

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin  
d'études Master



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présenté par :*

*Hachachenia Ikram*

---

**Synthèse et caractérisation des verres dopés aux ions  
de terres rares**

---

**Sous la direction de : Dr. Fartas Réda.**

**Juin2023**

## **Dédicace**

*Au nom de Dieu tout-puissant, Je dédie ce modeste travail à...*

*Mes chères parents (ma mère **Moufida** et mon père **Rabie**) qui m'ont soutenu tout au long de mes études, qu'Allah les protège et leurs procure du bonheur pour toute la vie*

*Mon seul frère et le deuxième père pour moi Lotfi*

*Mes sœurs (**Boutaina** et **Takwa**)*

*Mon fiancé **Fateh***

*Qui ont toujours à mes côtés pour me soutenir et m'aider dans tous les moments difficiles, que Dieu les protège*

*Mes amis : Amina, Roukia, Nbila, khadija, Sara*

*et ma chère Imène.*

*Mes collègues : toute les gens qui m'ont aidé, même avec une petite bonne parole.*

## **Remerciements**

*Je remercie en premier lieu ALLAH qui m'a donné la force, la volonté et la santé pour faire ce travail. En premier lieu, j'exprime mes remerciements les plus profonds envers Mon encadreur Monsieur **Fartas Reda** docteur à l'Université de Guelma, pour son soutien et son aide tout au long de ce travail.*

*Il a fait preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance.*

*Je remercie également les membres du Jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie aussi vivement Prof : Mme Ellagoune pour tous ses précieux conseils et ses encouragements*

*J'adresse mes remerciements à ma famille pour son soutien constant et ses encouragements.*

*Je remercie tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.*

## ملخص

يتمحور العمل الذي سوف نعرضه في هذه المذكرة في دراسة الخصائص الطيفية لزجاج مؤكسد بالفلور والمطعم بالأيونات الترابية النادرة  $Er^{3+}$  للنظام  $SiO_2 PbF_2 PbO$ . حيث قمنا بتحليل ودراسة الخصائص الطيفية لهذه العينة باستخدام نظرية جيد وأوفلت (judd-ofelt) ( الشبه التجريبية و التي مكنتمنا من حساب معاملات جيد وأوفلت (j-o) ( $\Omega t=2, 4, 6$ ) حيث أن هذه المعاملات تكون أصغر مقارنة بالزجاجات الأخرى وهذا يدل على صلابة أقل للوسط وتساهم أقل للرابطة Er-O وعدم تناسق حول موقع Er. كما سمحت لنا هذه المعاملات بالحصول على احتمالات التحولات الإشعاعية بين مستويات الطاقة المثارة للطبقة الالكترونية  $4f^N$  ونسب التفرع للتحولات المختلفة و كذا الأعمار الإشعاعية للمستويات الرئيسية الانبعاث على وجه الخصوص للانتقال من المستوى الثابت  $^4I_{13/2}$  إلى المستوى الأساسي  $^4I_{15/2}$  للأيون  $Er^{3+}$  مقارنة مع الزجاجات الأخرى المطعمة بالزجاجات الأخرى المطعمة ب  $Er^{3+}$ .

كما تطرقنا أيضا إلى الخصائص البنيوية عن طريق الدراسة التحليلية بالأشعة السينية (DRX) و أكدنا على التركيب غير المتبلور للزجاج المصنع.

تشير النتيجة التي تم الحصول عليها إلى فائدة استعمال هذا الزجاج لتطبيقات الليزر و البصرية عند طول الموجة 543 nm و 1512 nm .

## الكلمات المفتاحية

الزجاج ، الزجاج المؤكسد بالفليور، DRX، الأيونات الترابية النادرة،  $Er^{3+}$

## Résumé :

Le présent travail est consacré à la Synthèse et l'étude des propriétés spectroscopiques du verre oxyfluoré dopé aux ions ( $\text{Er}^{3+}$ ) du système  $\text{SiO}_2\text{PbF}_2\text{PbO}$ , où nous avons analysé et étudié les propriétés spectroscopiques de cet échantillon à l'aide de la théorie semi-empirique de Judd-Ofelt (J-O). Nous avons calculé les paramètres de Judd-Ofelt ( $\Omega_t = 2, 4, 6$ ), ces paramètres sont plus petits que d'autres verres comparés ce qui indique une rigidité plus faible du milieu, une covalence plus faible de la liaison Er-O et une asymétrie autour du site  $\text{Er}^{3+}$ . Les paramètres de Judd-Ofelt nous ont permis d'obtenir les probabilités de transitions radiatives entre les différents niveaux d'énergie excités de la couche électronique  $4f^N$ , les rapports de branchement des différentes transitions, ainsi que les durées de vie radiatives des principaux niveaux d'émission, notamment pour la transition à partir de niveau métastable  $^4\text{I}_{13/2}$  au profit de niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  par rapport aux autres verres dopés  $\text{Er}^{3+}$ .

Dans cette étude nous avons également abordé les propriétés structurales à travers l'étude analytique aux rayons X (DRX) et mis l'accent sur la structure amorphe du verre fabriqué. Le résultat obtenu suggère l'utilité du verre pour les applications laser et les amplificateurs optiques à une longueur d'onde de 1512 nm et 543 nm.

### Mots clés

Verre, DRX, Judd-Ofelt, oxyfluoré, ions terres rares,  $\text{Er}^{3+}$

## Absract

The present work is devoted to the synthesis and study of spectroscopic properties of oxyfluoride glass doped with  $\text{Er}^{3+}$  of the system  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-PbO}$ , where we analyzed and studied the spectroscopic properties of this sample using the semi-empirical Judd-Ofelt theory (J-O). We calculated the Judd-Ofelt parameters ( $\Omega_{\lambda=2, 4, 6}$ ) these parameters are smaller than other glasses compared which indicates a lower stiffness of the medium, a lower covalence of the Er-O bond, and asymmetry around the  $\text{Er}^{3+}$  site. The Judd-Ofelt parameters allowed us to obtain the probabilities of radiative transitions between different excited energy levels of the  $4f^N$  electronic shell, the branching ratios of different transitions, as well as the radiative lifetimes of the main emission levels, in particular for the transition from the metastable level  $^4\text{I}_{13/2}$  to the fundamental level  $^4\text{I}_{15/2}$  of the  $\text{Er}^{3+}$  ion, compared to other glasses doped with  $\text{Er}^{3+}$ .

In this study, we also approached the structural properties through the X-ray analytical study (XRD) and emphasized the amorphous structure of the manufactured glass. The obtained results suggest the usefulness of glass for laser applications and optical amplifiers, at 1512 nm and 543 nm wavelength.

### Key words

Glass, XRD, Judd-Ofelt, oxyfluoride, rare earth ions,  $\text{Er}^{3+}$ .

## Sommaire

Dédicace	
Remerciements	
Résumé.....	I
Sommaire.....	IV
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux .....	IV
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rare

I.1. Généralité sur les terres rares .....	5
I.2. Configuration électronique des terres rares .....	6
I.3. Notations spectroscopiques.....	7
I. 4. Les niveaux d'énergie des ions libres de terre rares .....	9
I. 5. L'effet de champ de la matrice haute .....	12
I. 6. Termes Spectroscopiques et multiplets de l'ion $Er^{3+}$ .....	13
I.7. Règles de sélections .....	19
I.8. Choix de l'ion Erbium( $Er^{3+}$ ) .....	20
I. 9. Interaction du rayonnement avec les ions de terre rares .....	22
I. 9.1. Absorption.....	22
I.9.2. Emission.....	23
Référence .....	24

## Chapitre II : Généralité sur les verres et techniques de caractérisations

II.1. Introduction .....	27
II.2. Elaboration de verre .....	28
II.3. Les différentes familles de verres .....	30
II.4.Quelques propriétés du verre .....	30
II.4.1.Propriétés optiques .....	30

II.4.1.1. Indice de réfraction d'un verre composé .....	32
II.4.1.2. Transmission de la lumière .....	32
II.4.1.3. Indice de réfraction et dispersion.....	32
II.4.2. propriétés électriques .....	33
II.4.3. propriétés mécaniques .....	33
II.4.3.1. Flexibilité.....	33
II.4.3.2. Durabilité .....	33
II.4.3.3. Dureté .....	33
II.4.4. Propriétés thermiques .....	33
II.4.4.1. Dilatations thermiques .....	33
II.4.4.2. Conductivité thermique .....	34
II.4.4.3. Viscosité .....	34
II.5. Structure de verre fluorines .....	34
II.6. Caractéristiques physico-chimiques du composé (Si <sub>2</sub> O-PbO-PbF <sub>2</sub> .....	35
II.7. Technique et caractérisation .....	36
II.7.1. caractérisation par diffractogrammes de rayon X.....	36
II.7.2. Spectrophotomètre.....	37
Références .....	39

### **Chapitre III : Synthèse, caractérisation et spectroscopie d'absorption**

III.1. Synthèse du verre .....	41
III.2. Caractérisation structurale et spectroscopie d'absorption de la matrice verre SPF dopée aux ions luminescent Er <sup>3+</sup> .....	42
III.2.1. Mesure de la densité.....	42
III.2.2. Caractérisation structurale.....	43

III.2.3 : Spectroscopie d'absorption .....	44
III.2.4 : Analyse de Judd-Ofelt .....	47
a) Approche théorique de Judd-Ofelt .....	47
b) Forces de transition dipolaires électriques calculées .....	47
c) Forces de transition dipolaires magnétiques calculées.....	47
d) Forces de transition dipolaires mesurées .....	48
e) Qualité d'ajuste .....	50
f) Probabilité d'émission spontanée .....	51
g) Rapport de branchement et durée de vie radiative d'un niveau émet .....	51
Conclusion.....	56
Référence .....	55

## Liste des figures

## Chapitre I

	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Tableau périodique des éléments	5
<b>Figure I.2</b>	Schéma des niveaux d'énergie des ions libres Erbium extrait de diagramme de Dieck.	12
<b>Figure I.3</b>	Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet des différentes interactions	13
<b>Figure I.4</b>	Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion de terre rare $Er^3$	19
<b>Figure I.5</b>	Bloc d'erbium	21
<b>Figure I.6</b>	Absorption d'un photon	22
<b>Figure I.7</b>	Emission spontanée d'un photon	23
<b>Figure I.8</b>	Emission stimulée d'un photon	23

## Chapitre II

	Titre	page
<b>Figure II.1</b>	Le phénomène de transition vitreuse	29
<b>Figure II.2</b>	Principe de mesure de diffraction des rayons X	37
<b>Figure II.3</b>	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	38

## Chapitre III

	Titre	page
<b>Figure III.1</b>	Etapas de synthèse d'un verre	41
<b>Figure III.2</b>	Photographie d'un dispositif utilisé pour mesurer la concentration du dopant	43
<b>Figure III.3</b>	Diffractogramme des rayons-X du verre dopé en Erbium 0.5 % molaire en SPF	44

<b>Figure III.4</b>	Photographie du spectrophotomètre SHIMADZU UV-300 PLUS avec son Système de pilotage	45
<b>Figure III.5</b>	a- Spectre d'absorption à température ambiante du verre SPF: Er <sup>3+</sup> dans le domaine visible.	46
	b- Spectre d'absorption à température ambiante du verre SPF : Er <sup>3+</sup>	46
<b>Figure III.6</b>	Comparaison entre les forces de transitions mesurées et calculées des multiplets de l'ion Er <sup>3+</sup> dopant la matrice vitreuse SPF	50

### Liste des tableaux

## Chapitre I

	Titre	Page
<b>Tableau I.1</b>	Configuration électronique des ions lanthanides	6
<b>Tableau I.2</b>	Valeurs des nombres quantiques <b>L</b> extrait de la référence	7
<b>Tableau I.3</b>	Détermination du niveau énergétique fondamental d'ion Er <sup>3+</sup>	9
<b>Tableau I.4</b>	Détermination de la multiplicité d'ion Er <sup>3+</sup>	14
<b>Tableau I.5</b>	Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration 4f <sup>11</sup> de l'ion Er <sup>3+</sup> (dégénérescence doublets ).	15
<b>Tableau I.6</b>	Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration 4f <sup>11</sup> de l'ion Er <sup>3+</sup> (dégénérescence Quartets ).	16

## Chapitre II

	Titre	Page
<b>Tableau II.1</b>	Caractéristique de la matrice étudiées	35

## Chapitre III

	Titre	Page
<b>Tableau III.1</b>	Masse molaire des produits au départ	42
<b>Tableau III.2</b>	Longueurs d'onde moyennes $\bar{\lambda}$ et sections efficaces intégrées $\sigma_{int}$ des six bandes d'absorption nettes sur le spectre de l'ion Er <sup>3+</sup> dopant la matrice vitreuse SPF.	48
<b>Tableau III.3</b>	Forces de transitions dipolaires électriques (DE) mesurées et calculées pour cinq transitions d'absorption des ions Er <sup>3+</sup>	49

<b>Tableau III.4</b>	Paramètres de Judd-Ofelt de la matrice verre SPF : Er <sup>3+</sup> comparés à ceux d'autres matrices vitreuses oxyfluorées	51
<b>Tableau III.5</b>	Probabilités de transition (dipolaires électriques DE, et dipolaires magnétiques DM), rapports de branchement et durées de vie radiatives des différentes transitions des ions Er <sup>3+</sup> dopant la matrice vitreuse SPF	52

## Liste des symboles

L : Moment cinétique orbital total.

S : Spin total.

J : Moment cinétique total.

$^{2s+1}L_j$ : Terme spectroscopique.

