergie fondamentale en dissipant ou en transférant son énergie vers le réseau par création de phonons. Cette énergie est absorbée par les vibrations des atomes composant la matrice. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de chaque matrice hôte. Le phénomène de transfert d'énergie se fait avec un seul, deux ou plusieurs ions voisins.

I.9. Propriétés optiques non linéaires (doubleurs de fréquences) :

En raison de leurs propriétés optiques non linéaires remarquables, les verres à base d'oxyde de tellure sont parmi les matériaux les plus promoteurs pour la réalisation de systèmes optiques plus performants, que ceux déjà existants: leurs grandes susceptibilités non linéaires d'ordre 2 et 3 sont en effet parmi les plus élevées ; jamais observées pour les différents verres oxydes connus : (plusieurs fois à celles de la silice). Ils ont des applications prometteuses dans les dispositifs optiques non linéaires, tels que les commutateurs ultra- rapides et les mémoires optiques [29-30]. Ces matériaux deviennent doubleurs de fréquence par simple

recuit de ceux ci à une température adéquate généralement légèrement supérieure à la température de transition vitreuse.

- L'optique non linéaire ou (ONL) regroupe l'ensemble des phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique sous l'effet d'un rayonnement intense. Dans le cas d'un laser puissant par exemple (éclairage intense), la contribution non linéaire de la réponse du milieu n'est plus négligeable, engendrant la génération d'autres effets optiques tels que la génération d'harmonique, la polarisation s'écrit alors sous forme de puissances successives du champ électrique [31].

En u. at :

$$P = P_0 + \chi^{(1)}\xi + \chi^{(2)}\xi^2 + \dots \quad (\text{Eq.I.6})$$

En sys. Int :

$$P = P_0 + \varepsilon_0\chi^{(1)}\xi + \varepsilon_0\chi^{(2)}\xi^2 + \dots \quad (\text{Eq.I.7})$$

- Le terme P_0 est la polarisation statique
- ε_0 est la permittivité du vide (8.85×10^{-2} Farad/m).
- Le premier terme $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité optique linéaire
- le second terme $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité optique non linéaire du deuxième ordre, c'est un tenseur de degré 3 (matrice 3x3x3). Ce terme donne lieu, entre autre à l'émission de la lumière à la fréquence double du rayonnement incident.

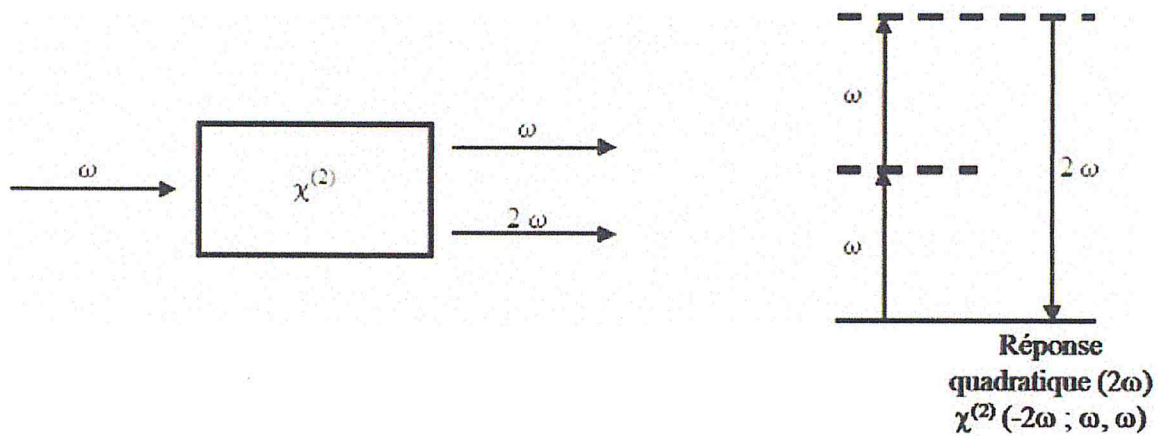


Figure I.10:(a) Représentation schématique du doublage de fréquence.

(b) Diagramme de niveau d'énergie décrivant la génération de seconde harmonique [32].

I.10. Conclusion

Après l'ensemble de notions de base sur les verres qu'on vient de décrire dans ce chapitre avec notre choix d'étudier des matrices vitreuses Tellurites qui sont aux qualités optiques remarquables, et pour comprendre le comportement des ions des terres rares (Er^{3+}) incorporés dans ces matrices, il est nécessaire de faire l'étude spectroscopique du verre synthétisé.

Dans le chapitre suivant, on décrira la synthèse du verre et vitrocéramique à base d'oxyde de tellure étudié, et les caractérisations thermique, structurale et spectroscopique des verres synthétisés.

Pour pouvoir bien interpréter les résultats obtenus, nous décrivons brièvement les différentes méthodes expérimentales utilisées.

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons décrire le processus de synthèse du verre tellurite composé de (en % molaire) $72\text{TeO}_2 - 10\text{K}_2\text{O} - 4\text{Na}_2\text{O} - 14\text{Nb}_2\text{O}_5$ [33] non dopé et dopé aux ions Er^{3+} . Ce verre a été choisi pour ses propriétés optiques non linéaires remarquables [33]. La vitrocéramique élaborée par traitements thermiques de ce verre peut être utilisée en tant que doubleur de fréquence telle quelle. .

Nous présenterons ensuite les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation thermique et structurale des verres et vitrocéramiques synthétisées.

II.2. SYNTHÈSE DES VERRES

Plusieurs techniques existent pour l'élaboration des verres mais 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 le degré 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.

II.2.1. Préparation des matières premières

La synthèse des verres spéciaux de bonne qualité optique nécessite une grande rigueur dans la pureté des poudres et particulièrement celle de l'oxyde d'erbium (Er_2O_3). La présence d'impuretés telles que d'autres terres rares, des éléments de transition ou groupement hydroxyde OH peut altérer sa qualité optique, ce qui se traduit par la présence de bandes d'absorption dans le spectre de transmission du verre. Les impuretés peuvent provoquer la désexcitation des électrons 4f de la terre rare utilisée (dopant) par voie non radiative.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

La préparation de nos échantillons a été faite par mélange des poudres chimiques qui sont pour l'essentiel des produits commerciaux.

Le tableau II.1 rassemble la liste des fournisseurs ainsi que la pureté des produits de base et leurs fonctions.

Tableau II.1: Tableau d'information sur les poudres.

Produit	Fournisseur	Qualité(%)	%Molaire	Fonction
TeO ₂	Fulka Chemika	> 95	72	Formateur
Nb ₂ O ₅	STREM CHEMICALS	99.9	14	Modificateur
K ₂ O	Sigma-Aldrich	99.9	10	Stabilisateur
Na ₂ O	Biochem Chemopharma	99.995	4	Modificateur
Er ₂ O ₃		99.999	1	Dopant

II.2.2. La pesée des produits de départ :

La masse du mélange vitrifiable a été fixée à 4g. Les différentes poudres utilisées ont été pesées avec une balance de précision de type KERN 771/GS/GJ (précision de $\pm 0.001g$).



Figure II.1: Balance électronique.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

II.2.3. Le broyage :

Une fois pesés, les produits chimiques de départ sont intimement mélangés et broyées manuellement dans un mortier en Agathe afin d'obtenir un mélange très homogène.

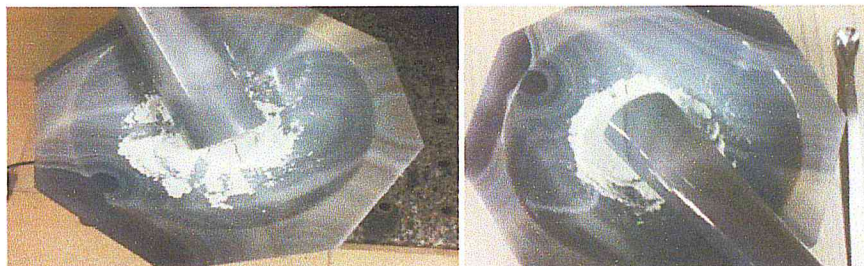


Figure II.2: Le broyage des compositions dans un mortier en Agathe.

Puis le mélange est placé dans un creuset qui dépend de plusieurs paramètres et particulièrement la température de fusion des différents composés du verre. Dans notre cas, on introduit les précurseurs (sous forme de poudre, selon les quantités stoechiométriques souhaitées) dans un creuset en platine avec couvercle.



Figure II.3: Creuset en platine qui contient les poudres de départ.

II.2.4. Fusion et affinage du mélange vitrifiable :

L'ensemble creuset –mélange vitrifiable est introduit dans un four de synthèse (Nabertherm) programmable.



Figure II.4: Le creuset avec le mélange vitrifiable dans le four pour la fusion.

Le four a été programmé principalement avec deux paliers (figure ci-dessous) :

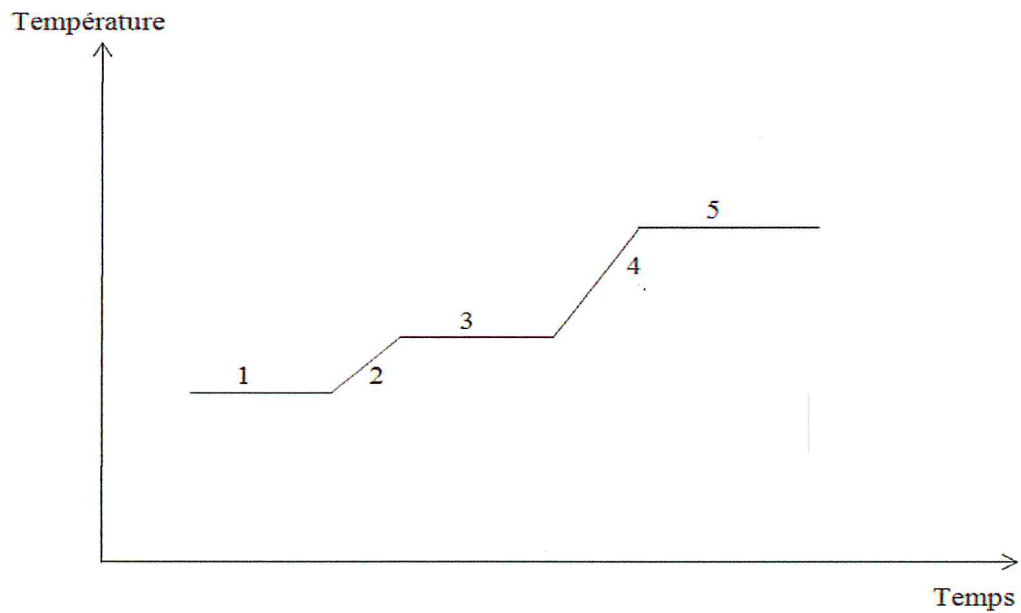


Figure II.5: Fonctionnement en palier du four.

1 : le temps de démarrage du four est fixé à une minute.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

2 : la première rampe est de $11^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, assez lente pour permettre la décomposition des carbonates avec dégagement du CO_2 .

3 : température 1 est fixée à 300°C , le mélange vitrifiable y est maintenu environ 5mn.

4 : la deuxième rampe est de $30^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

5 : température d'affinage est fixée à 900°C pendant une heure.

Lors de la fusion les matières premières se métamorphosent en verre à l'état liquide avec dégagement gazeux et formation de bulles dans le verre. L'affinage consiste à augmenter la température du mélange vitrifiable pour le rendre plus fluide. Pour éliminer les bulles sans utilisation d'affinant, il faut que la température d'affinage soit bien supérieure à celle de fusion afin de permettre aux bulles de remonter à la surface et disparaître.

II.2.5. La coulée du verre :

L'obtention des verres dépend de la vitesse de refroidissement du fondu. Dans notre cas nous avons coulé de liquide dans un moule en acier inoxydable chauffé à une température avoisinant la température de transition vitreuse (T_g). Le verre obtenu est ensuite recuit suivant le mode décrit ci-dessous.

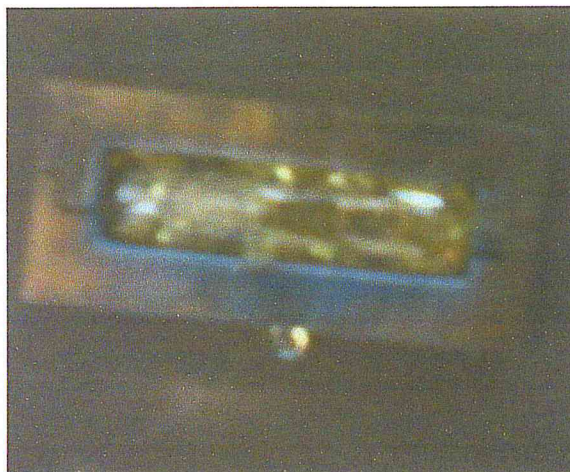


Figure II.6: Coulée du verre synthétisé dans un moule.