N : Nombre d'électron de la configuration  $4f^N$ .

$4f^N$  : Configuration fondamentale.

$\Psi$  : la fonction d'onde .

E : l'énergie.

e : Charge de l'électron

m : Masse de l'électron.

c : La vitesse de la lumière.

DRX : Diffractométrie de rayons X.

Z : Le nombre atomique de l'atome ou l'ion

h : Constante de Planck ( $\hbar = h/2\pi$ )

$Y_{\varphi\theta}$  : Harmonique sphérique

H : l'hamiltonien d'interaction,

H<sub>cc</sub> : Hamiltonien du champ central.

H<sub>ee</sub> : Hamiltonien de l'interaction électrostatique.

H<sub>so</sub> : Hamiltonien de l'interaction spin-orbite.

l<sub>i</sub> : Moment cinétique orbital de l'électron i.

s<sub>i</sub> : Spin de l'électron i.

r<sub>i</sub> : Distance entre le noyau et le i<sup>ème</sup> électron.

r<sub>ij</sub> : Distance entre les deux électrons i et j.

m : Masse de l'électron.

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse.

T<sub>c</sub> : Température de cristallisation

T<sub>f</sub> : Température de fusion

n<sub>i</sub> : Indice de réfraction.

$\eta$  : Viscosité.

$\alpha_{\Delta T}$  : Coefficient linéaire de dilatation thermique.

UV : Ultraviolet.

VIS : Visible.

IR : Infrarouge.

DO : densité optique.

$I_0(\lambda)$  : L'intensité lumineuse incidente pour une radiation monochromatique donnée.

$I(\lambda)$  : L'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon d'épaisseur L.

$\alpha(\lambda)$  : le coefficient d'absorption pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée.

n : Indice de réfraction.

$a_M$  : Constante de réfraction de l'espèce M.

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

V : volume occupé par les atomes d'oxygène.

$\lambda$  : Longueur d'onde

$C^k$  : Opérateur tensoriel

$\tau_{R,J}$  : Duré de vie radiative

b : rapport de branchement

$p(\nu)$  : Densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident

$\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$  : Section efficace d'absorption

$B_q^k$  : Coefficient du champ cristallin

$\beta_{JJ'}$  : rapport de branchement

n : Ordre de réflexion.

$\theta$  : Demi-angle de déviation.

$k_b$  : constante de Boltzmann

$\xi$  : Constante du couplage spin orbite s est l'indice de réfraction.

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Depuis longtemps, les verres sont considérés comme l'un des matériaux les plus anciens fabriqués par l'homme, mais dans ces dernières années, ils ont connu un développement important et continu grâce à sa propre structure qui a attiré l'attention des scientifiques pour ses propriétés structurales et physiques qui peuvent être contrôlées.

Les verres deviennent actifs, lorsqu'ils sont dopés par de faibles quantités d'ions luminescents telles que les terres-rares. Parmi ces ions, l'Erbium est connu pour ses propriétés uniques en matière d'émission de lumière, ce qui en fait un élément clé dans la photoluminescence. Lorsqu'il est excité par une source lumineuse appropriée, l'ion Erbium  $Er^{3+}$  peut produire une émission de lumière intense et bien définie, offrant ainsi des possibilités prometteuses dans des domaines ; tels que l'optoélectronique, télécommunication, lasers médicaux et industriels, systèmes complexes, les transports et l'éclairage. Ce travail est focalisé sur le dopage des verres ternaires du système  $SiO_2-PbO-PbF_2$  aux ions de terres rares  $Er^{3+}$ . L'étude spectroscopique de ces verres fournit des informations sur des différents paramètres optiques (probabilité de transition, durée de vie radiative, section efficace d'absorption, section efficace d'émission...) qui sont importants dans la réalisation de ces matrices actifs. Parmi ces verres actifs on s'intéresse à l'étude des verres oxyfluorés qu'ils ont un large domaine de transparence, basses énergies de phonons ainsi qu'une grande solubilité d'ions de terres rares. Ce mémoire est organisé en trois chapitres, le premier chapitre à pour effectuer une étude générale sur les terres rares, la configuration électronique, les niveaux d'énergies les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétiques et les divers paramètres spectroscopiques de ces ions. Dans le second chapitre est consacré à l'étude bibliographique des verres en rappelant les définitions, les classifications ainsi que les méthodes d'élaborations et les multiples propriétés.

## **Introduction général**

---

Enfin, le chapitre 3 rassemble le processus de synthèse et les techniques de caractérisations des verres élaborés, ainsi que les résultats obtenus.

**Chapitre I**  
**Spectroscopie des ions de terres rares**

# Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

## I. 1 .Généralité sur les terres rares

Les ions de terres rares jouent un rôle crucial dans la technologie optique moderne. Leur importance a été reconnue depuis longtemps, et contrairement à ce que leur nom pourrait laisser penser, ils ont été découverts sous forme d'oxydes par Gadolin en 1794 [1]. Ils sont plus abondants sur la croûte terrestre que l'or et l'argent. Ces éléments revêtent une grande importance en raison de leurs propriétés physiques et chimiques qui sont étroitement liées à la structure de leurs couches électroniques, lesquelles peuvent être entièrement ou partiellement remplies en fonction de l'ion de terres rares considéré.

Il est bien connu que les ions de terres rares présentent des propriétés catalytiques lorsqu'ils sont mélangés à un matériau cristallin. C'est pourquoi ; on les retrouve dans divers domaines tels que l'astronomie, l'électronique et la médecine. Leur capacité à émettre des radiations catalytiques est particulièrement remarquable, ce qui les rend essentiels dans ces domaines.

Les terres rares appartiennent à la famille des lanthanides, qui s'étend du lanthane ( $Z=57$ ) au lutécium ( $Z=71$ ), en incluant également le scandium et l'yttrium. La figure I.1 localise la famille des lanthanides dans le tableau périodique. Les ions des terres rares se trouvent le plus souvent sous forme de composés chimiques tels que les oxydes, les fluorures, les chlorures.

Figure I.1. Tableau périodique des éléments [2]

Eléments terres rares

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Lanthanides

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac																

## I. 2. Configuration électronique des terres rares

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

La structure électronique des éléments lanthanides est généralement représentée par la configuration suivante :  $[\text{Xe}] 4f^N 5d^1 6s^2$ . Cela signifie que les électrons sont répartis dans les orbitales de manière spécifique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ .

Lorsqu'on parcourt la série des lanthanides, on observe un remplissage progressif de la couche 4f, où N prend toutes les valeurs de 0 (pour le lanthane) jusqu'à 14 (pour le lutécium). En état ionique, les atomes des lanthanides perdent les électrons des couches 5d et 6s pour former les ions lanthanides trivalents ( $\text{TR}^{3+}$ ) ayant la structure électronique  $[\text{Xe}] 4f^N$ . Ainsi, les éléments lanthanides se caractérisent par une couche 4f interne partiellement remplie, où les électrons de la couche 4f jouent un rôle crucial dans les propriétés optiques et magnétiques des terres rares. Les transitions optiques se produisent principalement entre les niveaux d'énergie de la configuration 4f (Tableau I.1)

**Tableau I.1.** Configuration électronique des ions de terre rares [3].

Numéro atomique	Ion de terre rare	Configuration électronique	Nombre d'électron dans la couche	Multiplet fondamental
57	$\text{La}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^0$	0	$^1\text{S}_0$
58	$\text{Ce}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^1$	1	$^2\text{F}_{5/2}$
59	$\text{Pr}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^2$	2	$^3\text{H}_4$
60	$\text{Nd}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^3$	3	$^4\text{I}_{9/2}$
61	$\text{Pm}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^4$	4	$^5\text{I}_4$
62	$\text{Sm}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^5$	5	$^6\text{H}_{5/2}$
63	$\text{Eu}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^6$	6	$^7\text{F}_0$
64	$\text{Gd}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^7$	7	$^8\text{S}_{7/2}$
65	$\text{Tb}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^8$	8	$^7\text{F}_6$
66	$\text{Dy}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^9$	9	$^6\text{H}_{15/2}$
67	$\text{Ho}^{3+}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	10	$^5\text{I}_8$

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

68	Er <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	11	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
69	Tm <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	12	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
70	Yb <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	13	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
71	Lu <sup>3+</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	14	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Les fonctions d'onde des électrons 4f sont en moyenne localisées à une distance plus proche du noyau que celles associées aux électrons 5s et 5p. En conséquence, lorsqu'un ion de terre rare est introduit dans un solide ionique, il est moins influencé par les ions environnants en raison de propriété d'écrantage. Cependant, lorsqu'un électron de la couche 4f est excité vers la couche 6d, la configuration devient plus externe et n'est plus suffisamment écrantée par d'autres couches. Cela entraîne une forte interaction de cet électron avec le champ cristallin, car la couche qui se superpose avec les fonctions d'onde des ions ligands est significative.

### I. 3. Notation spectroscopique

En connaissant la configuration électronique de chaque électron de l'ion terre rare, on peut déterminer les niveaux d'énergie correspondants, en indiquant à quelle couche et sous-couche chaque électron appartient. Les positions des niveaux d'énergie peuvent être déterminées expérimentalement par des mesures d'absorption et d'émission, ou par le biais de calculs.

Les différents niveaux énergétiques sont caractérisés par des termes spectroscopiques notés <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>, auront un spin S (S = ∑<sub>i</sub>S<sub>i</sub>), un moment angulaire total J (J = L + S) et un moment angulaire orbital L (L = ∑<sub>i</sub>l<sub>i</sub>) représenté par les lettres S, P, D, F, G, H, ... correspondent à L=0, 1, 2, 3... respectivement. Le tableau (III.2) suivant indique l'état électronique selon la valeur de L.

**Tableau I. 2.** Valeurs des nombres quantiques **L** extrait de la référence [4].

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	...
état	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q	R	T	U	...

La sous-couche électronique 4f de l'ion Erbium (Er) contient 11 électrons optiquement actifs. La couche 4f est complètement remplie avec 14 électrons. Dans le cas de l'ion Er<sup>3+</sup>, il possède 11 électrons, soit 3 électrons de moins que la configuration complète. En appliquant la règle de

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

---

Hund, on peut déterminer le terme spectroscopique fondamental (notation  $^{2S+1}L_J$ ) correspondant à la configuration  $4f^{11}$ .

- Première règle de Hund (détermination du nombre quantique S) : L'état fondamental énergétique est celui qui minimise la répulsion coulombienne entre les électrons, ce qui signifie que la valeur de S doit être maximale pour atteindre cet état.
- Deuxième règle de Hund (détermination du nombre quantique L) : Dans le cas où plusieurs états (L, S) ont la même valeur maximale de spin, l'état fondamental correspond à celui pour lequel la valeur de L est maximale.
- Troisième règle de Hund (détermination du nombre quantique J) :  
Lorsque la couche électronique est partiellement remplie, l'état fondamental est déterminé par la valeur absolue de la différence entre le nombre quantique de moment angulaire orbital L et le nombre quantique de spin S ( $J = |L - S|$ ).

Lorsque la couche électronique est plus que partiellement remplie, l'état fondamental correspond à la somme du nombre quantique de moment angulaire orbital L et du nombre quantique de spin ( $J = L + S$ ).

Pour la couche est à moitié pleine, le niveau fondamental conduit à  $L = 0$ , donc  $J = S$ .

Appliquons ces trois règles dans le cas des ions  $Er^{3+}$  :

Le nombre des électrons dans la couche 4f est 11 ce qui conduit à avoir un Spin maximal qui vaut :  $S = (1/2) + (1/2) + (1/2) = 3/2$ , ce qui donne  $2S + 1 = 4$

Il faut aussi que le nombre quantique L soit maximal :

$$L = (-3) \times 2 + (-2) \times 2 + (-1) \times 2 + 0 \times 2 + 1 \times 1 + 2 \times 1 + 3 \times 1 = 6$$

D'après le tableau III.2, la lettre associée à la valeur est I.

Le nombre quantique J : étant donné que le nombre d'électron appartenant à la couche 4f est 11, alors la couche est presque pleine et le nombre J doit être :  $J = L + S = 6 + 3/2 = 15/2$ , donc le multiplet fondamental de l'ion  $Er^{3+}$  soit :  $^4I_{15/2}$ .

**Tableau I.3.** Détermination du niveau énergétique fondamental d'ion  $Er^{3+}$

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

n	4															
$l$	0	1				2				3						
	S	P				D				F						
$ml$	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
$ms$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$											
$\sum  m_s  = 5/2$	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	+1/2	+1/2	+1/2
$\sum m_l = 5$	$2^*0$	$2^*(-1)$	$2^*(0)$	$2^*(1)$	$2^*(-2)$	$2^*(-1)$	$2^*(0)$	$2^*(1)$	$2^*(2)$	$2^*(-3)$	$2^*(-2)$	$2^*(-1)$	$2^*(0)$	$1^*(+1)$	$1^*(+2)$	$1^*(+3)$
L	-6,00	-4,00	-2,00	0,00	1,00	2,00	3,00				-6,00	Correspondant au Lettre I				
$2S+1$	$2^*3/2 + 1 = 4$															
$J = L+S$	$6 + 3/2 = 15/2$															

### I. 4. Les niveaux d'énergie des ions libres de terre rares

Une grande partie de ce travail a été effectuée par Diek [5] et ses collaborateurs qui ont fait un résumé dans un livre en 1968. Le diagramme de niveau d'énergie des ions de lanthanide trivalent présenté dans ce livre est appelé « diagramme de Diek », ce dernier permet une identification rapide des niveaux d'énergie dans les niveaux hôtes et a été utilisé dans la conception de matériaux appropriés pour scintillations, les phosphores, ou les lasers [6]. Chaque ion de terre rare est caractérisé par son diagramme d'énergie.

Afin d'identifier les niveaux d'énergie, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger.

Première approximation, les niveaux d'énergie des ions lanthanides sont considérés comme indépendants de la matrice hôte ainsi décrit l'hamiltonien de l'ion libre.

Etant donné que l'électron est une particule chargée ayant un moment cinétique de Spin et un moment orbital et se déplaçant dans un champ électrique central.

Les interactions prédominantes sont l'interaction coulombienne et le couplage Spin-orbite. Les interactions entre les électrons ou entre les électrons et le noyau sont très faibles dans notre cas, on ne peut pas en tenir compte.

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer la position des niveaux d'énergie en appliquant l'opérateur Hamiltonien à la fonction d'onde de la façon suivante :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où

$\Psi$  : la fonction d'onde associée de l'ion  $Er^{3+}$ .

E : l'énergie du niveau de l'Erbium.

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

---

H : l'hamiltonien d'interaction.

L'expression peut s'écrire :

$$H_{\text{ion libre}} = H_{\text{ion centre}} + H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbit}} \quad (\text{I.2})$$

L'Hamiltonien  $H_{\text{champ central}}$  est composé de deux opérateurs : le premier pour l'énergie cinétique et le second est relatif à l'énergie potentielle  $U(r_i)$  de chaque électron de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Cette approximation est dite approximation du champ central.

Chaque électron subit l'action résultante du noyau, d'une part, et le reste des électrons de l'ion de la terre rare en question. A l'aide de la méthode du champ auto-cohérent de Hartree-Fock, on peut avoir ce potentiel.

L'hamiltonien  $H_{\text{champ central}}$  s'écrit de la manière suivante :

$$H_{\text{champ central}} = P_{\text{abs}}^{\text{Seul}} = \frac{\Pi\omega^2\delta h\nu p}{2\sigma_{ES}\eta_P} \times \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \quad (\text{I.3})$$

L'hamiltonien  $H_{\text{correctif}}$  peut s'écrire comme suit :

$$H_{\text{correctif}} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{I.4})$$

Où  $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$  est l'énergie d'attraction coulombienne entre le noyau et le  $i^{\text{ème}}$  électron.

D'autre part le terme  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  représente l'opérateur répulsion coulombienne entre le  $i^{\text{ème}}$  et le  $j^{\text{ème}}$  de l'ion de terre rare.

$r_{ij}$  étant la distance entre ces deux électrons.

$H_{\text{spin-orbite}}$  étant l'hamiltonien dû au couplage entre le moment cinétique de spin et celui de l'orbitale d'électrons de la couche  $4f^N$  :

$$H_{\text{SO}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot s_i \quad (\text{I.5})$$

Où  $\xi(r_i)$  vaut  $\frac{1}{2} \frac{\hbar}{m_e^2 c^2 r_i} \left( \frac{dU(r_i)}{dr_i} \right)$  qui représente la constante du couplage spin-orbite,  $l_i \cdot s_i$  sont respectivement le moment cinétique orbital  $l$  et le moment cinétique de spin de l'électron  $i$  ( $i=1$  à  $11$ ) de la couche  $4f$ .

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

---

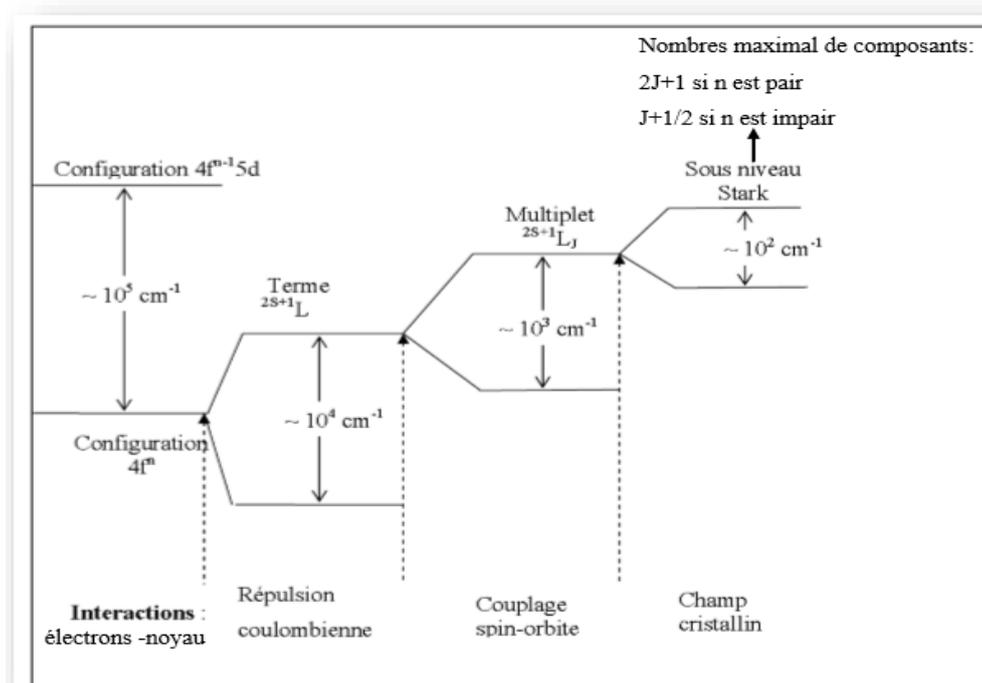
D'après l'expression (I.2), on distingue trois cas possible selon les valeurs relatives des  $H_{\text{correctif}}$  et  $H_{\text{spin-orbite}}$ . Dans le cas des ions de terres rares, on s'intéresse à traiter le cas où la relation entre eux est la suivante :  $H_{\text{correctif}} \approx H_{\text{spin-orbite}}$  ce cas nécessite de traiter simultanément le couplage intermédiaire de l'hamiltonien  $H_{\text{correctif}}$  et de l'hamiltonien  $H_{\text{spin-orbite}}$ .

L'écart énergétique entre les termes à cause de l'effet de l'hamiltonien correctif  $H_{\text{correctif}}$  étant tout de même plus grand que l'écart énergétique dû à l'effet du couplage spin-orbite. Les fonctions d'ondes correspondant aux niveaux d'énergie de l'ion de terre rare s'obtiennent en combinaisons linéaires des états de Russel-Saunders [7].

$$|4f^N \alpha SLJ \rangle = \sum_{\alpha' L' S'} C(\alpha' L' S') |4f^N \alpha' L' S' \rangle \quad (\text{I.6})$$

On obtient les coefficients  $C(\alpha' L' S')$  en diagonalisant la matrice  $H_{\text{correctif}} + H_{\text{spin-orbite}}$  et par l'ajustement des niveaux d'énergie calculés et mesurés, c'est-à-dire, on doit insérer les ions de terre rare dans une matrice hôte. Pour déterminer les niveaux d'énergie, on garde la nomenclature  $^{2S+1}L_J$  de l'approche de Russel-Saunders associée au niveau  $4f^N \alpha' L' S'$  correspondant au  $C(\alpha' L' S')$  le plus grand de la décomposition linéaire (eq (I.6)).





**Figure I.3.** Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet des différentes Interactions [10].

## I. 6. Termes Spectroscopiques et multiplets de l'ion $\text{Er}^{3+}$

Le terme spectroscopique noté  $2S+1L$  représente un ensemble de valeurs de  $M_s$  qui varient de  $-S$  à  $S$ , ce qui équivaut à  $2S+1$  valeurs différentes. Cette quantité,  $2S+1$ , est appelée multiplicité de spin du terme spectroscopique. De plus, il engendre une série de valeurs de  $M_L$  qui vont de  $-L$  à  $L$ , donnant ainsi une multiplicité de moment orbital de  $2L+1$ .

Par conséquent, le nombre total d'états décrivant un terme donné est simplement le produit de ces deux multiplicités. [11]

**Tableau I.4 :** Détermination de la multiplicité d'ion  $\text{Er}^{3+}$

-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	Spin	Multiplicité $2S + 1$
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\frac{3}{2}$	4 (Quartet)
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\frac{1}{2}$	2(Doublet)
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$-\frac{1}{2}$	2(Doublet)
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$-\frac{3}{2}$	4 (Quartet)
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\frac{1}{2}$	2(Doublet)
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$-\frac{1}{2}$	2(Doublet)
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$-\frac{1}{2}$	2(Doublet)
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\frac{1}{2}$	2(Doublet)

Dégénérescence de terme spectroscopique soit donnée par la formule (I.7) :

$$^{2S+1}L = (2S+1) \cdot (2L+1) \quad (\text{I.7})$$

Pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , on a 11 électrons dans la couche f donc le spin va être égal à  $S = 3/2$ . De même, nous avons le nombre quantique l associé à la configuration f soit  $L=6$ .

Dans ce cas, le terme  $2S+1$  va dégénérer en  $(2 \times \frac{3}{2} + 1) \times (2 \times 6 + 1) = 52$  états.

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

**Tableau I.5.** Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration  $4f^{11}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (**dégénérescence doublets**).

Dégénérescence	Doublets							
Terme $^{2S+1}L$	P	D	F	G	H	I	K	L
$2S+1$	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>S</b>	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
<b>L</b>	1	2	3	4	5	6	7	8
$ L - S  \leq J$ $\leq  L + S $	$\frac{1}{2}$ $\leq J$ $\leq \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\leq J$ $\leq \frac{5}{2}$	$\frac{5}{2} \leq J$ $\leq \frac{7}{2}$	$\frac{7}{2} \leq J$ $\leq \frac{9}{2}$	$\frac{9}{2} \leq J$ $\leq \frac{11}{2}$	$\frac{11}{2} \leq J$ $\leq \frac{13}{2}$	$\frac{13}{2} \leq J$ $\leq \frac{15}{2}$	$\frac{15}{2} \leq J$ $\leq \frac{17}{2}$
<b>J=</b>	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Multiplets <math>^{2S+1}L_J</math></b>	$2P_{\frac{1}{2}}$ $2P_{\frac{3}{2}}$	$2D_{\frac{3}{2}}$ $2D_{\frac{5}{2}}$	$2F_{\frac{5}{2}}$ $2F_{\frac{7}{2}}$	$2G_{\frac{7}{2}}$ $2G_{\frac{9}{2}}$	$2H_{\frac{9}{2}}$ $2H_{\frac{11}{2}}$	$2I_{\frac{11}{2}}$ $2I_{\frac{13}{2}}$	$2K_{\frac{13}{2}}$ $2K_{\frac{15}{2}}$	$2L_{\frac{15}{2}}$ $2L_{\frac{17}{2}}$

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

**Tableau I.6.** Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration  $4f^{11}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (dégénérescence Quartets).

Dégénérescence	Quartets				
Terme $^{2S+1}L$	S	D	F	G	I
$2S+1$	4	4	4	4	4
S	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$
L	0	2	3	4	6
$ L - S  \leq J \leq  L + S $	$\frac{3}{2} \leq J \leq \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{7}{2}$	$\frac{3}{2} \leq J \leq \frac{9}{2}$	$\frac{5}{2} \leq J \leq \frac{11}{2}$	$\frac{9}{2} \leq J \leq \frac{15}{2}$
J=	4	4	4	4	4
Multiplets $^{2S+1}L_J$	$4S_{\frac{3}{2}}$	$4D_{\frac{1}{2}}$ $4D_{\frac{3}{2}}$ $4D_{\frac{5}{2}}$ $4D_{\frac{7}{2}}$	$4F_{\frac{3}{2}}$ $4F_{\frac{5}{2}}$ $4F_{\frac{7}{2}}$ $4F_{\frac{9}{2}}$	$4G_{\frac{5}{2}}$ $4G_{\frac{7}{2}}$ $4G_{\frac{9}{2}}$ $4G_{\frac{11}{2}}$	$4I_{\frac{9}{2}}$ $4I_{\frac{11}{2}}$ $4I_{\frac{13}{2}}$ $4I_{\frac{15}{2}}$

Lorsqu'un ion de terre rare est placé dans un environnement cristallin, son état est décrit par l'Hamiltonien H, qui se compose de deux termes majeurs. Le premier terme correspond à l'Hamiltonien de l'ion libre, tandis que le deuxième terme représente l'Hamiltonien du champ cristallin, considéré comme une perturbation de faible intensité.

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{champ cristallin}} \quad (\text{I.8})$$

Où  $H_{\text{cc}}$  l'Hamiltonien du champ cristallin s'écrit :

$$H_{\text{cc}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{z_j e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \quad (\text{I.9})$$

Où  $r_j$  est la position par rapport au centre du site occupé par l'ion dopant du  $j^{\text{ème}}$  ligand qui a pour charge (positive ou négative)  $q_j = -z_j e$ , et la position de  $i^{\text{ème}}$  électron.

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

---

La somme s'effectue sur l'ensemble de ligands et des électrons.

Étant donné que l'Hamiltonien de l'ion libre a été résolu pour une symétrie sphérique, l'Hamiltonien du champ cristallin est exprimé en termes d'harmoniques sphériques ou d'opérateurs qui se transforment de la même manière que les harmoniques sphériques [12]. L'Hamiltonien du champ cristallin devient ainsi :

$$H_{\text{champ cristallin}} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (\text{I.10})$$

Avec :

$$(C_q^k)_i = \left[ \frac{4}{2K+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_q^K(\theta_j, \varphi_i) \quad (\text{I.11})$$

Et les paramètres semi-empiriques  $B_q^k$  sont les paramètres du champ cristallin. Ces paramètres peuvent être exprimés selon l'intégrale radiale  $\langle r^K \rangle$  d'un électron d'une configuration donnée de l'ion dopant.

$$B_q^k = A_q^K \langle r^K \rangle \quad (\text{I.12})$$

Où les coefficients  $A_q^K$  expriment les composantes des champs cristallin pour une matrice hôte donnée et  $\langle r^K \rangle$  sont indépendantes de la matrice solide et ne dépendent que du dopant de terre rare, les valeurs de  $\langle r^K \rangle$  sont calculées via l'intégrale radiale électrostatique.