II.2.6 Le recuit du verre :

Cette étape survient juste après la fusion-affinage, elle consiste à tremper le liquide surfondu dans un moule avec une certaine vitesse avant que celui-ci ne cristallise (on dit qu'on le fige).



Figure II.7: Le four de recuit du verre.

Le refroidissement du verre est plus lent dans certaines parties du matériau que dans d'autres ce qui crée des tensions qui favorisent la casse du verre. On est obligé de passer par le recuit qui est un cycle de températures appliqué au matériau après la mise en forme pour augmenter sa résistance mécanique.

Le recuit comporte deux phases :

- La température du recuit est fixée à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse pour que le verre ne se déforme pas. Les contraintes disparaissent pour des températures proches de T_g . Le verre est maintenu à cette température pendant environ trois heures pour éliminer les contraintes internes créées lors de la trempe.
- La température est ensuite abaissée graduellement jusqu'à la température ambiante. Cette phase de refroidissement évite la formation de nouvelles contraintes (refroidissement à la capacité calorifique du four).

II.2.7. Le polissage :

Une fois les différentes opérations citées ci-dessus achevées le verre en sort un peu opaque à cause de la surface rugueuse qui dégrade ses propriétés optiques. Ce problème est traité par un polissage du verre synthétisé. On utilise pour cela une polisseuse, du papier abrasif et du feutre. La brillance du verre peut être améliorée en utilisant une pate d'alumine.



Figure II.8: Le polissage du verre.

Les verres synthétisés sont transparents, homogène, de couleur jaune pâle pour le verre non dopé. La figure ci-dessous représente la photo du verre synthétisé dopé aux ions Er^{3+} .

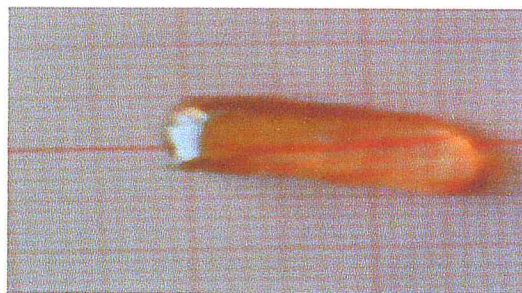


Figure II.9: Photo du verre synthétisé dopé aux ions Er^{3+}

II.3. ELABORATION DE VITROCERAMIQUES

Les vitrocéramiques présentées dans ce travail ont été élaborées par cristallisation contrôlée de verres synthétisés, par traitement thermique sous air, dans un four à moufle. Les températures de recuits sont déterminées expérimentalement par DSC.

Selon le traitement thermique appliqué, la matrice vitreuse est partiellement ou totalement convertie en un matériau (poly)cristallin.

Il est relativement important de contrôler la cristallisation (contrôle de la nucléation et de la croissance des phases cristallines) en vue d'obtenir des vitrocéramiques transparentes. Idéalement, ces vitrocéramiques transparentes contiennent des nanoparticules cristallisées réparties de façon homogène dans tout le volume de la matrice vitreuse [34]. Une vitrocéramique transparente réalisée ainsi, peut posséder des propriétés thermomécaniques relativement intéressantes telles qu'une faible dilatation thermique ou une forte microdureté, qui rendent alors la vitrocéramique résistante aux chocs thermiques ou mécaniques.

Cependant, la principale difficulté dans l'élaboration d'une vitrocéramique transparente réside dans le contrôle de la nucléation et de la croissance cristalline.

Dans une première étape, le verre est amené, à une vitesse assez lente de 2 à 5°C/min, à la température de nucléation T_1 choisie et y est maintenu pendant un temps déterminé plus ou moins long selon la difficulté à faire germer les cristaux dans le verre considéré. La température de nucléation optimale se trouve généralement autour de la température de transition vitreuse T_g .

Dans une deuxième étape, la température est augmentée avec la même vitesse que précédemment, jusqu'à la température optimum de croissance T_2 . Celle-ci correspond au grossissement des cristaux sans déformation du matériau par fluage. Elle est généralement située dans une gamme comprise entre la température de cristallisation de la phase considérée – voire légèrement inférieure – et 20 à 50°C en dessous de la température de transformation ou de redissolution de la phase cristalline. Le maintien à cette température doit être relativement court par rapport au temps de nucléation si l'on souhaite réaliser une vitrocéramique transparente, l'objectif étant d'obtenir un très grand nombre de particules cristallisées de petite taille.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

Enfin, le verre peut être plus ou moins rapidement refroidi, selon sa résistance au choc thermique, jusqu'à la température ambiante.

II.4. LES TECHNIQUES EXPERIMENTAUX

Une fois l'élaboration de nos verres et vitrocéramiques faite, nous passons à la seconde étape qui est la caractérisation. Cela se fait en utilisant des outils expérimentaux qui nous permettent de bien comprendre le comportement de nos échantillons et mettre en évidence leurs différents paramètres thermiques, structurels, microscopiques et spectroscopiques qui jouent sur l'efficacité et les rendements de nos matériaux. Dans ce qui suit, nous allons présenter les différentes techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos verres et vitrocéramiques.

II.4.1. Analyse Thermique :

L'analyse thermique est une méthode d'exploration de la matière qui consiste à enregistrer le flux thermique ou l'échange de chaleur en fonction de la température. Mise en évidence par le travail d'Henry Le Chatelier sur les argiles en 1887. Elle permet de montrer la corrélation entre les effets thermiques, et le comportement de la matière quantitativement et qualitativement. L'analyse thermique permet de suivre les changements thermodynamiques intrinsèques et propres à chaque échantillon qui en constitue la signature. En effet, lorsqu'un matériau subit une transformation physique ou chimique, ce changement s'accompagne d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur. On dit que le phénomène est exothermique ou endothermique respectivement [35].

Pour effectuer des mesures d'analyse thermique et obtenir les températures caractéristiques de chaque matériau, plusieurs techniques s'offrent à nous. Parmi ces techniques, nous avons l'Analyse Thermique Différentielle (ATD), l'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG), l'Analyse Thermomécanique (Dilatométrie) et celle qui nous intéresse et que nous allons expliquer, l'Analyse Enthalpique Différentielle ou Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry).

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

II.4.1.1. Description de la méthode de Calorimétrie Différentielle à Balayage (Différentiel Scanning Calorimetry) :

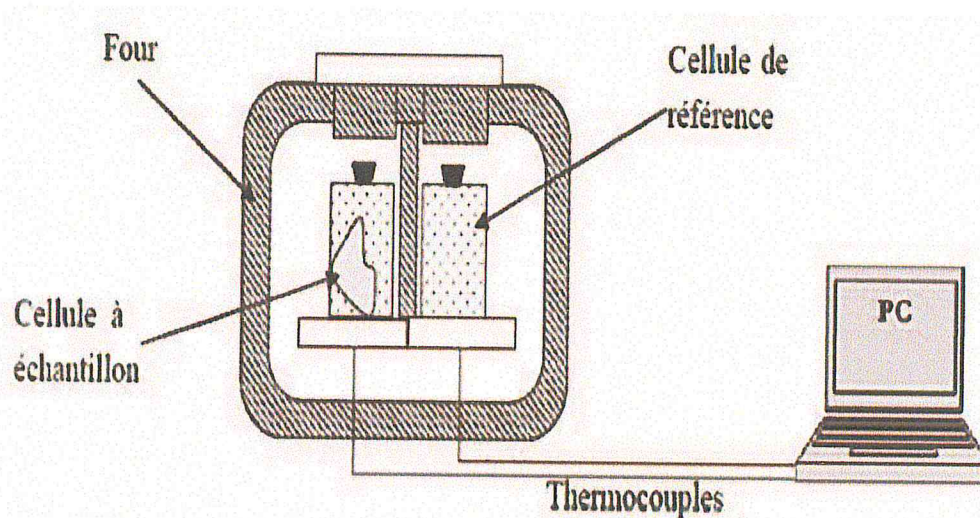


Figure II.10 : Schéma d'une cellule DSC.

Notre four est constitué de deux récipients, l'un d'eux est appelé témoin ou l'on met notre échantillon, alors que l'autre est dit récipient de référence qui est généralement le vide [36]. Les deux récipients sont sous-montés d'un thermocouple, qui est relié à un ordinateur pour la mesure des écarts en température entre les deux récipients et les convertir en flux de chaleur (voir figure II.10). En effet, à cause de l'inertie thermique de notre échantillon celui-ci ne se comporte pas thermiquement de la même manière que notre référence en fonction de la température. Les deux récipients sont chauffés d'une manière analogue avec une vitesse de montée en température régulière ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sous une atmosphère contrôlée en l'occurrence l'Azote liquide. Le moindre écart de chaleur détecté entre la référence et l'échantillon est enregistré et neutralisé par un système de compensation de puissance qui permet de maintenir les deux capsules à la même température. Cet écart de chaleur représente l'enthalpie associée à un changement physique ou chimique (accident thermique) que subit l'échantillon. Un flux thermique se traduisant par un dégagement ou une absorption de chaleur.

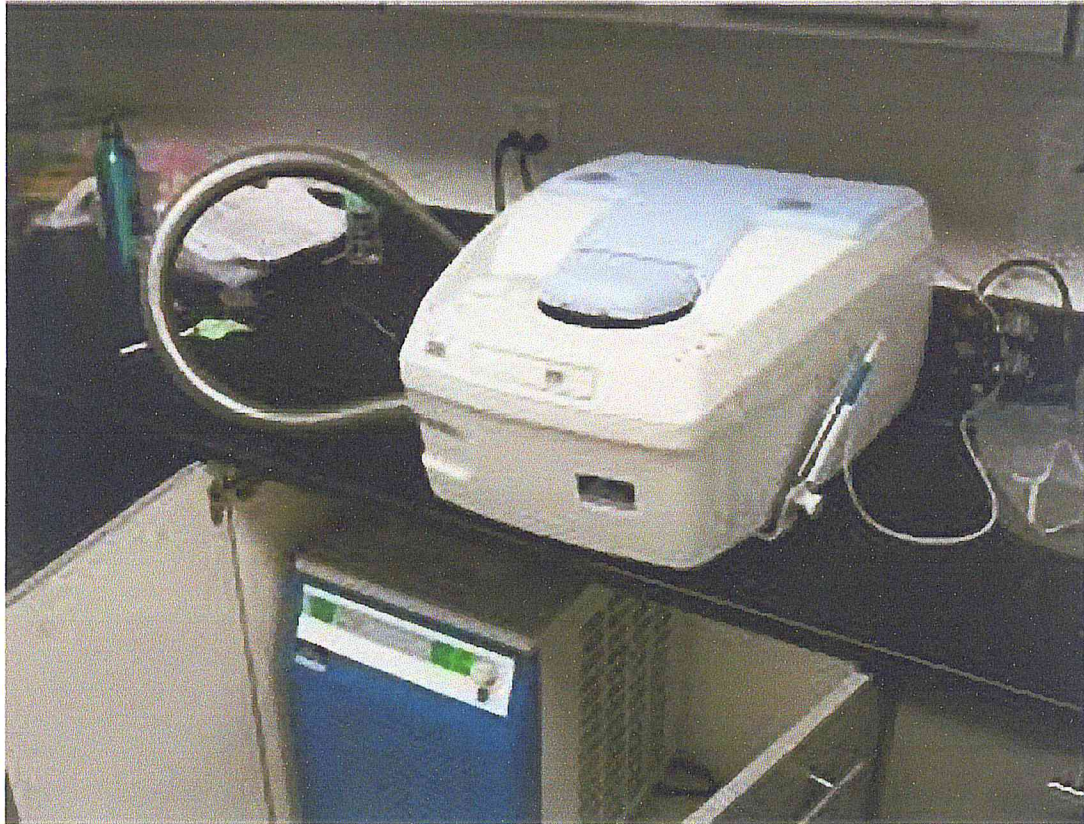


Figure II.11: Appareil DSC.

II.4.1.2. Explication d'une courbe DSC et mesure des températures caractéristiques :

Au début du chauffage, l'échantillon et la référence ne subissent aucune transformation et absorbent la chaleur du four d'une manière continue, ce qui se traduit par un palier appelé ligne de base.

À une certaine température, on remarque la déviation de la ligne de base qui se fait sur une plage de température. Cette déviation traduit un changement de capacité calorifique lors du passage du C_p d'un solide vers le C_p d'un matériau mou. Celui-ci correspond à "la transition vitreuse" qui est caractérisée par un pas endothermique. Au passage par cette température, l'échantillon vitreux se comporte comme un matériau mou (caoutchouteux), sa viscosité devient plus faible de l'ordre de 10^{13} Poises. La mobilité des espèces atomiques augmente, et un réarrangement de la structure

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

est alors possible. Notant que plus les liaisons interatomiques seront fortes et nombreuses dans un verre plus sa température de transition vitreuse sera élevée.

Avec l'élévation de la température, les atomes acquièrent une mobilité encore plus importante qui va leur permettre de se positionner dans des sites favorables à un minimum d'énergie. Un dégagement de chaleur est observé et correspond à la cristallisation (organisation structurale) qui est un phénomène exothermique. Celui-ci se traduit par un pic sur la courbe d'analyse calorimétrique. Deux températures marquent cette étape, la température du début de cristallisation T_x et la température au sommet du pic de cristallisation T_p .

En élevant encore la température, le cristal fond et le Thermogramme présente alors un pic endothermique correspondant au phénomène de fusion qui se traduit par une absorption de chaleur. La température de fusion T_f est définie différemment soit par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe soit au maximum du pic.

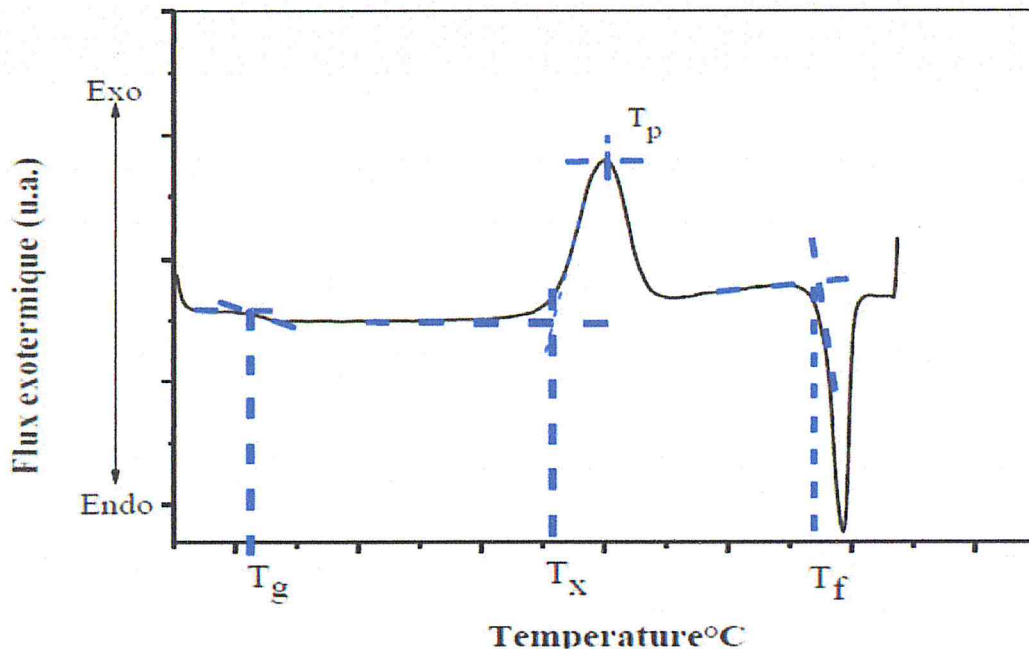


Figure II.12: Courbe DSC du verre.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

L'intervalle de température ΔT entre la transition vitreuse et la cristallisation :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (\text{Eq.II.1})$$

Permet une bonne estimation de la stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification. Un verre est dit stable si ΔT est de l'ordre de 120°C. Plus cet écart en température est grand, meilleure sera la stabilité du verre.

II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse d'échantillons à l'état solide. Elle permet d'identifier des phases cristallines et la caractérisation précise de la matière. Les rayons X ont été découverts en 1895 par Röntgen, leur nature ondulatoire a été mise en évidence par Van Laue en 1913, plus tard Barkla a établi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques. Le domaine de longueur d'onde des rayons X est de 0.1 Å à 100 Å. Les rayons X incident sur une substance seront diffusés par les électrons dans chaque atome de la matière. La plupart de cette dispersion va interférer avec elle-même destructrice, si la substance a une structure en treillis de cristal cependant, la diffraction se produit lorsque les rayons dispersés par les plans atomiques à un angle donné sont en phase les uns avec les autres [37]. Ces rayons dispersés de façon constructive interfèrent pour produire un signal fort dans un détecteur placé à la position appropriée. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller {h,k,l}, on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées (pics de diffraction), peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq.II.2})$$

Où :

d : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n : ordre de réflexion (nombre entier).

λ : longueur d'onde des rayons X.

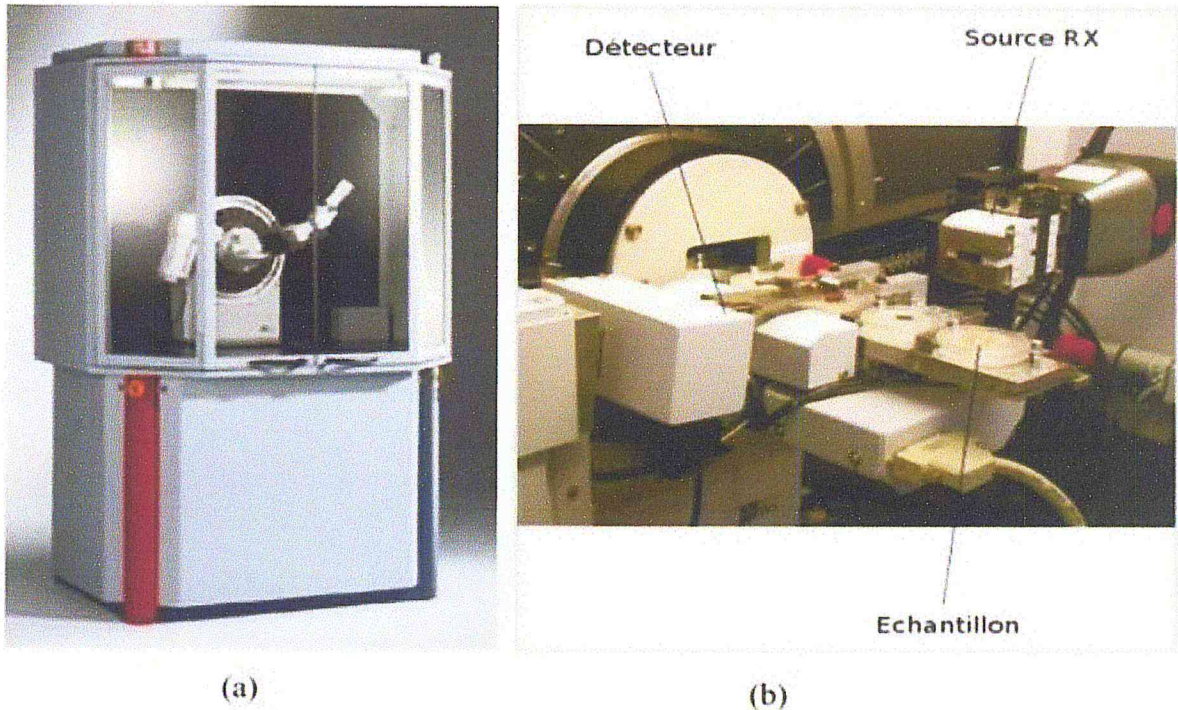


Figure II.13 : (a) : Diffractomètre à rayons X de type Buker D8 ADVANCE

(b) : Zoom autour du détecteur.

II.4.2.1 DRX des matériaux cristallins et vitreux :

Dans le cas d'un cristal, l'arrangement périodique régulier des plans atomiques donne des pics forts discrets à des angles d'indice précis, et le schéma des pics obtenus peut être utilisé pour identifier la substance. Le verre présente un désordre qui peut être observé en diffraction X (figure II.14). En effet, on remarque l'absence de raies discrètes de diffraction sur le diffractogramme de RX du verre au profit de larges bandes visibles (halo) créés par des distributions de raies liées au désordre inhérent

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

dans le solide et positionnées à proximité des pics les plus intenses du produit de départ [38].

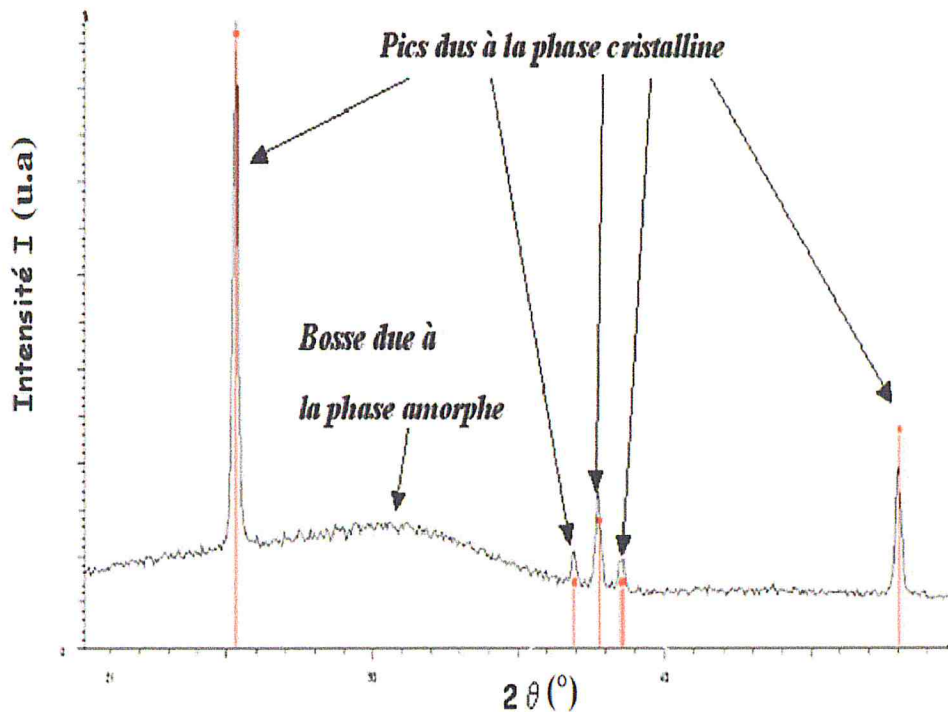


Figure II.14: Diffractogramme d'un mélange de deux matériaux :
un verre (amorphe) et un cristal [38].

II.4.2.2. La taille des nanocristaux :

La largeur des pics de diffraction nous informe sur la taille des particules cristallisées L par la formule de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{Eq.II.3})$$

où $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg et K est une constante empirique, que nous avons prise de l'ordre de 1.

II.4.3. Spectrophotométrie UV-Visible et proche infrarouge :

II.4.3.1.Principe de fonctionnement :

Cette technique consiste à irradier un matériau (verre) avec un faisceau de lumière polychromatique ayant des longueurs d'onde comprises dans un domaine spectral allant de l'UV au proche IR. Cette technique permet d'observer les énergies des transitions de type électronique. En effet, toute énergie photonique contenue dans le domaine spectral correspondant à l'écart énergétique entre les états excités et le niveau fondamental d'un centre actif (atome, ions ou molécule), est absorbée. On observe alors dans la courbe de variation de transmission ou d'absorption en fonction de la longueur d'onde, des pics d'absorption ou de crête de transmission relatifs aux transition électronique entre l'état fondamental et les états excités du centre actif. Cependant, en l'absence de dopant (centre actif absorbant) dans une matrice vitreuse (verre neutre), ce type de spectroscopie permet de déterminer l'énergie du gap E_{gap} (cas des matériaux isolants ou semi-conducteurs). Dans ces matériaux, toute énergie supérieure à E_{gap} est absorbée, et l'énergie du gap constitue alors la limite de transmission dans le domaine des UV.



Figure II.15: Spectrophotomètre UV-Visible de type Optizen 2120UV.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

II.4.3.2. Dispositif expérimental de la spectroscopie d'absorption UV-Visible et proche IR :

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la spectroscopie d'absorption UV-Visible et proche IR est un spectrophotomètre à balayage de type Optizen 2120UV appartenant au département de physique de l'université de Boumerdès. Comme décrit dans la figure 16, le spectrophotomètre est constitué essentiellement d'un réseau de 1200 traits/mm et de deux lampes, une de tungstène et l'autre de deutérium, permettant une émission dans une large gamme spectrale allant de 190 à 1100 nm avec une résolution de 1nm. Le réseau est placé sur un plateau rotateur doté d'un moteur qui permet un balayage mécanique à vitesses variables avec un pas minimum de 1nm/s.