Chaque site occupé par l'ion de terre rare est caractérisé par des paramètres  $A_q^K$ . Il est important de noter que l'effet du champ cristallin sur un même ion dans la même matrice cristalline peut varier considérablement en fonction des changements de symétrie du site.

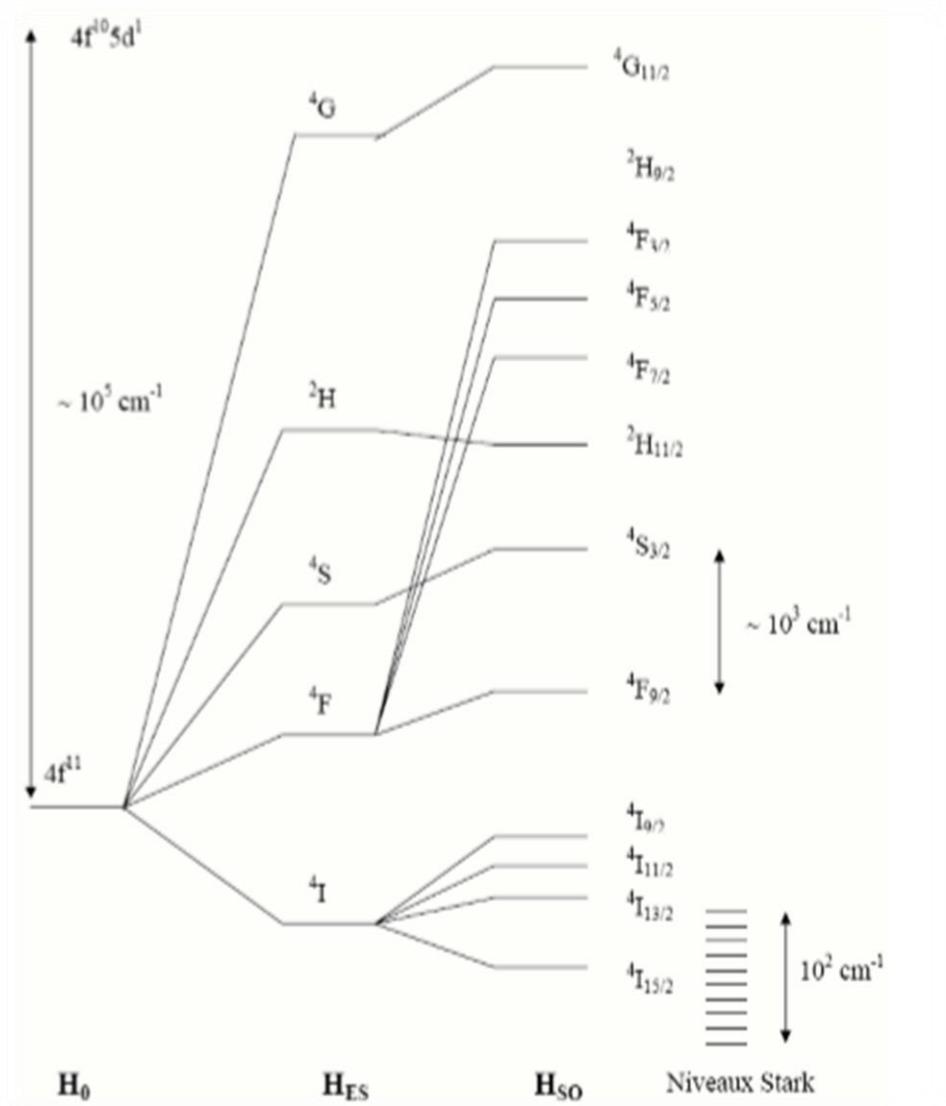
L'environnement des ions voisins dans la matrice entraîne une levée de la dégénérescence des termes spectroscopiques  $^{2S+1}L_J$ , ce qui conduit à la formation de niveaux d'énergie étroits appelés sous-niveaux Stark. L'interaction entre les ions voisins de la matrice et l'ion de terre rare entraîne une levée de la dégénérescence des termes spectroscopiques  $^{2S+1}L_J$ , donnant des niveaux énergies étroites dits sous-niveaux Stark. La symétrie sphérique permet d'obtenir le nombre maximal de sous-niveaux Stark, comme c'est le cas pour un ion libre de terre rare. En revanche, lorsque le dopant est intégré dans un matériau solide transparent avec une symétrie différente, la symétrie sphérique est rompue.

Kramers a démontré que dans le cas des ions lanthanides ayant un nombre impair d'électrons, tels que  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , avec un nombre quantique J demi-entier, les sous-niveaux Stark restent doublement dégénérés ( $J+1/2$ ) et indépendants de la symétrie du site. Cela s'applique

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

---

également à l'ion  $\text{Er}^{3+}$  étudié dans cette étude. Ainsi, le nombre maximal de sous-niveaux Stark est égal à  $J+1/2$ . En revanche, pour les ions ayant un nombre pair d'électrons, ce nombre devient  $2J+1$ . La figure (I.4) résume les différentes interactions et leurs effets sur les énergies de l'ion de terre rare  $\text{Er}^{3+}$  inséré au sein d'un solide où chaque terme de l'Hamiltonien est associé à un ordre d'écart énergétique.



**Figure I.4.** Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion de terre rare  $\text{Er}^{3+}$  [12].

## I. 7. Règles de sélections

Les transitions entre les niveaux  $^{2S+1}L_J$  obéissent à un ensemble de règles de sélection qui varient en fonction de la nature de l'interaction entre le rayonnement et la matière. Lorsqu'un ion de terre rare interagit avec un rayonnement électromagnétique, cela peut entraîner des transitions entre les niveaux d'énergie.

Les transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques sont régies par des règles de sélection basées sur les nombres quantiques (S, L, J).

- **Transitions dipolaires électriques (DE)**

Dans le cas d'un ion libre, ces transitions par les règles de «Laporte »

## Chapitre I : Spectroscopie des ions de terres rares

---

$$\Delta S = 0 \quad |\Delta J| \leq 1 \quad \text{sauf pour les transitions } 0 \leftrightarrow 0$$

$$\Delta l = 0, \pm 1 \quad |\Delta L| \leq 2l$$

Les transitions dipolaires entre niveaux ayant la même symétrie  $4f^N \rightarrow 4f^N$  sont interdites. Lorsqu'un ion est placé dans une matrice hôte, il est soumis à l'influence du champ cristallin de celle-ci, ce qui entraîne un mélange entre les niveaux  $4f^N$  et les niveaux  $4f^{N-1}5d^1$  possédant une symétrie opposée. Cela permet aux transitions dipolaires, appelées transitions forcées DE. Dans ce cas, les règles de sélection sont les suivantes :

$$\Delta S = 0 \quad |\Delta J| \leq 6$$

$$\Delta l = \pm 1 \quad |\Delta L| \leq 6$$

- **Transition dipolaire magnétiques (DM)**

Elles sont moins intenses que les transitions DE et sont autorisées dans les cas de symétrie identique. Les règles de sélection pour ces transitions des ions sont les mêmes que dans l'état libre, comme indiqué ci-dessous :

$$\Delta l = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1$$

Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions.

### I. 8. Choix de l'ion Erbium( $\text{Er}^{3+}$ )

L'erbium a été découvert en 1843 par Carl Gustav Mosander à Ytterby, en Suède. Il appartient à la famille des lanthanides, qui sont également connus sous le nom de terres rares. L'erbium est représenté par le symbole Er et son numéro atomique est 68. Il présente une apparence de métal blanc argenté lorsqu'il est isolé artificiellement. Cependant, à l'état naturel, on trouve généralement de l'erbium en combinaison chimique avec d'autres éléments sur Terre.



**Figure I.5.** Bloc d'erbium [2]

Il est couramment utilisé sous la forme de l'ion trivalent  $\text{Er}^{3+}$ , notamment pour l'amplification optique. En effet, les amplificateurs optiques exploitent les propriétés spectroscopiques des ions de terre rare afin de régénérer un signal lumineux. L'atome de l'Erbium possède une couche 4f contenant 12 électrons. Pour obtenir la forme ionique, l'atome perd les électrons de la couche 6s et un électron de la couche 4f, donc l'ion  $\text{Er}^{3+}$  est caractérisé par la configuration électronique :  $[\text{Xe}]4f^{11}$ , dans cette configuration, il possède 12 doublets ( $^2P$ ,  $^2D(1)$ ,  $^2D(2)$ ,  $^2F(1)$ ,  $^2F(2)$ ,  $^2G(1)$ ,  $^2G(2)$ ,  $^2H(1)$ ,  $^2H(2)$ ,  $^2I$ ,  $^2K$  et  $^2L$ ) et 5 quartes ( $^4S$ ,  $^4D$ ,  $^4F$ ,  $^4G$ ,  $^4I$ ) [13-14], qui donnent naissance à 41 niveaux de structure fine [15-16].

Son niveau fondamental est  $^4I_{15/2}$  ( $S = 3/2$ ,  $L = 6$ ,  $J = 15/2$ ) et ses différents multiplets s'étendent de l'infrarouge jusqu'à l'UV. L'émission du premier niveau excité  $^4I_{13/2}$ , ayant une longueur d'onde autour de  $1.5\mu\text{m}$ , est très exploitée aux applications en télécommunications et dans les lasers à sécurité oculaire.

Etant donné que cette longueur d'onde a triple avantage d'être non absorbée par l'atmosphère, d'avoir le minimum d'atténuation dans les transmissions par fibres optiques en plus d'être une radiation à sécurité oculaire. C'est un ion très riche en transition  $4f^N-4f^N$  qui lui permet de correspondre à plusieurs types de transferts d'énergie dans un vaste domaine de longueur d'onde. Des transitions laser observées dans le domaine visible et Infrarouge à partir des niveaux  $^4F_{7/2}$  et  $^4I_{11/2}$ , respectivement. La transition  $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  [17] correspond à une émission dans le bleu, alors que la transition  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  donne une émission située dans l'infrarouge.

En 1996 [18]. Investiguait 16 transitions pour lesquelles l'effet laser a été obtenu entre les niveaux d'énergie de l'ion Erbium dans les oxydes et les fluorures.

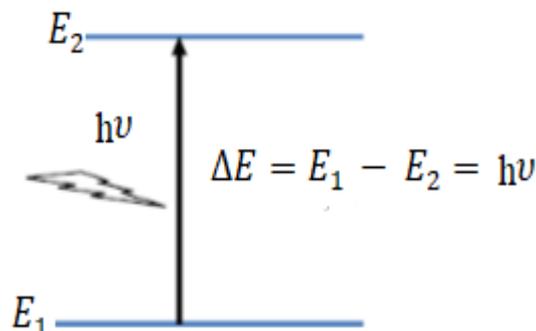
Actuellement beaucoup de systèmes lasers à base de d'Erbium sont commercialisés [18-19].

### I. 9. Interaction du rayonnement avec les ions de terre rares

#### I. 9.1. Absorption :

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'énergie  $E = h\nu$  traversant un matériau dopé aux ions des terres rares, un ion peut absorber un photon qui le fait passer de son état fondamental  $E_1$  vers un état de plus excité  $E_2$ , tel que l'écart énergétique  $E_2 - E_1$  égal à l'énergie  $h\nu$  du photon absorbé.

Le processus d'absorption est décrit à la figure (I-6)



**Figure I.6:** Absorption d'un photon [2]

Soient  $N_1$  et  $N_2$  représentant des populations respectives des niveaux fondamentaux (énergie  $E_1$ ) et excité (énergie  $E_2$ ), l'absorption diminue la population  $N_1$  du niveau initial, Le phénomène d'absorption se traduit par la loi de Beer Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (\text{I.13})$$

Où :

$I_0(\lambda)$  : L'intensité lumineuse incidente pour une radiation monochromatique donnée.

$I(\lambda)$ : Représente l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon d'épaisseur  $L$ .

$\alpha(\lambda)$ : Est le coefficient d'absorption pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée.