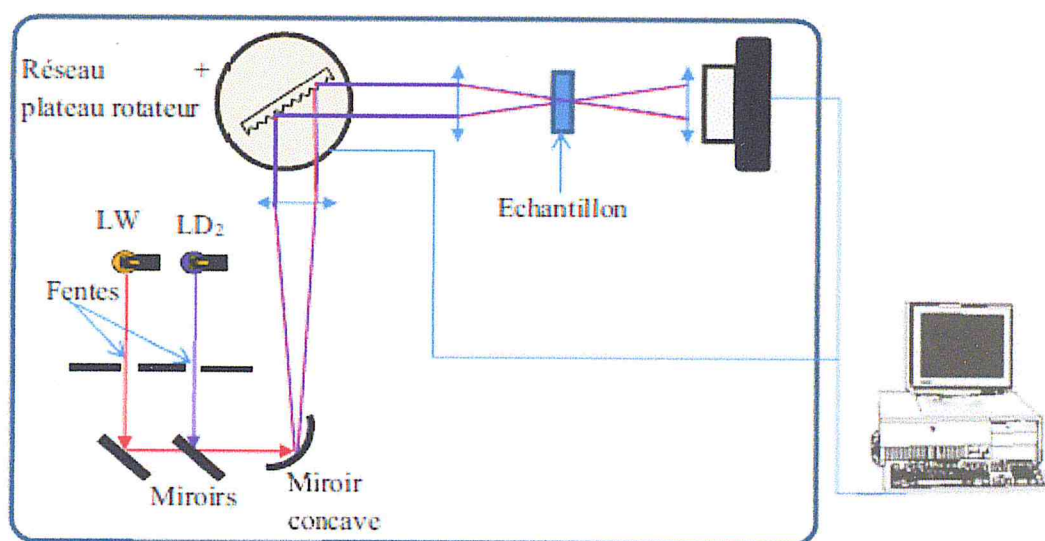


Figure II.16: schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans les mesures des spectres d'absorption.

Le faisceau arrive sur l'échantillon à travers un système de focalisation optique. A la sortie de l'échantillon, l'intensité transmise est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur à travers un système de collimation optique. Le système est équipé d'une sortie RS232 et d'un système d'exploitation 'OptizenView' sous Windows pour le contrôle des commandes avec un microordinateur.

II.4.4. Spectroscopie d'émission ou fluorescence:

II.4.4.1: Principe de fonctionnement :

La spectroscopie de fluorescence ou d'émission est basée sur le principe de mesure des énergies de transitions radiatives produites lors de processus de relaxation d'un centre actif (ion, atome ou molécule), initialement excité à des états d'énergie supérieures. Pour réaliser le spectre d'émission il est nécessaire de disposer d'une source d'excitation optique à la longueur d'onde d'absorption et d'un détecteur de fluorescence (spectromètre). L'excitation peut être une source monochromatique dont la longueur d'onde doit impérativement appartenir au spectre d'absorption de l'échantillon à étudier. On peut alors utiliser soit des lampes dotées de filtre adéquat à l'étude souhaité, soit des sources lasers.

Après avoir excité l'échantillon, on observe une fluorescence qui est due aux transitions radiatives à partir du niveau excité. Pour observer toutes les transitions émises par le milieu, il faut exciter à plu faible longueur d'onde possible (plus grande énergie).

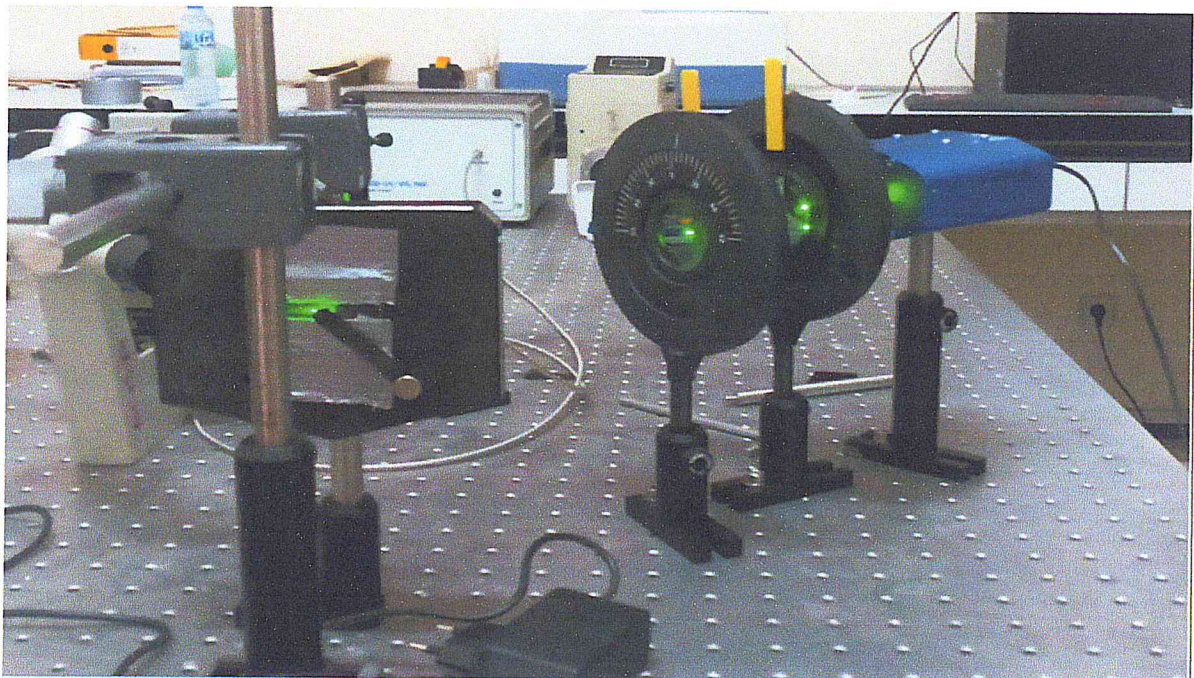


Figure II.17: Montage de la spectroscopie d'émission.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

II.4.3.3. Méthode de mesure :

Pour mesurer la transmission des matériaux, il faut mesurer en premier l'intensité du spectre de référence $I_0(\lambda)$ qui correspond au spectre de transmission de l'air et en l'absence de l'échantillon. On mesure par la suite l'intensité transmise $I_T(\lambda)$ en présence de l'échantillon. Le logiciel 'Optizen View' permet de donner directement les valeurs de la transmission T en fonction de la longueur d'onde suivant la relation:

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (\text{Eq.II.4})$$

Ou de l'absorbance (densité optique DO) :

$$DO = Abs = -\log T \quad (\text{Eq.II.5})$$

La transmission est une propriété optique très importante pour les verres, elle détermine l'aptitude d'un matériau à laisser passer la lumière. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière émergente et celle de la lumière incidente. On parle alors de coefficient de transmission, et on peut l'exprimer en pourcentage. La notion du domaine de transmission fait référence aux variations de ce coefficient en fonction de l'énergie du rayon lumineux ou de sa longueur d'onde spectrale [39]. Lorsque l'on regarde l'évolution de la transmission d'un verre en fonction de la longueur d'onde du faisceau traversant le matériau (le graphe est appelé spectre de transmission), deux bornes apparaissent, qui délimitent ce domaine. Aux basses longueurs d'onde, les photons sont absorbés par le matériau au cours des transitions électroniques entre la bande de valence et de conduction. Aux hautes longueurs d'ondes, l'absorption de photons se fait par les vibrations interatomiques du matériau.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

II.4.4.2. Dispositif expérimental de la Spectroscopie d'émission :

Dans la spectroscopie d'émission, on utilise une source monochromatique dont la longueur d'onde appartient au spectre d'absorption de l'échantillon à étudier. On peut alors utiliser soit des lampes spectrales dotées de filtres adéquats à l'étude souhaitée, soit on utilise des sources lasers.

Après avoir excité l'échantillon, on observe une fluorescence qui est due aux transitions radiatives à partir du niveau excité selon l'énergie d'irradiation. Pour observer toutes les transitions émises par le milieu, il faut exciter à la plus faible longueur d'onde possible. Au Laboratoire de spectroscopie du département de physique de l'UMBB, on dispose de plusieurs sources lasers, principalement les lasers Nd-YAG émettant à 1064nm et ceux doublets en fréquence pour émettre des faisceaux à 532 nm. Ces lasers sont pompés par des diodes lasers émettant autour de 810 nm et qui, à leur tour, peuvent aussi servir comme source d'excitation des échantillons.

Pour l'analyse spectrale, une partie de la lumière émise par l'échantillon est collectée par une fibre optique liée à un spectromètre de type HR4000 (Ocean Optics). Ce dernier est doté d'une interface avec un ordinateur et un logiciel, ce qui permet de donner instantanément l'intensité transmise pour toutes les longueurs d'onde simultanément (grâce à un système de détection sous forme de barrette CCD). Deux types de configuration expérimentale peuvent être utilisés :

- La configuration par réflexion (figure 18): la fibre de collection est placée à un angle de 45° par rapport à la direction du faisceau laser d'excitation, elle permet de réduire l'intensité du laser d'excitation sans avoir recours à un filtre de sélection (si souhaité). Cette méthode est généralement utilisée pour collecter la totalité du spectre d'émission.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

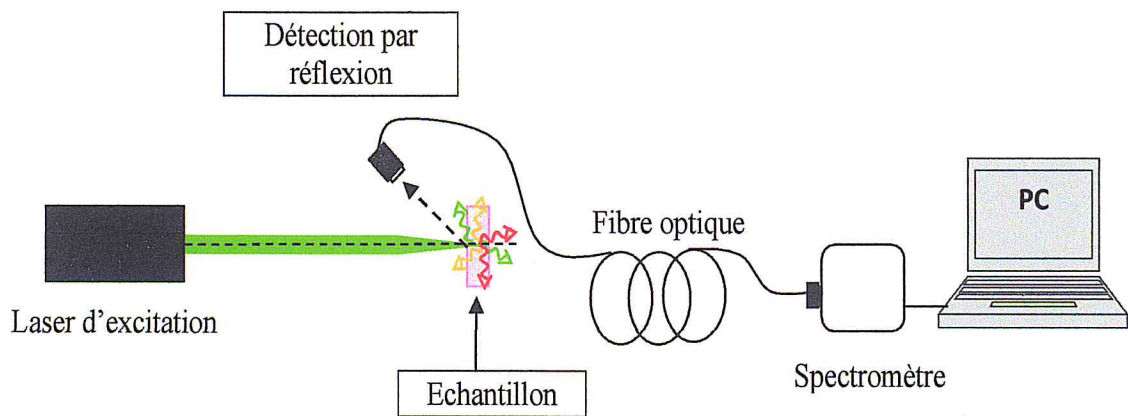


Figure II.18: Schéma du dispositif expérimental en configuration par réflexion pour les mesures des spectres d'émission.

- La configuration longitudinale, la détection se fait dans la même direction que le faisceau laser d'excitation: elle permet d'enregistrer les spectres de fluorescence tout en évitant la saturation du spectromètre (à cause de l'intensité très élevée du faisceau laser d'excitation). Pour ce faire, on interpose entre l'échantillon et la fibre du spectromètre, un filtre laser qui permet de bloquer le faisceau transmis à la longueur d'onde d'excitation. Cette configuration permet la collection d'un maximum de signal d'émission grâce au système de collimation (figure II.19). Notons que la présence du filtre réduit la gamme spectrale de détection.

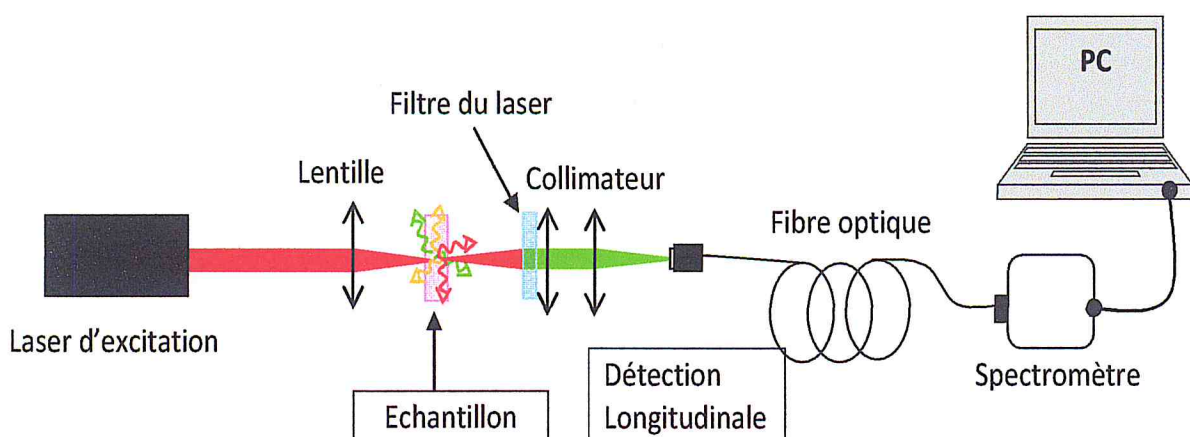


Figure II.19: Schéma du dispositif expérimental en configuration longitudinale, utilisé pour les mesures des spectres émission des différentes matrices vitreuses.

Chapitre II Synthèse des verres et vitrocéramiques et techniques expérimentales de caractérisation

Dans notre cas, nous avons utilisé la première configuration (par réflexion) tout en interposant entre la fibre de détection et l'échantillon un filtre passe-haut ($\lambda > 600nm$) afin d'éliminer la totalité des photons d'irradiation diffusés par l'échantillon, sachant que l'excitation est assurée par un laser Nd-YAG doublé en fréquence à la longueur d'onde de 532nm.

II.5. CONCLUSION

Après la synthèse des verres et l'élaboration des vitrocéramiques non dopés et dopés aux ions Er^{3+} , on va dans la dernière partie représenter les différentes propriétés thermiques, spectroscopique, etc. des matériaux étudiés.

III.1. INTRODUCTION

Les propriétés physiques, chimiques et spectroscopiques des verres dépendent directement de leur composition.

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes caractérisations : thermique, structurale et spectroscopique des verres et vitrocéramiques élaborés.

Nous commencerons par l'étude thermique du verre de base, celle-ci permet non seulement de déterminer la stabilité thermique du verre étudié mais aussi les différentes températures de recuit pour l'élaboration de la vitrocéramique transparente.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on cherche à mettre en évidence la présence de nanocristaux dans le verre traité thermiquement c'est-à-dire la vitrocéramique transparente en calculant sa taille en utilisant la DRX.

Dans la dernière partie de ce chapitre, on s'intéresse aux propriétés spectroscopiques de la vitrocéramique dopée aux ions Er^{3+} .

III.2. Etude thermique du verre de base

Les propriétés thermiques du verre de base composé de (en % molaire) 72TeO_2 - $10\text{K}_2\text{O}$ - $4\text{Na}_2\text{O}$ - $14\text{Nb}_2\text{O}_5$ et noté TKNNb sont déterminées de la courbe DSC représentée sur la figure III.1.

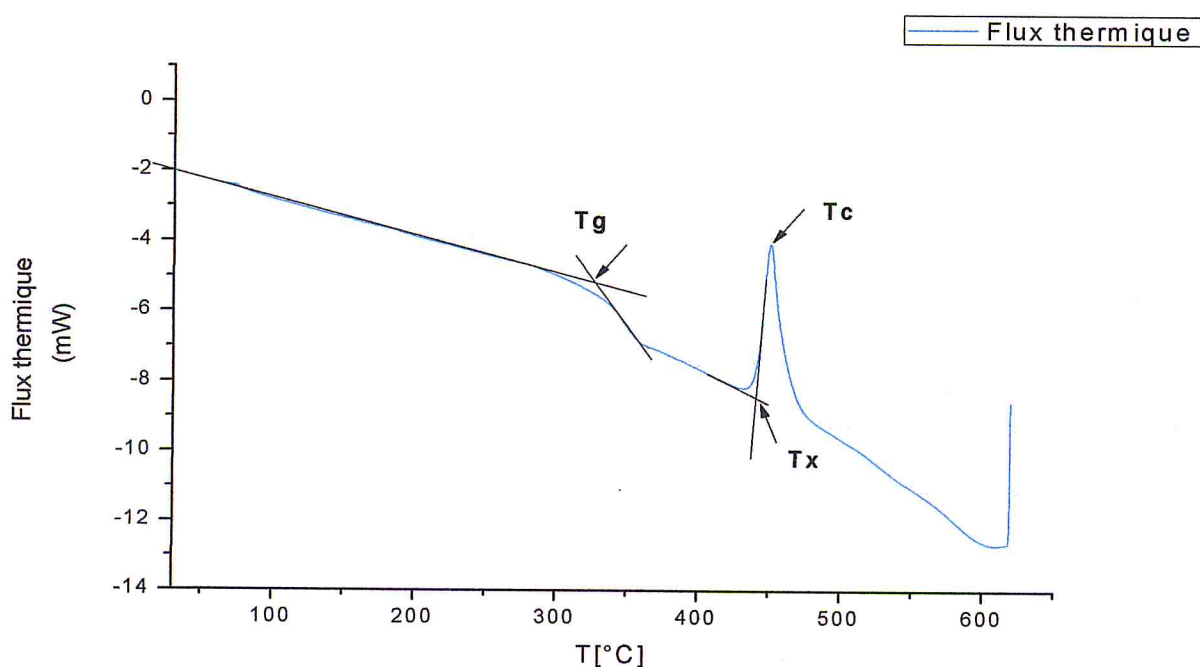


Figure III.1: Courbe DSC du verre (TKNNb).

Les températures caractéristiques du verre étudié à savoir : T_g , T_x et T_c sont déterminées à partir de cette courbe comme expliqué au chapitre précédent. Leurs valeurs sont données au tableau III.1.

Tableau III.1 : Les valeurs des températures caractéristiques du verre (TKNNb).

$T_g = 327^\circ\text{C}$	$T_c = 451.667^\circ\text{C}$
$T_x = 440.331^\circ\text{C}$	$T_f = ?$

La température de fusion du verre étudié n'a pas pu être déterminée en raison de la température limite que nous pouvons atteindre avec l'appareil utilisé qui est de 600°C .

La température de transition vitreuse T_g du verre étudié est de 327°C , celle-ci dépend non seulement de la composition du verre mais aussi légèrement de la rapidité de la coulée du verre.

La rigidité du réseau est directement liée à la température de transition vitreuse de notre matrice T_g [40]. Plus T_g est grand plus le verre est rigide.

Tableau III.2. Températures caractéristiques du verre étudié et de deux autres verres tellurites.

Composition (%molaire)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	$\Delta T = (T_c - T_g)^\circ\text{C}$
85 TeO_2 -15 K_2O [41]	275	364	89
80 TeO_2 -20 ZnO [42]	322	442	120
TKNNb verre étudié	327	451	124
Verre de même composition [43]	362	467(T_x)	

Le tableau III.2 ci-dessus met en évidence l'effet de Nb_2O_5 sur la rigidité du réseau. Il montre aussi que le verre étudié a une bonne stabilité par rapport à la rigidité. Les valeurs de T_g et T_x obtenues sont inférieures à celles données dans la littérature pour la même composition, ceci provient certainement de la rapidité de la coulée qui n'est pas la même et aux légères variations dans les pesées.

Rappelons que la stabilité vis-à-vis de la dévitrification des verres est donnée par $\Delta T = T_c - T_g$ ou $\Delta T = T_x - T_g$. Un verre est considéré stable vis-à-vis de la dévitrification si $\Delta T = T_c - T_g$ est supérieure ou égale à 120°C . Le tableau ci-dessus montre en plus que notre verre est très stable vis-à-vis de la dévitrification.

Les résultats thermiques du verre étudié sont très encourageants.

III.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) DES VERRES ETUDIÉS

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés surtout au calcul de la taille des nanocristaux développés dans le verre étudié en fonction du traitement thermique utilisé.

Comme nous l'avons mentionné au chapitre II, le traitement thermique du verre recuit se fait suivant deux ou plusieurs paliers. Le premier traitement se fait généralement à une température juste au dessus de la zone de transition vitreuse, dans notre cas elle correspond à 364°C . Le temps du traitement thermique doit être déterminé expérimentalement suivant les résultats de la DRX. Le deuxième traitement thermique se fait à une température supérieure à la première mais inférieure à T_x afin que le matériau reste transparent. Cette température est aussi déterminée expérimentalement suivant les résultats de la DRX.

La figure III.2 représente le diffractogramme du verre traité à 364°C pendant une heure.

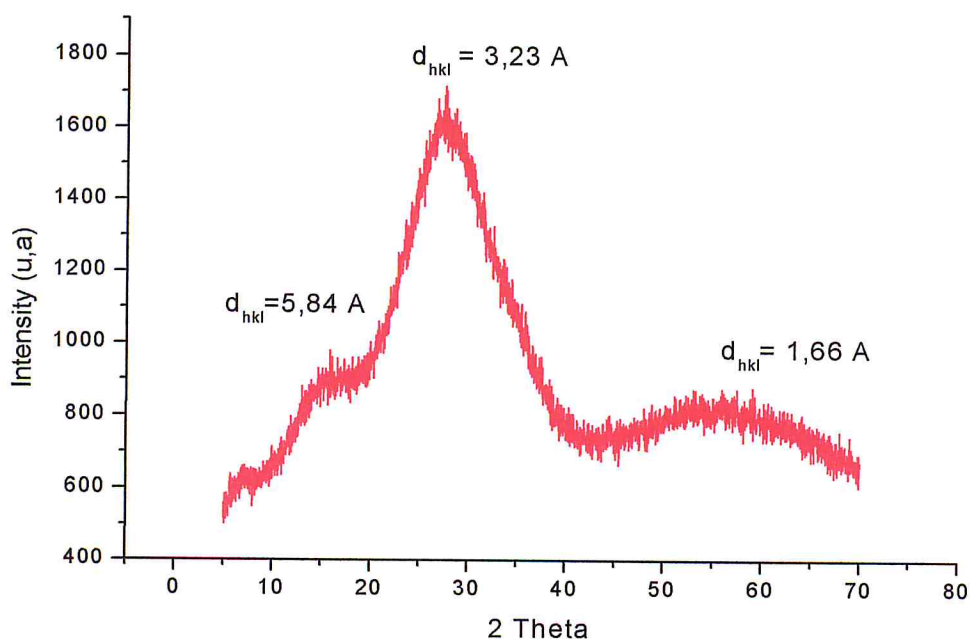
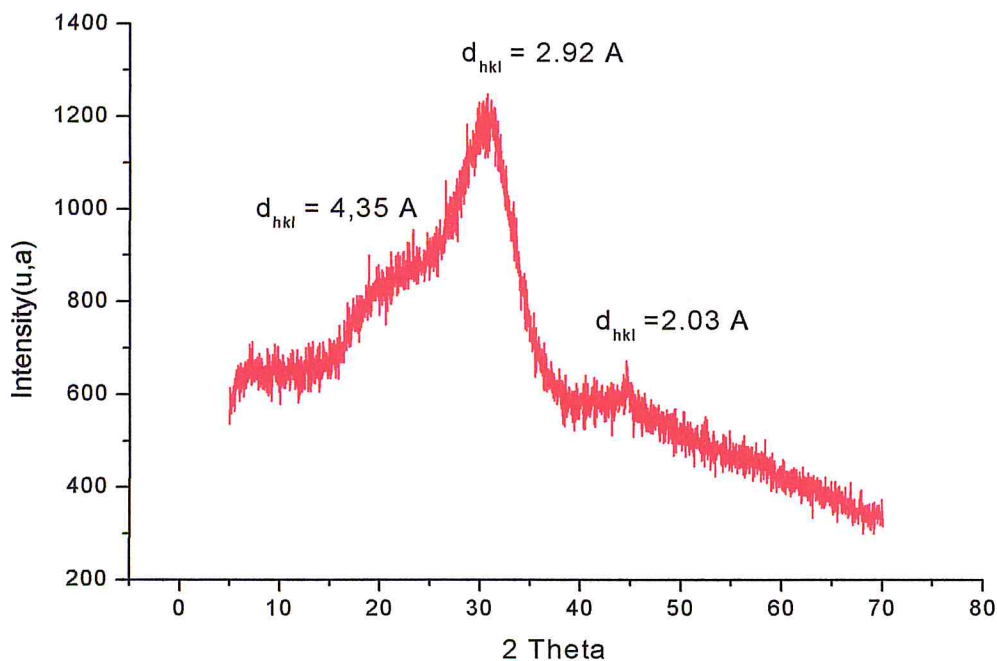


Figure III.2: Diffractogramme du verre (TKNNb) traité à $T=364^{\circ}\text{C}$.

On remarque qu'il y a trois bandes DRX, la bande principale moins large que les deux autres est centrée à $\Theta = 15^{\circ}$ qui correspond à une distance inter réticulaire égale à 3.23 Å. Le diffractogramme montre ainsi la cristallisation du verre traité thermiquement par une température supérieure à la zone de transition vitreuse T_g .