Le coefficient d'absorption, en  $\text{cm}^{-1}$ , s'exprime en fonction de la densité optique selon la relation suivante :

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln 10}{L} \times DO \quad \text{Avec} \quad DO(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (\text{I.14})$$

### I. 9.2. Emission:

#### ➤ Emission spontanée :

Les ions situés dans l'état excité ne sont pas stables et ils reviennent spontanément dans un état fondamental, sans aucune action extérieure en émettant un photon d'énergie  $E = h\nu$ , ce phénomène appelé émission spontanée décrit à la figure (I-7)

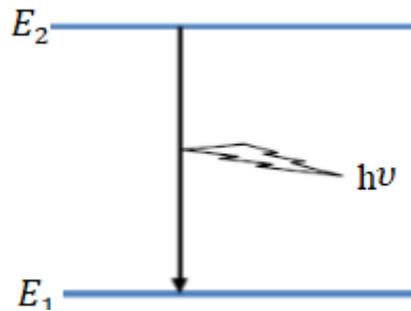


Figure I.7. Emission spontanée d'un photon [2]

#### ➤ Emission stimulée :

L'émission stimulée est un phénomène quantique produit par l'interaction entre un ion dans un état excité et un rayonnement électromagnétique présentant des photons d'énergie ( $\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$ ) correspondant à la transition  $2 \rightarrow 1$ , (figure I-8). Au passage de ces photons, un ion se désexcite vers le niveau 1 en émettant un photon (photon stimulé) ayant les mêmes caractéristiques que le photon incident (longueur d'onde, phase, direction et polarisation)

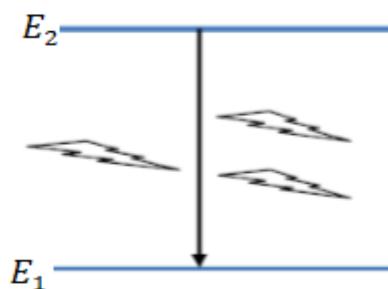


Figure I.8. Emission stimulée d'un photon [2]

### Références du chapitre I

- [1] E. Biémont, Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques Edition de Boek Université, Bruxelles (2006).
- [2] Hadjer Chadli, mémoire de master, étude spectroscopique d'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le système vitreux  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$ , Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [3] S.Coton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley and Sons Ltd 1(2006)10.
- [4] E.U. Condon, G. H. Shortley The Theory of Atomic Spectra Cambridge University press, (1959).
- [5] G.H.Dieke, H.M. Crosswhite, Applied Optics, 2 (7) (1963) 675.
- [6] Guokui Liu Bernard Jackier, Spectroscopic properties of Rare earths in optical materials, 2010.
- [7] E.U. Condon, G. H. Shortley The Theory of Atomic Spectra Cambridge University press, (1959).
- [8] kelai-Bouyedda Rania, thèse de doctorat, étude des propriétés optiques des ions luminescents de terres rares ( $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ ) dans des matrices cristallines ( $\text{LiKYF}_5$  et  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ ), Université Badji Mokhtar-Annaba, 2018.
- [9] M. Legouera, Thèse de doctorat de l'Université d'Annaba, 2004.
- [10]Majda Hamzaoui, thèse de doctorat, Verres d'oxydes lourds a base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique, université Mohamed khider –Biskra, 2013.
- [11]B.M. WALSH, B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, (2006)433.
- [12]B.G Wybourne, spectroscopic properties of rare earth, Intrscience Publishers(1965).
- [13]M.J Weber, Probabilities for radiative and non radiative decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ .Physical Review, 1967.157(2),p.262 .
- [14] H.A.kramers, Proc.Amsterdam Acad., 1930.33, p.959.
- [15]M. J. Weber, Phys-Rev. 157 (1967) 262.
- [16]B. G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earth, Interscience, New York (1965).
- [17] B.J. Dinerman, Moulton.P.F, laser operations in erbium-doped YSGG and YAG.Optics letters, 1994. 19(15), p.1143.
- [18]A.A. Kaminskii, "Crystalline laser: Physical processes and operating Schemes",CRCPress-Boca Raton (1996).

[19] L. Fornasiero, K. Peterman, E. Heumann, G. Huber, Opt. Mater.10 (1998) 9.

**Chapitre II**  
**Généralité sur les verres et les**  
**techniques de caractérisations**

### II. 1.Introduction

Dans la nature, la matière se manifeste sous quatre formes différentes : gaz, liquide, solide et plasma. Cette diversité d'états résulte des forces de liaison entre les atomes.

Lorsqu'elle est à l'état solide, la matière adopte une forme propre. On peut distinguer deux catégories de solides : les solides cristallins et les solides amorphes, également connus sous les noms de désordonnés ou non cristallisés. Les solides cristallins, tels que les cristaux, présentent une structure et une symétrie ordonnées, avec les atomes, les molécules ou les ions disposés de manière spécifique. Dans ce type de solide, on observe un motif régulier et répété, comme on peut le constater avec le sucre, le chlorure de sodium, le diamant, et bien d'autres.

Quant aux solides amorphes, ils ne possèdent pas de structure ordonnée, mais sont semi-stables. Les ions ou les atomes y sont disposés sans forme géométrique définie, comme c'est le cas dans les films minces, les plastiques, les gels et les verres.

Dans cette étude, notre objectif était d'examiner de près les verres en tant que sujet spécifique en raison de leur importance dans notre vie quotidienne et dans de nombreux domaines. Ainsi, le verre est un matériau bien connu et utilisé depuis plusieurs millénaires, ayant été découvert il y a environ 5000 ans, bien avant l'ère de Jésus-Christ [1]. Les verres dopés par des ions de terres rares constituent un domaine d'étude passionnant dans le domaine de la photoluminescence. Les verres sont des matériaux amorphes transparents, largement utilisés dans de nombreuses applications, allant des fenêtres aux fibres optiques. Lorsqu'ils sont dopés avec des ions de terres rares tels que l'erbium (Er), le néodyme (Nd) ou le praséodyme (Pr), ces verres acquièrent des propriétés optiques remarquables. L'incorporation de ces ions de terres rares dans la matrice vitreuse permet d'exploiter leurs niveaux d'énergie électronique uniques, conduisant à une photoluminescence intense et contrôlable. Cette introduction mettra en évidence l'importance des verres dopés aux ions de terres rares dans la photoluminescence et explorera leurs applications variées dans des domaines tels que la communication optique, l'éclairage et les lasers. La synthèse du verre est simple, rapide et pratiquement peu coûteuse. Elle permet même l'obtention de verres de grandes tailles et de composition homogènes.

### II. 2. Elaboration de verre :

On peut obtenir le verre par trois voies différentes:

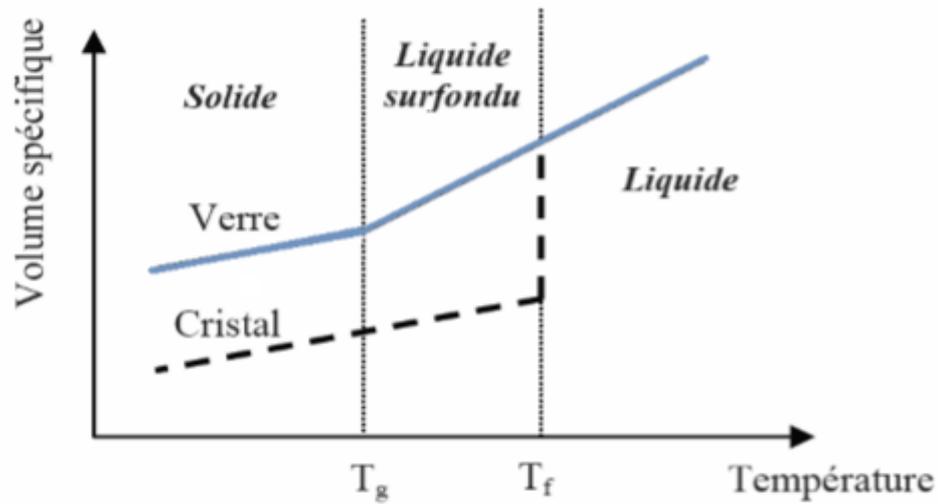
1- À partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne de verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.

2- À partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.

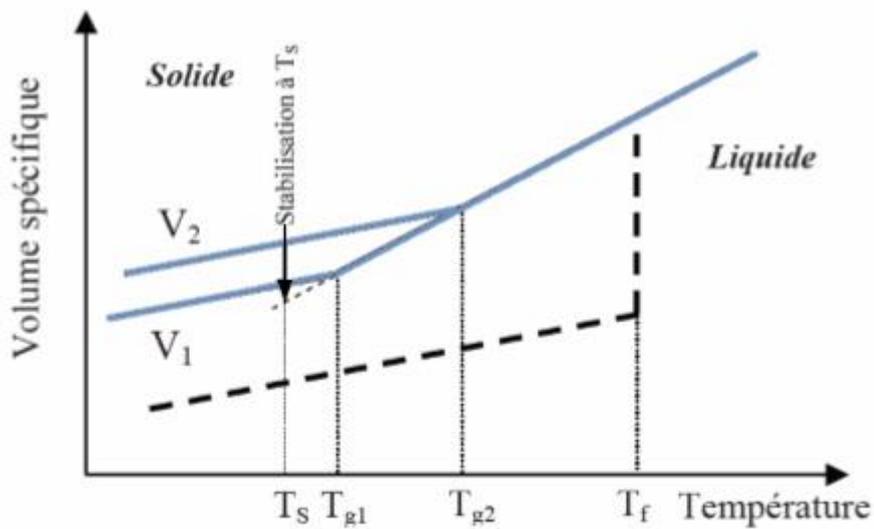
3- À partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre elle est basée sur le principe suivant : de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu puis trempé rapidement de liquide qui en résulte la « fonte ou trempe » qui doit solidifier sans cristallisation.

Pour étudier le processus de la transition vitreuse avec plus de précision, doit suivre l'évolution de variables thermodynamiques telles que le volume spécifique  $V$  (ou l'enthalpie  $H$ ) en fonction de la température (Figure II. 1).

En abaissant la température du liquide jusqu'à son point de fusion  $T_f$  certaines grandeurs thermodynamiques comme le volume  $V$  ou l'enthalpie  $H$  décroissent de façon régulière (Figure II. 1). Lors du refroidissement d'un liquide en dessous de sa température  $T_f$ , la viscosité  $\eta$  est très importante où le refroidissement très rapide, le liquide passant à l'état surfondu et la cristallisation ne peut pas produire, alors on observe aucune discontinuité dans l'enthalpie  $H$  et à  $T_f$  sa pente reste inchangée. Il semble alors possible si l'on suit la pente de la courbe (Figure II. 1), la possibilité d'obtenir un composé ayant une entropie inférieure à celle du composé cristallisé correspondant. En poursuivant le refroidissement, la viscosité du liquide augmente continuellement et le liquide surfondu devient quasiment solide. Lorsqu'elle atteint  $10^{13}$  poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et on observe un changement de pente de l'enthalpie (la pente devient presque identique à celle du composé cristallisé). La température à laquelle se produit ce changement s'appelle température de transition vitreuse,  $T_g$ . Le matériau obtenu au-dessous de  $T_g$  est donc le verre avec un désordre de structure proche de celui d'un liquide. Le désordre (l'entropie), est plus élevé dans un verre que dans un cristal, d'un point de vue thermodynamique le verre est dans un état métastable.



(a) : Evolution de  $V_M$  (ou  $H$ ) depuis le liquide stable



(b) : Influence de la vitesse de jusqu'au verre refroidissement

**Figure II. 1** : Le phénomène de transition vitreuse [2]

### II. 3. Les différentes familles de verres :

On distingue trois grandes familles de verres visées sur les lasers et les composants optiques :

**Les verres d'oxydes** : sont caractérisés par d'excellentes propriétés thermodynamiques et une bonne durabilité chimique telles que :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  qui peuvent former des verres seuls ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes. Dans le domaine de l'optique, on utilise les verres de silice pour leur très grande pureté et leur bonne tenue aux températures élevées.

**Les verres fluorés** : essentiellement basés sur des composés fluorures sont largement étudiés surtout parmi ceux, possédant des propriétés non linéaires. Le verre fluorure largement commercialisé est le ZBLAN ( $53\text{ZrF}_4$ ,  $20\text{BaF}_4$ ,  $4\text{LaF}_3$ ,  $3\text{AlF}_3$ ,  $20\text{NaF}$ ). Il fait l'objet de nombreuses études en optique infrarouge et dans l'amplification optique.

**Les verres oxyfluorés**: est un mélange des constituants oxydes et fluorures. Ce type de verres s'est révélé très attrayant en tant que matrice hôte pour des ions optiquement actifs à cause de leur large domaine de transparence, de leurs basses énergies de phonons ainsi qu'une grande solubilité d'ions de terres rares [3].

### II.4. Quelques propriétés du verre

Les caractéristiques des verres sont déterminées selon la composition chimique, on va citer par la suite les propriétés principales des verres.

#### II.4.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des verres sont basées sur l'interaction de milieu avec l'énergie des ondes électromagnétiques. Parmi les propriétés spécifiques des verres, la plus connue est une propriété optique, la transmission de la lumière, indice de réfraction et dispersion, Transmission de la lumière...etc.

La transparence du verre aussi l'une de ses propriétés les plus importantes, cette transparence causée par sa structure amorphe et à l'absence de défaut de taille supérieure à la fraction de micron (porosité, etc...) rencontré dans les produits frités et conduisant à la diffusion de la lumière. L'indice de réfraction d'un verre ordinaire est de l'ordre 1.5 et peut changer par l'incorporation de certains constituants dits modificateurs.

## Chapitre II: Généralité sur les verres et techniques de caractérisations

---

La coloration des verres peut être obtenue par l'ajout de métaux de transition ou de terre rares. La couleur provient des transitions électroniques induites par le champ des ligands.

Le verre permet de confiner les photons dans des fibres ou dans des couches de quelques micromètres. Les progrès réalisés dans la pureté des verres ont permis la réalisation de fibres pour télécommunications[4]. Dans les investigations liées à l'utilisation des verres en tant qu'amplificateurs optiques, l'incorporation des ions dopants dans la matrice vitreuse est généralement plus simple que dans la matrice cristalline et sans ségrégation puisque la synthèse du verre ne passe pas par un équilibre liquide/solide[5,6]. Les propriétés optiques des verres dopés par des ions Lanthanides sont en général moins performantes pour l'amplification optique que celle des monocristaux. Les propriétés principales généralement étudiées sont :

### II.4.1.1. Indice de réfraction d'un verre composé :

L'indice de réfraction d'un verre composé est déterminé à partir de chacun de ses composants pris isolément, car l'effet de chaque composant est additif. La relation entre la densité et l'indice de réfraction est déterminée par Huggins, Sun et Davis, et cet indice est donné par la formule suivante [7].

$$n_s = 1 + \left( \frac{\sum a_M N_M}{V} \right) \text{(II.1)}$$

Où :

$n_s$  : Indice de réfraction.