La figure III.3 représente le diagramme de DRX du verre traité thermiquement à $T > 364^{\circ}\text{C}$.

**Figure III.3:** Diffractogramme de DRX du verre TKNNb traité à $T > 364^{\circ}\text{C}$

On remarque que les bandes sont plus fines, particulièrement celle du milieu, et qu'il y a des pics DRX additifs par rapport au diffractogramme précédent. Ceci semble être dû à une nouvelle phase cristalline formée.

Nous tenons à souligner que le laboratoire d'accueil LEQ n'est pas équipé en DRX et qu'on a eu beaucoup de problèmes à faire les diagrammes de DRX.

III.3.1. Taille des nanocristaux :

Les deux diffractogrammes de DRX obtenus nous ont permis, en utilisant un logiciel origine, d'estimer la taille des nano-cristaux dans les deux cas, à partir de la relation suivante :

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{Eq.III.1})$$

Où :

L : taille des nano-cristaux (nm)

λ : la longueur d'onde de rayon X ($\lambda=0.154184$ nm).

B : la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM en radians).

θ : l'angle de Bragg.

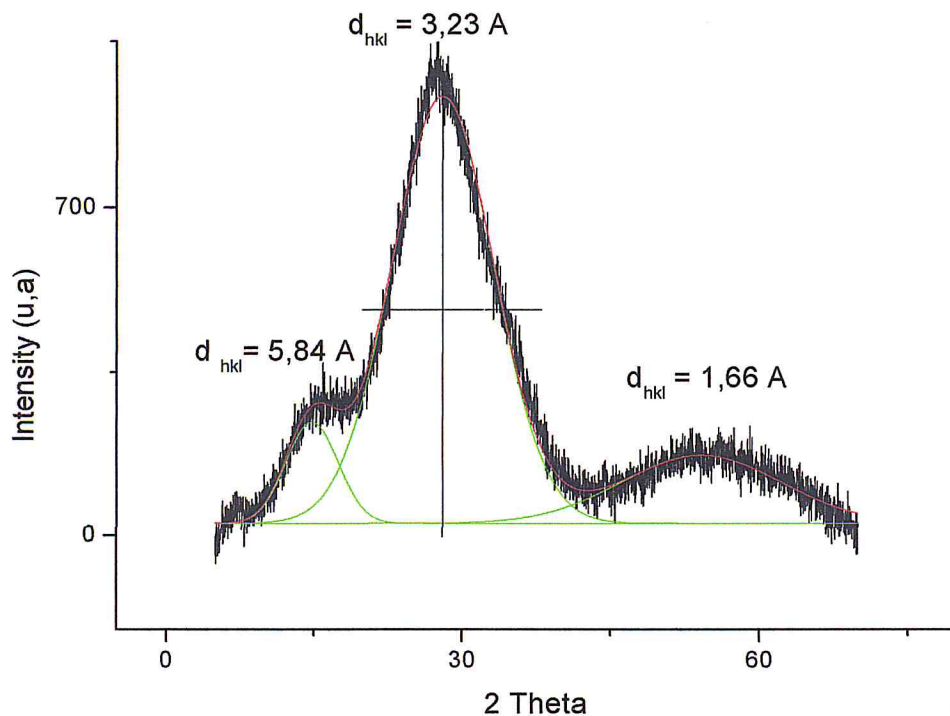


Figure III.4: Décomposition du diagramme de DRX du verre (TKNNb) du verre traité à T1=364°C.

La figure III.4 montre la décomposition du diagramme de DRX du verre traité à 364°C. La largeur à mi-hauteur, l'angle de Bragg déduits de cette figure sont : $B = 0.202840685$ rad. Et $\theta = 13.9^\circ$

Ces valeurs ont été introduites dans la relation précédente pour calculer la taille des nanocristaux présents dans le verre:

$$L_1 = \frac{0.9 \times 0.154184}{0.202840685 \times \cos 13.9} = 0.7049 \text{ nm}$$

La même étude a été faite pour le verre traité thermiquement vers Tx.

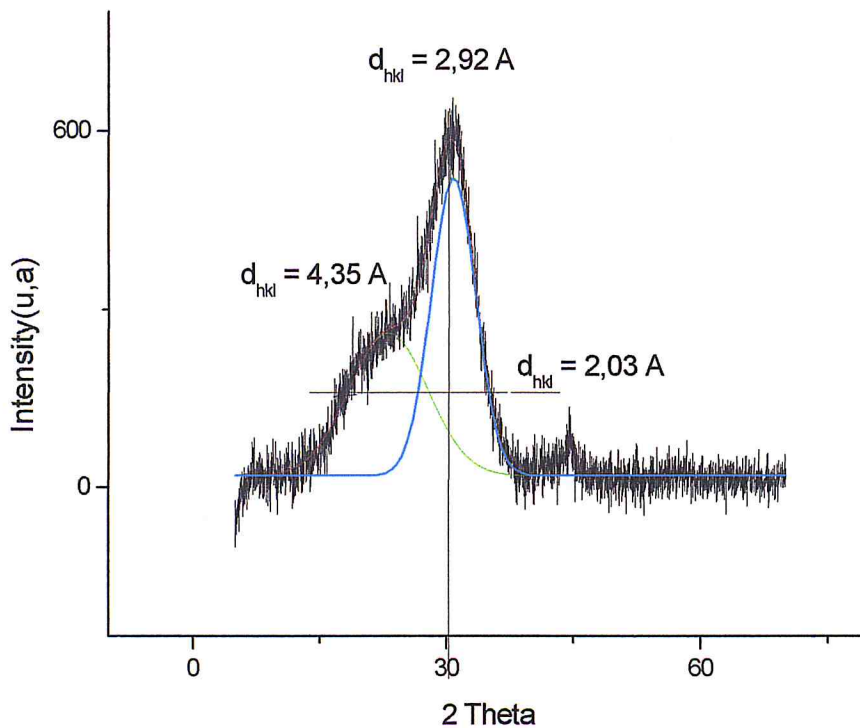


Figure III.5: Décomposition du diagramme de DRX du verre (TKNNb) traité à $T_2 > T_1$.

A partir de ce deuxième diagramme de DRX, on a calculé l'angle de Bragg et la largeur à mi-hauteur.

$$\theta = 15.245^\circ \quad B = 0.130833333 \text{ rad.}$$

En les introduisant dans la relation du calcul de la taille des nanocristaux, on trouve :

$$L_2 = \frac{0.9 \times 0.154184}{0.130833333 \times \cos 15.245} = 1.0993 \text{ nm}$$

Ce résultat met en évidence la dépendance de la taille des monocristaux de la température du traitement thermique utilisée.

Même si cette partie est loin d'être achevée, ça nous a comme aime permis de bien maitriser la technique d'élaboration de verres nanostructurés.

III.4. LA SPECTROSCOPIE DES IONS TERRES RARES

Le schéma des niveaux d'énergie des différents ions terres rares trivalents sont donnés sur la figure III.6. Bien que les valeurs données aient été déterminées pour les ions terres rares dans une matrice particulière (LaF_3) [44], du fait de la faible influence du champ cristallin du site de l'ion, ces valeurs sont utilisables pour toute autre matrice hôte.

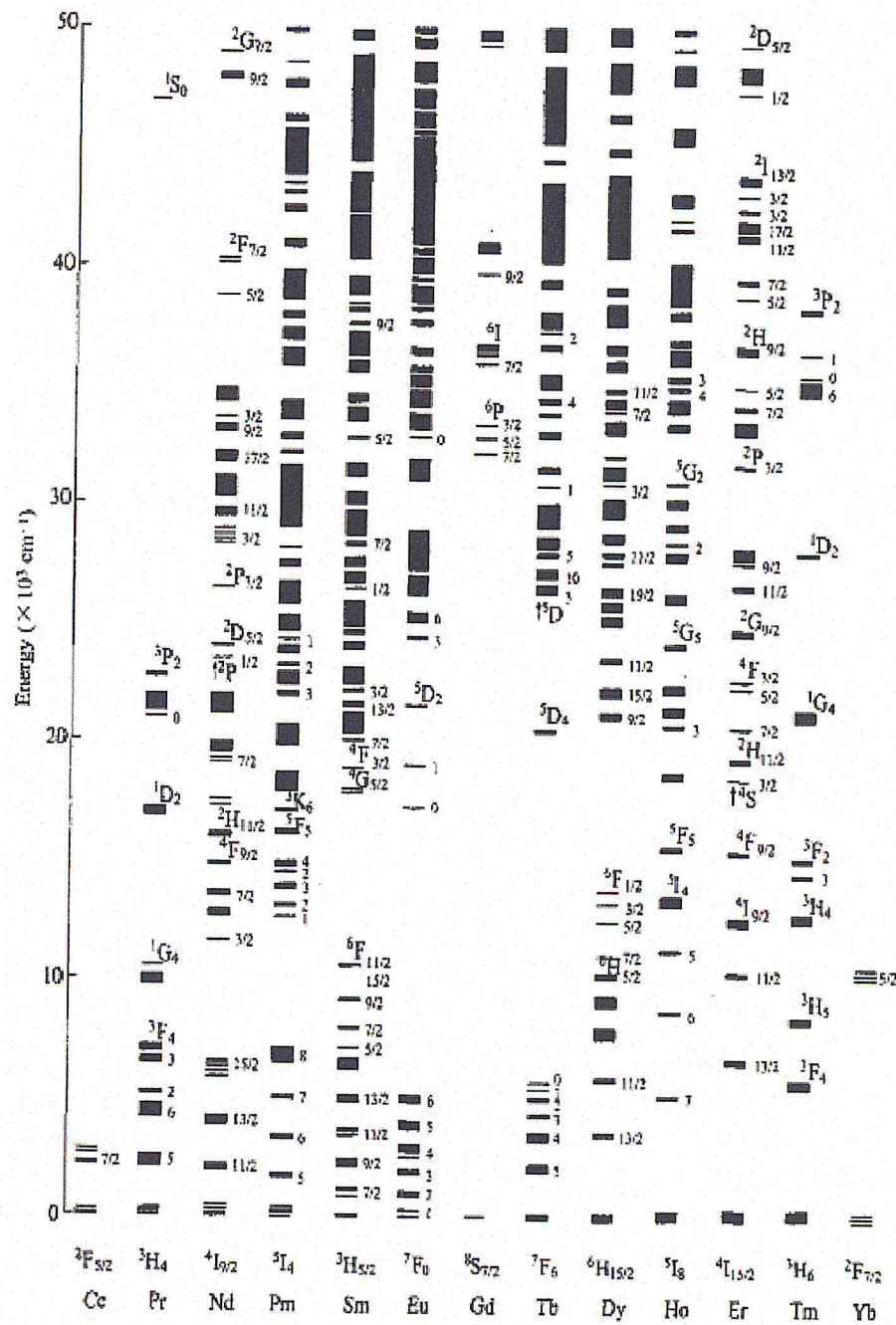


Figure III.6: Niveaux d'énergie des ions terres rares dans le LaF₃ (diagramme de Dieke) [44].

III.4.1. La spectroscopie d'absorption :

Parmi les techniques de caractérisation qui sont dédiées à l'optique qu'on a utilisées c'est la spectrométrie ultra violet-visible-proche infrarouge pour rendre compte de l'absorption de la vitrocéramique dopée à l'erbium (figure III.7).

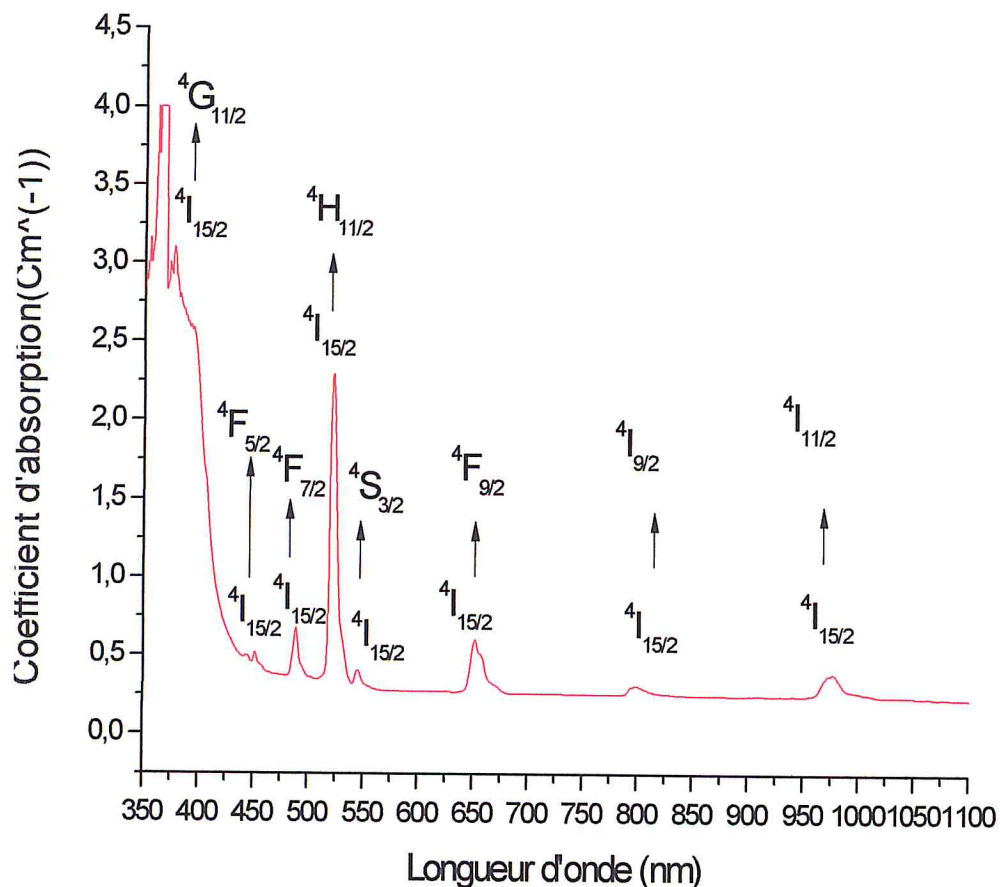


Figure III.7: Spectre d'absorption du verre étudié représenté par le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre d'absorption du verre nano-structuré étudié présente plusieurs pics de différentes intensités. Le pic le plus intense est centré à 520 nm et correspond à la transition entre l'état fondamental $4I_{15/2}$ et l'état excité $4H_{11/2}$.

Pour exciter efficacement l'ion trivalent erbium, il est évident de faire un pompage optique au voisinage immédiat de cette longueur d'onde afin d'avoir le meilleur taux d'absorption.

Les différents pics observés correspondent à des transitions issues du niveau fondamental vers les différents états excités. Ces derniers sont déterminés en calculant leurs énergies en cm^{-1} en utilisant la longueur d'onde λ du pic suivant cette relation :

$$E(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda (\text{nm})} \quad (\text{Eq.III.2})$$

Tableau III.3: Les valeurs d'énergies qui correspondent aux longueurs d'ondes des pics du spectre d'absorption.

λ (nm)	$E \cdot 10^3$ (cm^{-1})
$\lambda_1 = 222$	$E_1 = 45.045$
$\lambda_2 = 268$	$E_2 = 37.313$
$\lambda_3 = 306$	$E_3 = 32.679$
$\lambda_4 = 365$	$E_4 = 27.397$
$\lambda_5 = 376$	$E_5 = 26.595$
$\lambda_6 = 454$	$E_6 = 22.026$
$\lambda_7 = 486$	$E_7 = 20.576$
$\lambda_8 = 523$	$E_8 = 19.120$
$\lambda_9 = 547$	$E_9 = 18.281$
$\lambda_{10} = 653$	$E_{10} = 15.313$
$\lambda_{11} = 805$	$E_{11} = 12.422$
$\lambda_{12} = 982$	$E_{12} = 10.183$
$\lambda_{13} = 1052$	$E_{13} = 9.505$

Les niveaux d'énergie des états excités sont ensuite déduits en utilisant la figure III.6

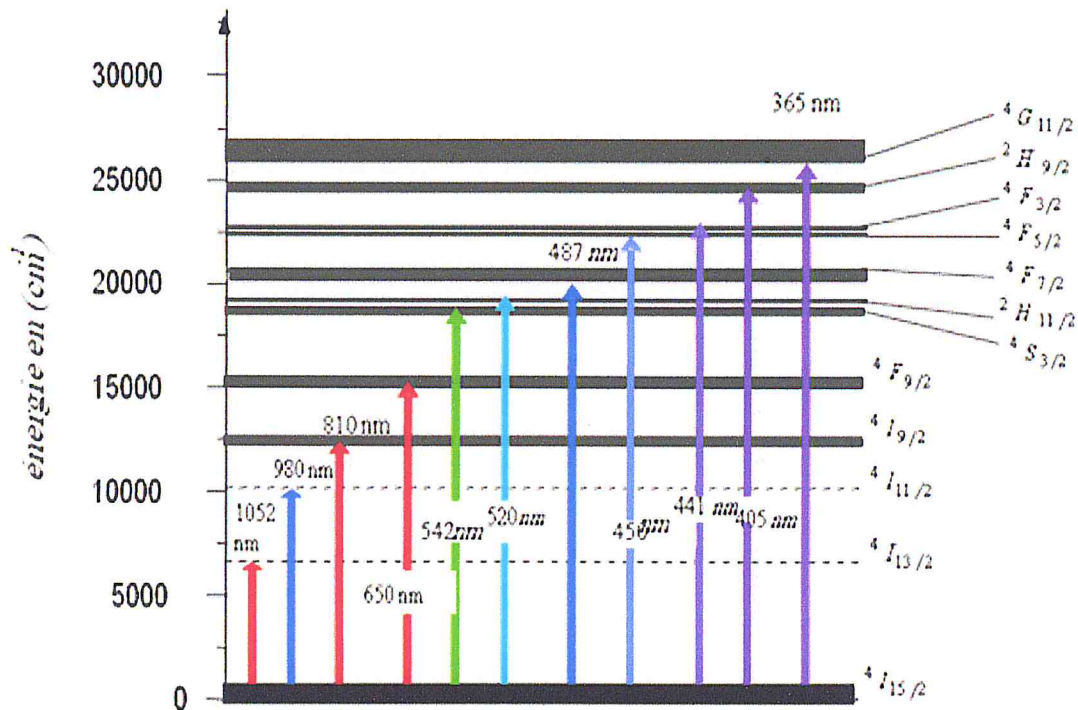


Figure III.8: Diagramme d'énergie d'absorption d'ions Er^{3+} dans la matrice $72\text{TeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-4\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5$

Selon le diagramme d'énergie d'absorption d'ion Er^{3+} dans la matrice $72\text{TeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-4\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5$ on remarque que le niveau qui correspond la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 542 \text{ nm}$ (couleur verte dans le visible) est le $4S_{3/2}$.

III.4.2. La spectroscopie d'émission :

Après la spectroscopie d'absorption, la spectroscopie d'émission qui est une autre technique de caractérisation optique. Elle sert à mesurer l'intensité lumineuse émise par l'échantillon (vitrocéramique transparente dopée à trivalent erbium), après excitation de celui-ci au niveau $4S_{3/2}$ par un laser polarisé à 540nm (comme indiqué sur la figure qui représente le montage de La spectroscopie d'émission du deuxième chapitre : techniques expérimentales), le montage contient un polariseur pour faire varier l'intensité de la lumière, on choisit l'angle de polariseur $\theta = 0^\circ$ qui représente l'intensité maximale d'excitation).

Le spectre d'émission ainsi obtenu est représenté sur la figure ci-dessous.

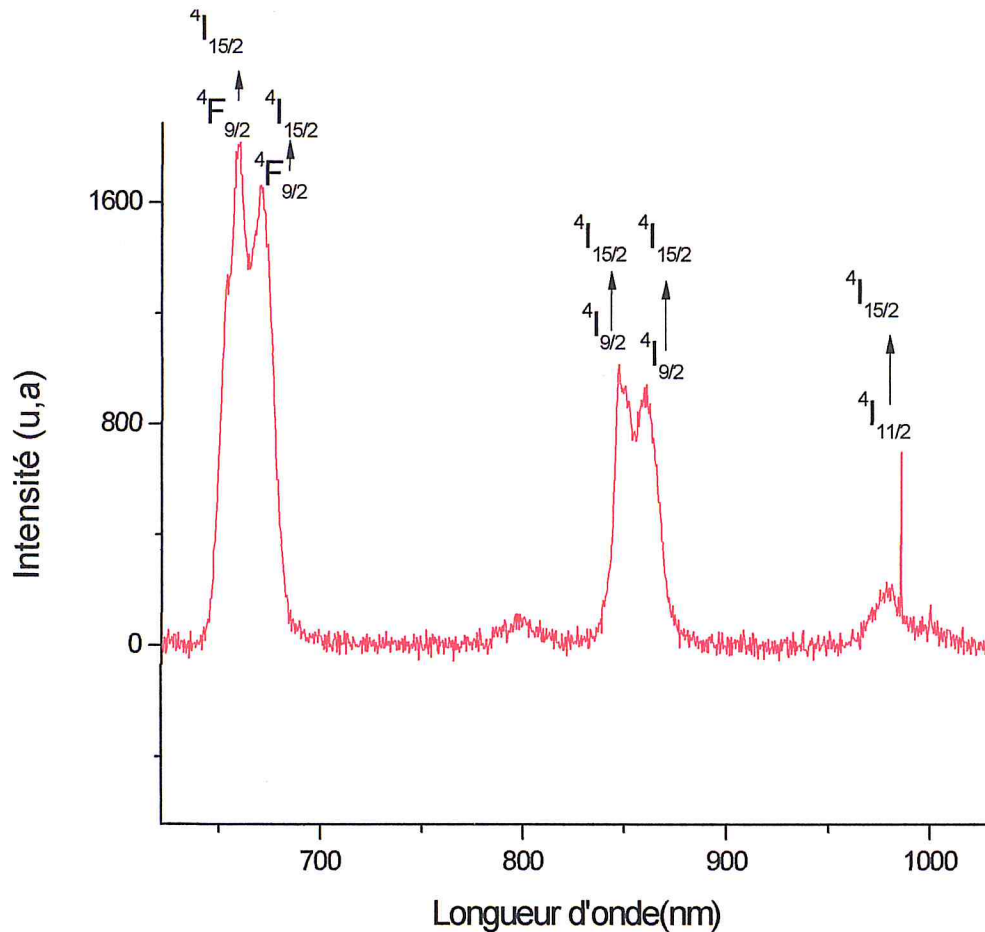


Figure III.9 : Spectre d'émission du verre $72\text{TeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-4\text{Na}_2\text{O}-14\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopé Er 1 %.

Dans cette partie on a étudié l'émission directe (stokes), le spectre obtenu représente trois bandes qui contiennent des pics, le pic le plus intense est centré à 660.49 nm, un autre pic de plus faible intensité est centré à 859.89 nm et enfin un petit pic centré à 979.13 nm. Chaque pic correspondant à une transition électronique d'un niveau haut vers un niveau bas, donc on va calculer les énergies et les écarts puis on va chercher les niveaux d'énergie qui correspondent à ces écarts à partir du niveau fondamental jusqu'aux niveaux excités.

On détermine les valeurs d'énergie en cm^{-1} dans chaque pic :

Tableau III.4 : Les valeurs d'énergie qui correspondent aux longueurs d'ondes du spectre d'émission.

λ (nm)	E (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)
$\lambda_2 = 660.294$	$E_2 = 15144.768$	$\Delta E_2 = 3373.75$
$\lambda_3 = 670.830$	$E_3 = 14904.906$	$\Delta E_3 = 3613.612$
$\lambda_4 = 848.706$	$E_4 = 11782.643$	$\Delta E_4 = 6735.875$
$\lambda_5 = 861.368$	$E_5 = 11609.439$	$\Delta E_5 = 6909.079$
$\lambda_6 = 985.235$	$E_6 = 10149.862$	$\Delta E_6 = 8368.656$

Donc après les calculs des énergies et les écarts on va identifier les niveaux d'énergie qui correspondent aux transitions électroniques de l'élément dopant trivalent erbium dans la matrice étudiée.

La figure (III.10) représente le diagramme d'énergie d'émission de l'ion Er^{+3} dans notre matrice. Ce diagramme montre l'excitation du niveau $^4S_{3/2}$. Ce dernier se désexcite de façon non radiative (relaxation rapide) vers le niveau $^4F_{9/2}$ en raison du faible écart d'énergie entre les deux niveaux. On observe ensuite une forte fluorescence dans le visible de ce niveau $^4F_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$. En plus des émissions radiatives le niveau $^4F_{9/2}$ se désexcite aussi non radiativement vers le niveau $^4I_{9/2}$. Ce dernier niveau va à son tour se désexciter de façon radiative vers le niveau fondamental avec une émission dans le rouge (848-861nm) et non radiative vers l'état $^4I_{11/2}$. Une faible émission de ce niveau vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ a été enregistrée dans le proche infrarouge.