$a_M$  : Constante de réfraction de l'espèce M.

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

V : volume occupé par les atomes d'oxygène.

Le rayon atomique de l'oxygène est beaucoup plus grand que celui des cations, donc le volume du verre est équivalent au volume occupé par les atomes d'oxygène. L'indice de réfraction est plus élevé que la polarisabilité est plus grande, et que le volume molaire est plus faible (structure plus dense) [8].

### II.4.1.2. Transmission de la lumière

## Chapitre II: Généralité sur les verres et techniques de caractérisations

---

Le verre est caractérisé par une transparence claire et uniforme, alors la transmittance est définie par le facteur :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.2})$$

La relation entre la densité optique et la transmittance est donnée par la formule suivante :

$$\text{DO} = \log \frac{1}{T} \quad (\text{II.3})$$

Dont  $I_0$  : l'intensité de la lumière incidente et  $I$  est celle recueillie après la traversée du matériau. [9]

### II.4.1.3. Indice de réfraction et dispersion

L'indice de réfraction est égal au rapport des vitesses  $c$  de la lumière dans le vide à celle  $v$  dans le matériau :

$$n_i = c/v \quad (\text{II.4})$$

Dans le vide, la vitesse de la lumière est la même quelle que soit la longueur d'onde électromagnétique, ce qui n'est plus le cas dans tous les autres milieux. Donc l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde et décroît lorsque la longueur d'onde  $\lambda$  augmente. Cette variation porte le nom de dispersion et est définie par la relation :

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

L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre [10].

### II.4.2. propriétés électriques

### **Conductivité électrique**

Le verre a une faible conductivité électrique à la température régulière, c'est un matériel isolant, et sa résistance à l'électricité varie en fonction de sa composition, elle diminue à haute température. Plus que la surface rugueuse du verre réduit la résistance au courant électrique.

### **II.4.3. propriétés mécaniques**

#### **II.4.3.1. Flexibilité**

C'est le retour du corps à sa forme d'origine après la disparition des effets sur lui, elle augmente avec la hauteur température.

#### **II.4.3.2. Durabilité**

La durabilité du verre se diffère selon sa composition, elle augmente avec l'augmentation de la silice et de l'alumine et diminue avec le chauffage prolongé.

#### **II.4.3.3. Dureté**

C'est la capacité du verre à résister aux rayures et aux frottements, elle se diffère selon sa composition. La dureté du verre est estimée par ses oxydes qu'il contient.

### **II.4.4. Propriétés thermiques**

#### **II.4.4.1. Dilatation thermique**

Lorsque la température d'un matériau augmente, son énergie thermique se renforce, ce qui entraîne une amplification des vibrations atomiques. Si les forces de liaison entre les atomes ne sont pas suffisamment fortes, ces vibrations provoquent une expansion de la longueur des liaisons atomiques et une augmentation du volume de l'échantillon. Ce phénomène est connu sous le nom de dilatation thermique.

La dilatation thermique d'un matériau est caractérisée par un coefficient moyen qui indique l'augmentation de la longueur en fonction de la température. Ce coefficient est appelé coefficient linéaire de dilatation thermique ( $\alpha$ ) est exprimé en unités de longueur par unité de température ( $\Delta T$ ). Il peut être déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = (\Delta L / L_0) / \Delta T \quad (\text{II.6})$$

Où  $\Delta L$  est la variation de longueur,  $L_0$  est la longueur initiale et  $\Delta T$  est la variation de température. La dilatation thermique est un phénomène important à prendre en compte dans de

nombreux domaines, notamment dans la conception de structures et de composants soumis à des variations de température. La connaissance du coefficient de dilatation thermique permet de prédire les changements dimensionnels d'un matériau en fonction de la température, ce qui peut être crucial pour assurer la stabilité et la durabilité des systèmes.

### II.4.4.2. Conductivité thermique

Le verre possède une faible conductivité thermique, ce qui signifie que le transfert de chaleur à travers le verre est plus lent par rapport à d'autres métaux. Peu importe la composition du verre, sa conductivité thermique ne changera pas. Le verre ayant la plus grande conductivité thermique et le verre de silicate.

### II.4.4.3. Viscosité

La viscosité est l'une des propriétés les plus importantes du verre, elle est influencée par les variations de température et la composition chimique. Elle mesure la résistance du liquide à la déformation sous contrainte de cisaillement. Lorsque la viscosité est élevée, cela signifie que la résistance aux contraintes de cisaillement est également élevée.

En considérant le verre comme un liquide newtonien, la viscosité ( $\eta$ ) est liée à la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) et à la vitesse de déformation angulaire ( $dy/dt$ ) par la relation [11].

$$\eta = \tau \frac{dy}{dt} \quad (\text{II.7})$$

### II.5. Structure de verre fluorines :

Les fluorures constituent une classe nouvelle et originale de matériaux vitreux en raison de leur structure distinctive. En effet, ce sont des verres minéraux non tétraédriques qui se distinguent par leur faible énergie de phonons, conférant ainsi des propriétés optiques remarquables. La faible polarisabilité des atomes de fluor entraîne un faible indice de réfraction. Ces verres fluorés peuvent être utilisés comme matrices hôtes et se révèlent être des candidats idéaux pour accueillir des ions de terres rares. Ceci est dû aux propriétés intéressantes liées à leurs niveaux d'énergie, notamment des transitions radiatives relativement intenses et des durées de vie prolongées des niveaux excités. En conséquence, les verres fluorés sont extrêmement attractifs pour la réalisation de systèmes optiques.. De plus, ils présentent une transparence bien supérieure à celle de la silice dans la gamme de l'infrarouge moyen [12]. Leur fenêtre de transmission s'étend jusqu'au 6-7 $\mu\text{m}$ . Leur faible énergie de phonons est autour de 500 à 600 $\text{cm}^{-1}$  leur permet d'être de bons choix pour la réalisation d'amplificateur.

### II. 6. Caractéristiques physico-chimiques du composé ( $\text{Si}_2\text{O-PbO-PbF}_2$ )

Dans notre travail, nous avons étudié le verre oxyfluoré, qui est, comme mentionné précédemment, un mélange de constituants oxydes et de fluorures. Ce type de verre s'est avéré extrêmement attrayant en tant que matrice hôte pour des ions optiquement actifs, en raison de son large domaine de transparence, de ses faibles énergies de phonons et de sa grande solubilité des ions de terres rares [13]. Les principales caractéristiques physiques de système  $50\text{Si}_2\text{O-40PbO-10PbF}_2$  obtenues à partir de la recherche et de la littérature sont résumées dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1.** Caractéristique de la matrice étudiées [13-14]

Caractéristiques	$50\text{Si}_2\text{O-40PbO-10PbF}_2$
Structure	Amorphe
Température de fusion( $^{\circ}\text{C}$ )	850-1000 [14]
Température de cristallisation( $^{\circ}\text{C}$ )	508[13]
Température de transition vitreuse( $^{\circ}\text{C}$ )	385[13]
Indice de refraction	$n=1.6523$ [13]
Domaine de transparence(nm)	$200 \leq \lambda \leq 3500 \text{ nm}$
Energie maximale de phonon ( $\text{cm}^{-1}$ )	-
Dilatation thermique	$10.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [13]
Bande interdite optique (eV)	2.845[13]
Vibration d'étirement anti-symétrique des liaisons Si-O-Si ( $\text{cm}^{-1}$ )	1025 [13]
Vibration d'étirement symétrique du Si-O-Si ( $\text{cm}^{-1}$ )	769[13]
Vibrations des cycles des unités tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	645[13]
Mouvement d'inclinaison des unités $\text{PbO}_4/\text{Si-O-Si}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	430[13]

## Chapitre II: Généralité sur les verres et techniques de caractérisations

---

Densité (g/cm <sup>3</sup> )	4.790[13]
Poids moléculaire moyen	143.84[13]

### II.7 Techniques et caractérisations

#### II.7.1 caractérisation par diffractogramme de rayon X

La caractérisation par diffraction des rayons X offre une gamme complète d'informations structurales sur les composés cristallisés. Elle permet d'identifier la structure cristalline, de déterminer les paramètres de maille, de localiser les plans atomiques, d'évaluer l'orientation préférentielle et de détecter la présence de phases indésirables. Cette technique est précieuse pour la compréhension des propriétés et du comportement des matériaux cristallins dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques.

#### La loi de Bragg

La loi de Bragg est une relation mathématique qui décrit la diffraction constructive des rayons X sur un réseau cristallin. Elle permet d'obtenir des informations précieuses sur la structure cristalline des matériaux, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications dans divers domaines. Mathématiquement, la loi de Bragg peut être exprimée comme suit :

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.8})$$

Où :

$d$  est la distance entre les plans atomiques du cristal,

$\theta$  est l'angle de diffraction,

$n$  est un entier représentant l'ordre de diffraction (1, 2, 3, ...),

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

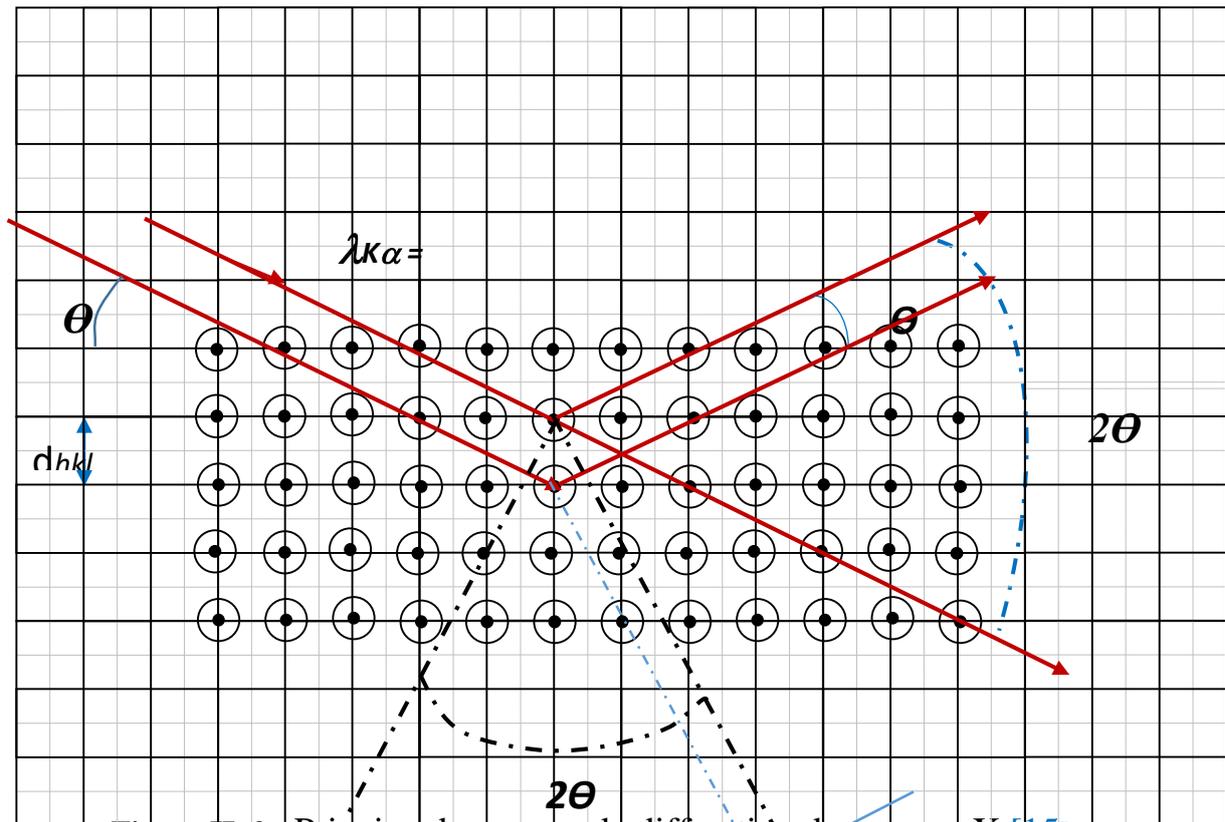


Figure II. 2 : Principe de mesure de diffraction des rayons X [15].

### II.7.2. Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre à double faisceau est un instrument utilisé en spectroscopie pour mesurer l'absorption ou la transmission de la lumière par un échantillon. Il se compose de plusieurs composants clés qui travaillent ensemble pour fournir des mesures précises et fiables. Le principe de base d'un spectrophotomètre à double faisceau repose sur la comparaison de l'intensité de la lumière incidente et de la lumière transmise à travers un échantillon. Il utilise deux faisceaux lumineux distincts : un faisceau de référence et un faisceau d'échantillon. De plus, un spectrophotomètre à double faisceau offre également la possibilité de mesurer simultanément l'absorbance ou la transmittance à différentes longueurs d'onde, ce qui permet d'obtenir un spectre d'absorption complet. Cela permet d'identifier les caractéristiques spectrales spécifiques d'un échantillon et d'analyser sa composition ou ses propriétés optiques.

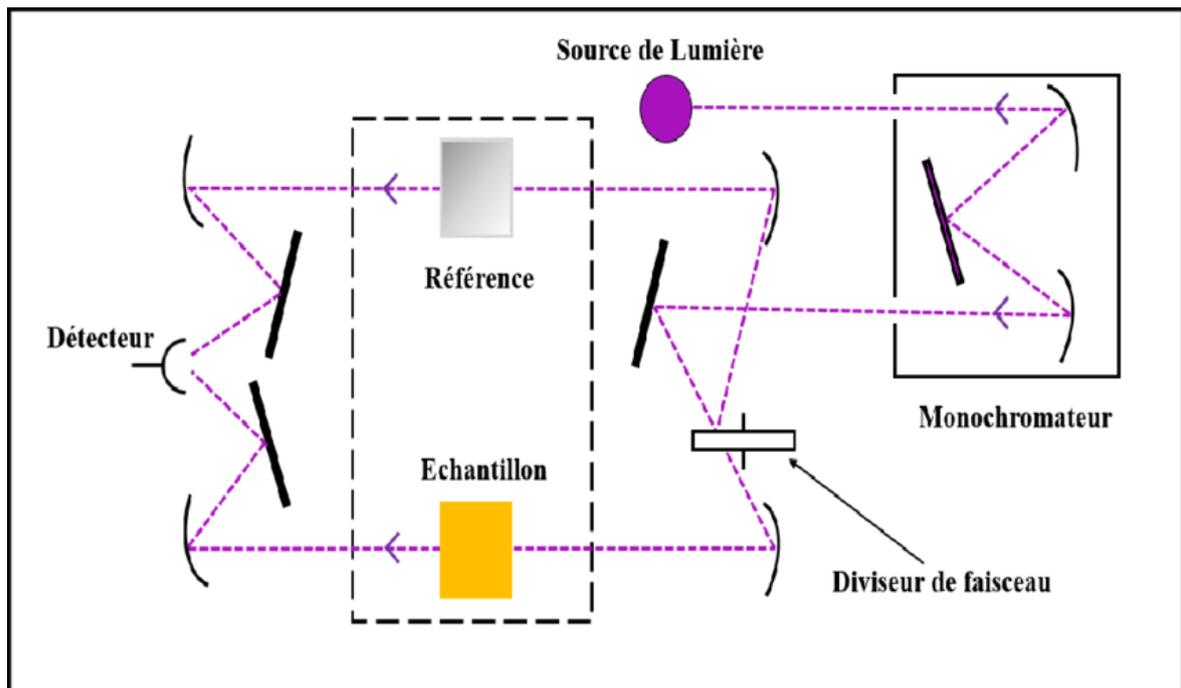


Figure II.3. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

## Chapitre II: Généralité sur les verres et techniques de caractérisations

---

### References du chapitre II

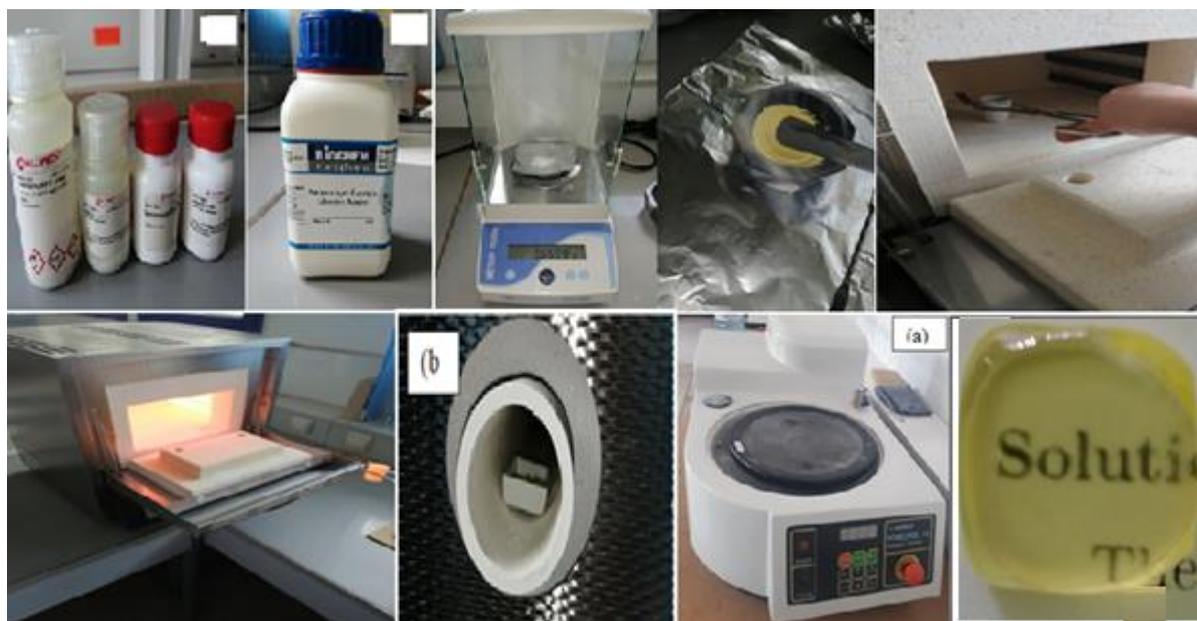
- [1] R.W. Douglas & S. Frank, "A History of Glassmaking ", Foulis & Co (Londres), (1972)
- [2] Hadjer Chadli, mémoire de master, étude spectroscopique d'ion  $Er^{3+}$  dans le système vitreux  $Sb_2O_3-PbO-ZnO$ , Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [3] M.J. Dejneka, J. Non Cryst. Solids 239 (1998) 149.
- [4] E. Desurvire, Erbium-Doped Fiber Amplifier, Principles and Applications, Wiley (1993).
- [5] B. Schaudel, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (2000). [6] H. Schloze, "Le verre", Ed. Institut du verre - Paris (1974).
- [7] Lassel. R. et Boudjenana. Amel, Mémoire de fin d'étude, Synthèse et caractérisation des verres oxyfluorés dopés par les ions de terres rares ( $Tb^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) pour application Laser, Ecole normale Supérieure de l'Enseignement Technologique-Skikda-, 2020.
- [8] Bentouila. O, thèse de magister, Etude de l'effet des terres rares dans les verres, Application Laser et amplificateur optique, Université de Biskra, 2005.
- [9] J.P. Pérez, Optique : Fondements et application, 7ème Edition, Dunod (2004).
- [10] Bachiri Abdelkader, thèse de magister, Etude des propriétés mécaniques des verres oxygènes et oxyhalogène, Université d'Annaba, 2012.
- [11] 2014، مدخل آمنة، مذكرة ماستر أكاديمي ، دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالإربيوم، جامعة ورقلة،
- [12] P. France, in: "Fluoride glass optical fibres", Applications", ed. P. W. France, Blackie, Glasgow, p. 238 (1990)
- [13] T.G.V.M. Rao, A. Rupesh Kumar, M. Rami Reddy, Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 25-29
- [14] O. B. Petrova and A. V. Khomyakov, Optics and Spectroscopy, Vol. 114, No. 6 (2013) 876–879
- [15] K. Abdaoui Etude Spectroscopique des Cristaux fluorés dopés aux ions de terres rares. Mémoire de master

**Chapitre III**  
**Synthèse, caractérisation et**  
**spectroscopie d'absorption**

### III.1.Synthèse de verre

On désire synthétiser une masse de 4 g du verre oxyfluoré  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ (SPF) dopé en  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Les quantités initiales des différents composants sont indiquées dans le tableau 1. Nous avons utilisé une balance de marque METTLER TOLEDO pour effectuer les pesées. Le mélange en poudre est ensuite placé à l'intérieur d'un creuset en porcelaine qu'on installe à l'intérieur d'un four de marque Nabertherm programmable. Généralement, on utilise un programme de montée en température de 25–30 minutes pour atteindre  $1000^\circ\text{C}$ . Une fois le mélange fondu, il est coulé sur une plaque en acier préalablement chauffée à  $200^\circ\text{C}$ . Après refroidissement, on obtient un échantillon verre ayant une épaisseur de 2-3,5 mm. C'est un échantillon fragile et facilement cassable. Pour le faire solidifier, on lui fait subir un traitement thermique de recuit à  $320^\circ\text{C}$  pendant 2 heures dans un four tubulaire dédié à ce traitement de la même marque Nabertherm.

La figure III.1 décrit les différentes étapes de synthèse. Le verre ainsi élaboré a été réalisé au sein du laboratoire de physique des lasers, spectroscopie optique et d'optoélectronique de l'Université Badji Mokhtar-Annaba.



**Figure III.1.** Etapes de synthèse d'un verre

Les concentrations molaires utilisées sont mentionnées dans le tableau III.1

**Tableau III.1** : Masse molaire des produits au départ

Poudres chimiques	Masse molaire (g/mol)	concentration molaire (%)	Masse en (g)
SiO <sub>2</sub>	60.084	50.00	0.811
PbO <sub>2</sub>	223.199	40.00	0.644
PbF <sub>2</sub>	245.1968	9.50	2.470
ErF <sub>3</sub>	224.2542	0.50	0.053

La (figure III. 1) montre une photographie d'un échantillon de verre transparent.

Une fois le verre solidifié est obtenu, on lui fait subir un polissage grossier en papier abrasif de différentes granulométries (papier 600-800-1200-2000) puis un autre plus fin avec des draps en velours imbibés de pâte diamantée.

### III.2. Caractérisation structurale et spectroscopie d'absorption de la matrice verre SPF dopée aux ions luminescent Er<sup>3+</sup>

#### III.2.1. Mesure de la densité

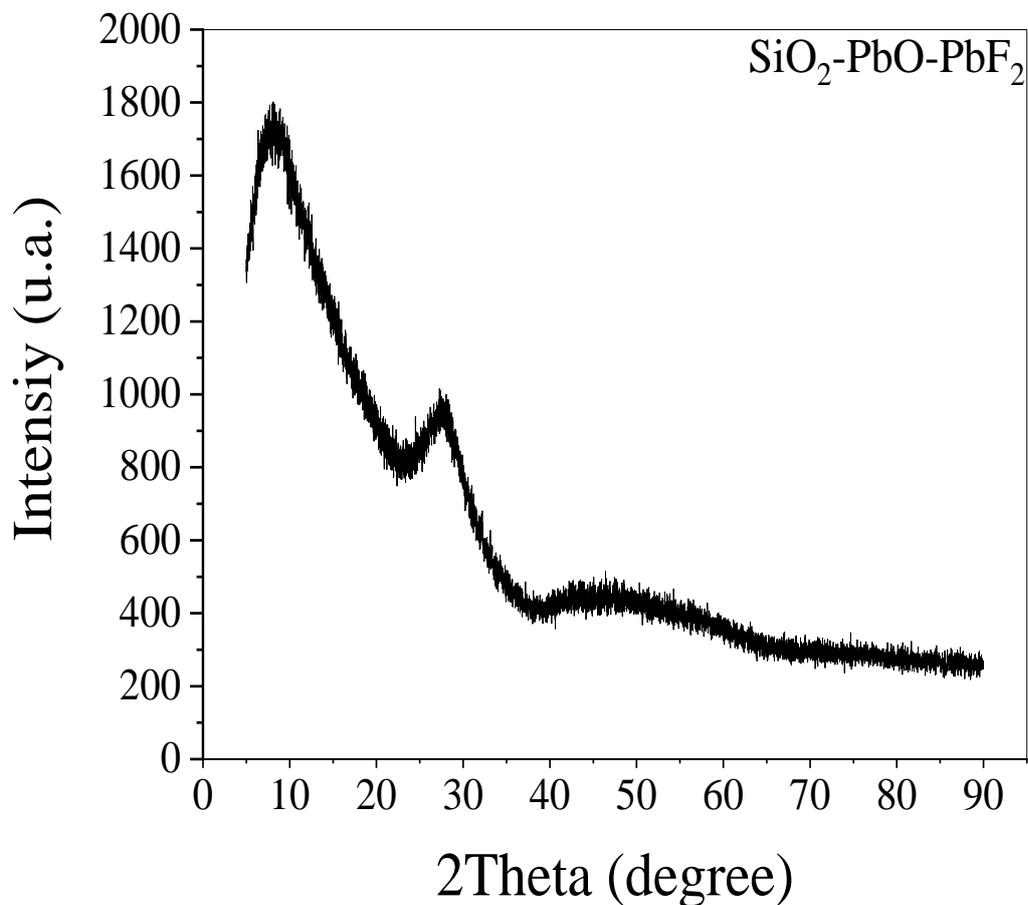
Nous avons effectué la mesure de la densité  $\rho$  de notre échantillon en utilisant la méthode de poussée d'Archimède (figure III.1). Pour effectuer une mesure fiable de la densité, on doit la répéter trois fois puis on fait la moyenne des trois mesures selon un procédé expérimental propre au laboratoire. La densité moyenne mesurée dans le cas de nos verres synthétisés est de 5,07 g/cm<sup>3</sup>.



**Figure III.2.** Photographie d'un dispositif utilisé pour mesurer la concentration du dopant

### III.2.2. Caractérisation structurale

Nous avons effectué une caractérisation structurale de notre matrice vitreuse en utilisant un diffractomètre de type BRUKER-AXS D8 dont la source de rayons X a été obtenue en utilisant le rayonnement émis par l'anticathode en cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 1,5402 \text{ \AA}$ . Cet appareillage est disponible au centre recherche CRTI Annaba. Le diffractogramme obtenu ne présente aucun pic de diffraction hormis la présence de trois bandes larges centrées autour des positions angulaires en  $2\theta = 8^\circ, 27^\circ, 47^\circ$  (Figure III.3). Ceci ne peut que confirmer la nature amorphe des verres élaborés.