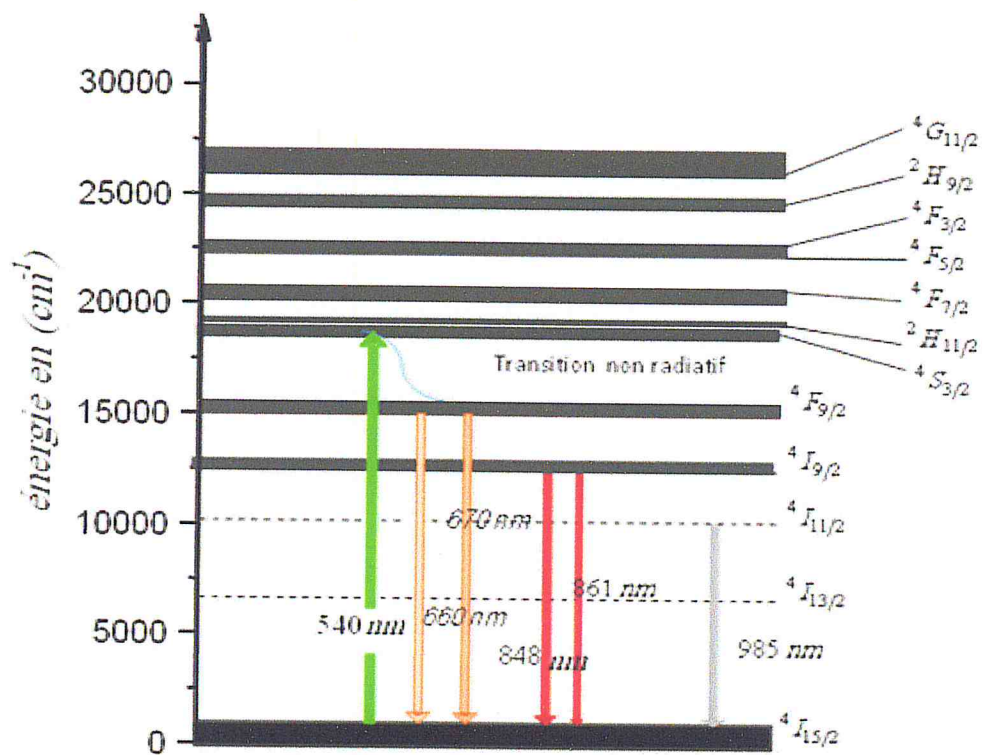


Figure III.10: Diagramme d'énergie d'émission de l'ion Er^{3+} dans la matrice $72TeO_2-10K_2O-4Na_2O-14Nb_2O_5$

III.5. CONCLUSION

D'après l'ensemble des résultats et les discussions qu'on a vu dans ce chapitre, on constate que :

- Le verre nano-structuré à base d'oxyde de tellure qui est étudié a une grande stabilité thermique (il supporte de fortes puissances d'excitations) ce qui est confirmé par les résultats de caractérisation thermique.
- Les résultats de la technique de caractérisation DRX prouve l'aspect vitreux avec l'existence des nanocristaux dans les verres traités étudiés. Dans cette

partie on a confirmé et estimer la taille des nanocristaux dans la vitrocéramique transparente.

- Le dopage par Er^{+3} qui est la nouveauté pour ce matériau déjà étudié pour ses propriétés non linéaires (doubleur de fréquence) montre qu'il supporte de fortes puissances d'excitation. L'émission dans le proche infrarouge vers $1.5\mu\text{m}$ qui est très utilisée dans le domaine des télécommunications optique n'a pas pu malheureusement être étudiée ici par manque d'équipements.

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire a été consacré à l'élaboration et la caractérisation de vitrocéramiques transparentes dopées et non dopées aux ions Er^{3+} .

Elles résultent de la dévitrification par traitements thermiques d'un verre de base composé de (en % molaire) $72TeO_2-10K_2O-4Na_2O-14Nb_2O_5$.

Les vitrocéramiques transparentes présentent par rapport aux monocristaux et verres utilisés à l'échelle industrielle :

- Une plus grande facilité d'élaboration avec des tailles plus importantes que pour les monocristaux.
- De meilleures propriétés thermomécaniques que pour les verres

Ce travail a été effectué au laboratoire d'électronique quantique de la faculté de physique de l'USTHB.

L'objectif de ce travail comportait plusieurs aspects :

- initiation à la recherche.
- Reproduction d'une vitrocéramique fortement étudiée pour ses propriétés optiques non linéaire vraiment exceptionnelles
- Et étude spectroscopique de la vitrocéramique dopée aux ions Er^{3+} pour son utilisation en tant qu'oscillateur ou amplificateur laser.

Dans ce cadre, un verre de base homogène et transparent a été obtenu après optimisation des conditions expérimentales d'élaboration.

L'étude des propriétés physiques de ce verre basées sur la détermination des températures caractéristiques telles que la température de transition vitreuse T_g et la température du début de cristallisation T_x par la technique de calorimétrie différentielle, témoigne à la fois de l'état vitreux du matériau synthétisé et de sa stabilité thermique, cette dernière est évaluée par la valeur entre la température du début de cristallisation et celle de la transition vitreuse (T_x-T_g). Cette étude permet aussi de déterminer les valeurs limites des températures des traitements thermiques à effectué pour élaborer la vitrocéramique.

Les résultats par l'analyse structurale (DRX) réalisés sur les verres à base d'oxyde de tellure traités thermiquement confirment la céramisation des verres par la présence de nanocristaux. La vitrocéramique obtenue est bien transparente à l'œil nu.

Les ions de terre rare Er^{3+} ont ensuite été incorporés dans la composition initiale du verre de base pour élaborer une nouvelle vitrocéramique transparente dopée à l'erbium trivalent.

L'analyse effectuée par la spectroscopie d'absorption UV-Visible-proche IR des ions trivalent d'Erbium dans cette nouvelle vitrocéramique met en évidence la présence des pics d'absorption à des longueurs d'onde bien déterminées, marquant le passage de ces ions de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers les états excités. Ceci nous a permis de tracer le diagramme des niveaux d'énergie des ions trivalents d'erbium dans ce type de matrice.

L'étude menée par la spectroscopie d'émission montre la raie d'émission autour de 670nm, correspondant à la transition du niveau $^4\text{F}_{9/2}$ vers le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ présente la plus grande fluorescence du visible jusqu'au proche infrarouge. Ce dernier est représenté par la raie d'émission qui correspond à la transition de $^4\text{I}_{11/2}$ vers l'état fondamentale $^4\text{I}_{15/2}$.

Une optimisation des conditions expérimentales des traitements thermiques est obligatoire pour pouvoir mener à bien ce travail. Ce dernier ne peut s'achever qu'avec l'acquisition d'une DRX.

REFERENCES

- [1]: Nabila Ghribi. Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire. Materials. Université de Limoges, 2015. French. <NNT : 2015LIMO0003>. <tel-01131811>.
- [2]: Naoki IWAUCHI Optical characteristics of nanocrystallized glass fiber with second order optical nonlinearity. Journal of the ceramic society of Japan 117[2] 143-146, 2009.
- [3]: Euh Duck Jeong et al Second harmonic generation and fabrication of transparent $K_2O-Na_2O-Nb_2O_5-TeO_2$ glass-ceramics Journal of Industrial and Engineering Chemistry 12(5):790 794 · September 2006.
- [4]: E. D. Jeong et al Structure of a Nanocrystalline Phase with Second Harmonic Generation Journal of the Korean Physical Society, Vol. 51, July 2007, pp. S32_S35.
- [5] : Andrée-Anne Trudel Synthèse de verres et vitrocéramiques à base de fluorophosphates dopés par des ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour la luminescence dans le visible Mémoire de Maîtrise en chimie , Maître ès sciences (M.Sc.) 2015 .Université Laval Québec , Canada.
- [6]: J.Zarzycki, "les verres et l'état vitreux", Ed.Masson, 1982.
- [7]: Richet, P , " les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie" Belin ,(2000).
- [8]: J.Bartan, C.Guillemet, le verre science et technologie, EDP science, 2005.
- [9]: <http://amisverriers.e-monsite.com/pages/le-verre/la-composition-du-verre.html>
- [10]: H, Guezzoun, mémoire de magister de l'université Kasdi Merbah-OUARGLA.
- [11]: G.Wang, S.Xu, S.Dai, J.Zhang, Z.Jiang" Thermal Stability and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped Zinc-Tungsten-Tellurite glasses ".373(2004)246-251.
- [12]: G.Wang, J.Zhang, S.Dai, J.Yang, Z.Jiang, phys.Lett.A341(2005)285.

- [13]:** H-L. Le Chatelier, comptes Rendus de l'Academie des sciences, 104 (1887)1443.
- [14]:** P.Nandi, G. Jose. IEEE J. Quantum Electron 42(2006)1115.
- [15]:** J.H. Choi, A. Margaryan, F. G. Shi, J. Alloys Compd. 396(2005)79
- [16]:** M.R. Sahar, K. Sulhadi and M.S Rohani, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 1179.
- [17]:** M. Saad and M. Poulain, Mat. Sci. Forum, 11(1987)19.
- [18]:** A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga journal of the American-ceramic Society, 81, 1998.
- [19]:** A.K. Varshneya, Fundamentals Of Inorganic Glasses, Academic; Press, London (1994).
- [20]:** Yannick Ledemi, Verres et vitrocéramiques à base de chalco-halogénures dopés par des ions se terres rares pour la luminescence dans le visible.
- [21]:** R.A.H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Hand-book-physical properties and data, CRC press, Boca Raton (2001).
- [22]:** K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato and K. Matusita, optical properties of transparent glass-ceramic in K₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses. Journal Of Non-Crystalline Solids 189(1996)16.
- [23]:** H. G. Kim, T. Kamatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka and K. Hirao, Transparent tellurite-based glass-ceramic with second harmonic generation. Journal of Non-Crystalline Solids 208(1996)303.
- [24]:** B. G. Wybourn. "Spectroscopic Properties of Rare Earths". Series in materials science . Interscience Publication, New York, 1965.
- [25]:** 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.
- [26]:** B. Cagnac, L. Tchang-Brillet and J. C. Pebay-Peyroula, "Physique atomique tome 2", collection science Sup, édition Dunod, (2) 2007.
- [27]:** B. R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- [28]:** G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- [29]:** A. Narazaki, K. Hirao and N. Soga, J. Appl. Phys. 85, 2046 (1999).

- [30]:** G. Vijaya, K. Tarayana Tao and A. K. Bhatnagar, Solid State Commun. 119, 39 (2001).
- [31]:** P. Schmidt and H. Opperman. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie , 623: 174, 1997.
- [32]:** R.W. Boyd, Nonlinear optics, Academic press, 1992.
- [33]:** E. D. Jeong et al "Structure of a Nanocrystalline Phase with Second Harmonic Generation" Journal of the Korean Physical Society, Vol. 51, July 2007, pp. S32~S35
- [34]:** Carine LASBRUGNAS Matériaux doubleurs de fréquence : verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure – élaboration et caractérisation. P26, DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES 2004,
- [35]:** Géraldine DANTELLE, Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm , Doctorat de l' université Paris6, 2006.
- [36]:** <http://matériaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html>
- [37]:** Nabila GHRIBI, Synthèse, caractérisation structurale et mécanique de nouveaux matériaux Tellurites pour des applications en optique non linéaire. Matériels. Université de Limoges, 2015. page80
- [38]:** DALIZAR LENDA BENJEMAA, Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire : Synthèses et études structurales et vibrationnelles de quelque phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O-Ag}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O-CeO}_2$, Université DE Limoges, France et Sfax, 2010. P61-62
- [39] :** Andrée- Annes Trudel, Synthèse de verres et vitrocéramiques à base de fluorophosphates dopés par des ions : Yb^{+3} , Er^{+3} , et Tm^{+3} pour la luminescence dans le visible, Québec, Canada, 2015.
- [40]:** P. Boolchand and M. F. Thorpe, Phys. Rev., 50 (1994) 103.
- [41]:** R. Rajeswari, S. Surendra Babu, C. K. Jayasankar, Spectrochimica Acta, 77 (2010) 135.
- [42]:** M.R. Sahar, K. Sulhadi and M.S. Rohani, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 1179.

[43]: E. D. Jeong et al “Structure of a Nanocrystalline Phase with Second Harmonic Generation” Journal of the Korean Physical Society, Vol. 51, July 2007, pp. S32_S35

[44]: W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak and R.S. Rana, J. Chem. Phys., 90, (1989),3443-3457.