**Figure III.3.** Diffractogramme du verre SPF dopé Erbium (0.5 % molaire)

### III.2.3 : Spectroscopie d'absorption

Nous avons enregistré le spectre d'absorption à température ambiante de la matrice vitreuse SPF dopée Erbium en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau opérant dans les trois domaines spectraux UV, visible et proche infrarouge couvrant la plage spectrale 200-3200nm de marque SHIMADZU UV-300 PLUS(Figure III.4) disponible à l'ENSET Azzaba-Skikda.



**Figure III. 4.** Photographie du spectrophotomètre SHIMADZU UV-300 PLUS avec son Système de pilotage

Nous présentons le spectre d'absorption sur la figure III.5. La partie (a) de cette figure couvre la gamme visible (450-700 nm) et la partie (b) présente la gamme proche infrarouge (1400-1650 nm). Sur la première plage, nous constatons la présence de quatre bandes d'absorption bien structurées et assez séparées centrées autour des positions 484, 522, 548, 661 et 1500 nm. En se servant du diagramme de Dieck, nous associons ces bandes, respectivement, aux transitions intraconfigurationnelles  $4f-4f$ ,  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$ ,  $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$ ,  $4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$  et  $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ . En ce qui concerne, l'absorption dans la gamme spectrale infrarouge, nous constatons la présence d'une seule bande infrarouge très large comparativement aux bandes visibles, centrée autour de 1500 nm. En se référant toujours au diagramme de Dieck, nous n'avons pas pu observer les bandes des niveaux  $4I_{11/2}$  et  $4I_{9/2}$  [1].

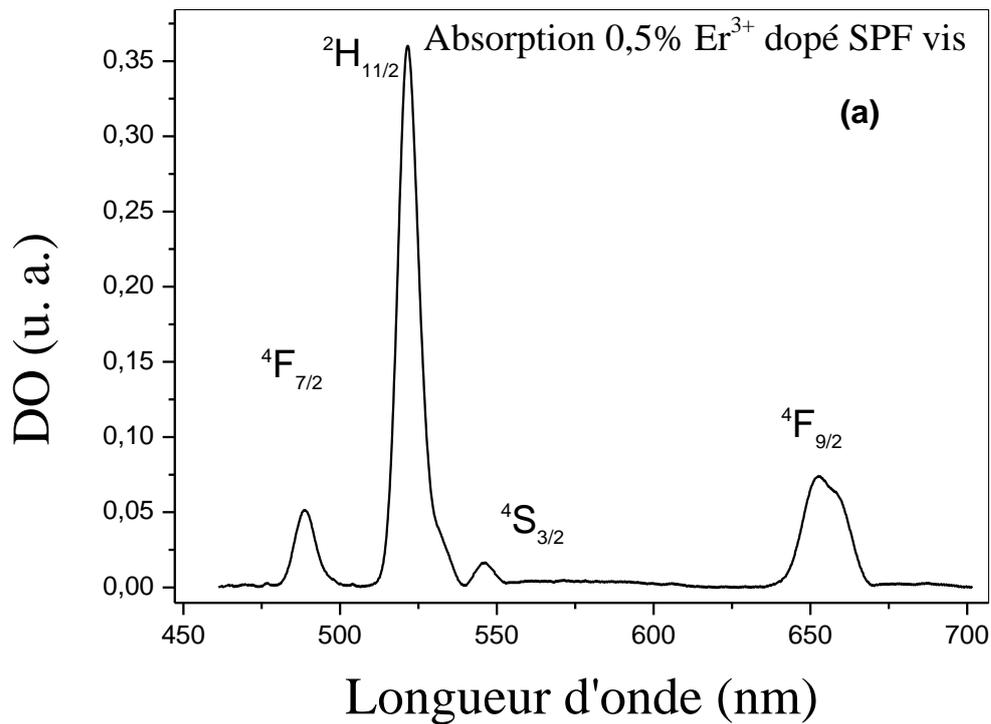


Figure III.5.a. Spectre d'absorption à température ambiante du verre SPF : Er<sup>3+</sup> dans le domaine Visible.

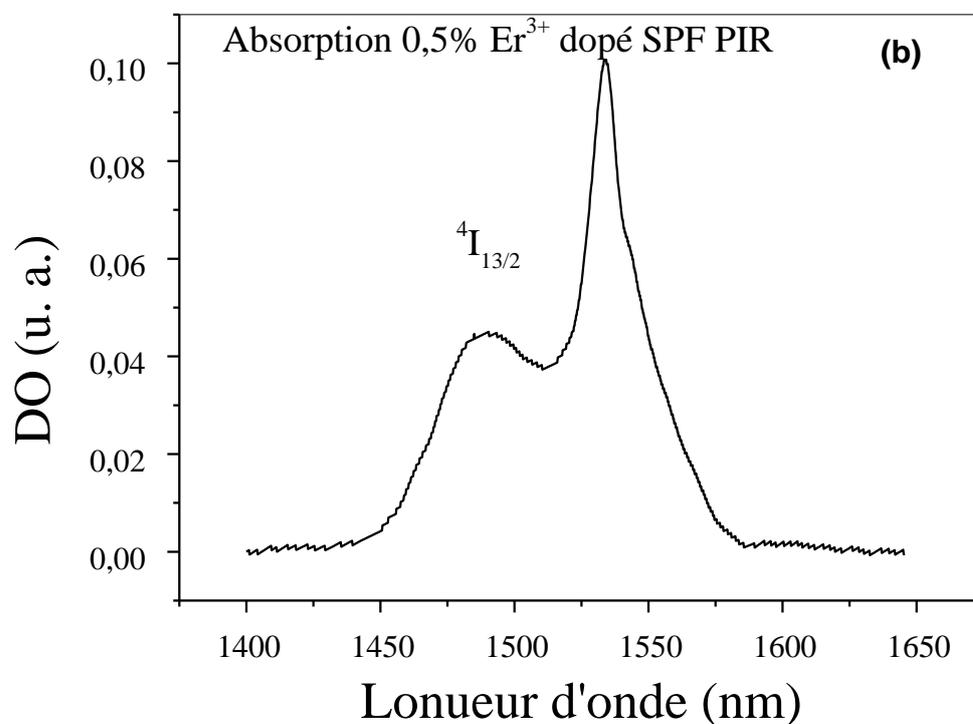


Figure III.5.b. Spectre d'absorption à température ambiante du verre SPF : Er<sup>3+</sup>

Il y a lieu de préciser que les spectres présentés ont été traités en soustrayant un fond continu et en l'exploitant par le logiciel graphique Origin 18.

### III.2.4 : Analyse de Judd-Ofelt

#### a) Approche théorique de Judd-Ofelt

Dans le perspective d'estimer les probabilités des transitions spontanées entre les niveaux dans la couche  $4f^n$  des ions de terre rares, Judd [2] et Ofelt [3] ont mis en évidence simultanément une théorie qui permet de calculer les forces de transition dipolaires électriques et magnétiques et d'en déduire les paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$  (avec  $t = 2, 4$  et  $6$ ), les rapports de branchements et les durées de vies radiatives entre les niveaux émetteurs de la configuration électronique  $4f^n$ . Les paramètres de Judd-Ofelt  $\Omega_t$  permettent ainsi de prédire l'intensité des bandes d'émission spontanées et offrent des informations sur la covalence entre les ions qui composent le verre [4].

#### b) Forces de transition dipolaires électriques calculées

Selon le formalisme de Judd et Ofelt, les forces de transition dipolaires électriques sont calculées par le biais de l'équation suivante :

$$S_{jj'}^{decal} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle j | U^{(t)} | j' \rangle|^2 \quad (\text{III. 1})$$

Cette équation inclue les paramètres  $\Omega_t$ , connus sous le nom de paramètres de J-O et les éléments de matrices réduits de l'opérateur tensoriel  $\langle U_{(t=2,4,6)} \rangle$  reflétant l'approximation du couplage intermédiaire. Notant que les valeurs de ces éléments sont constantes et indépendantes de la matrice d'accueil [5].

#### c) Forces de transition dipolaires magnétiques calculées

Les forces de transitions dipolaires magnétiques  $S_{dm}$  sont déduites en utilisant l'équation ci-après [6].

$$S_{jj'}^{dm} = \frac{h^2}{4\pi m c \pi} \langle j | L + 2S | j' \rangle^2 \quad (\text{III. 2})$$

Où  $\langle j | L + 2S | j' \rangle^2$  sont les éléments de matrices réduits de l'opérateur  $\vec{L} + 2\vec{S}$  qui ne dépend que de l'ion de terre rare [7].

### d) Forces de transition dipolaires mesurées (ou expérimentales)

Les forces de transitions totales mesurées sont déduites expérimentalement en exploitant les spectres d'absorption enregistrés à température ambiante en utilisant l'équation suivante [8].

$$S_{JJ'}^{\text{mes}} = \left( \frac{9n}{(n^2+2)^2} \right) \left( \frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2e^2} \right) \frac{1}{\bar{\lambda}} (2J+1) \int \sigma_{\text{asb}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{III. 3})$$

On aura donc besoin de la valeur de l'indice de réfraction  $n$ , de la longueur d'onde moyenne de la bande d'absorption en question et de la valeur de la section efficace intégrée de cette même bande. Les constantes universelles utilisées dans cette formule sont  $h$ ,  $c$ ,  $e$  et  $\epsilon_0$ .

Pour se faire, nous avons reporté dans le tableau III. 2 l'ensemble des valeurs des grandeurs requises pour effectuer la mesure des forces de transitions.

**Tableau III.2.** Longueurs d'onde moyennes  $\bar{\lambda}$  et sections efficaces intégrées  $\sigma_{\text{int}}$  des cinq bandes d'absorption nettes sur le spectre de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dopant la matrice vitreuse SPF.

Multiplet fondamental	multiplet excité	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\int_j^j \lambda \cdot \text{DO} d\lambda$	$\int_j^j \text{DO} \cdot d\lambda$	$\sigma_{\text{int}} = \int_j^j \text{DO} \cdot d\lambda$
$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{I}_{13/2}$	1517,99	7649,84	5,04	3,98
$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{F}_{9/2}$	661,47	788,77	1,19	0,94
$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{S}_{3/2}$	548,88	70,28	0,13	0,10
$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{H}_{3/2}$	522,24	1691,61	3,24	2,56
$^4\text{I}_{15/2}$	$^4\text{F}_{7/2}$	484,66	216,59	0,45	0,35

En soustrayant de ces valeurs de forces de transitions mesurées les valeurs des forces de transitions de type dipolaires magnétiques (calculées par la formule III.2), on obtient ainsi les forces de transitions de type dipolaires électriques moyennant le calcul suivant :

$$S_{JJ'}^{\text{DEmes}} = S_{JJ'}^{\text{mes}} - \left( \frac{9n^2}{(n^2+2)^2} \right) S_{JJ'}^{\text{DM}} \quad (\text{III. 4})$$

Par ajustement par la méthode de moindres carrés les forces de transition DE mesurées et calculées (au moyen de la formule III.1), on obtient un ensemble de trois valeurs de paramètres

## Chapitre III : Synthèse, caractérisation et spectroscopie d'absorption

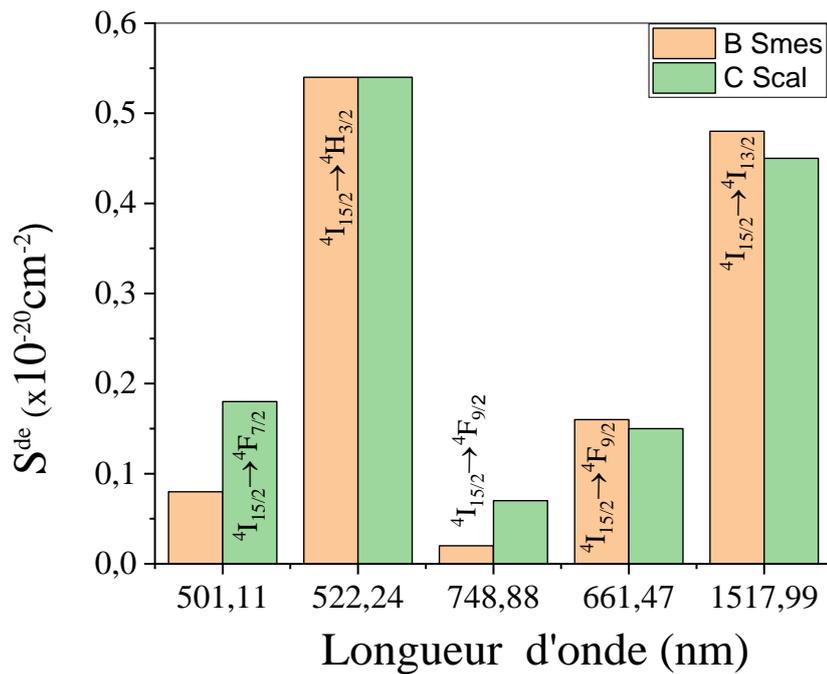
$\Omega_t$  qui donnent le meilleur ajustement. Les valeurs correspondantes sont tabulées sur le (tableau III. 3) ci-après.

Nous avons utilisé cinq bandes d'absorption pour réaliser cet ajustement (quatre bandes visibles et une bande infrarouge). Les valeurs d'ajustement obtenues sont reportées sur le tableau III. 3.

**Tableau III.3** : Forces de transitions dipolaires électriques (DE) mesurées et calculées pour cinq transitions d'absorption des ions  $\text{Er}^{3+}$

Multiplet fondamental	multiplet excité	$\bar{\lambda}$ (nm)	$S_{mes}^{DE}$ ( $\times 10^{-20} \text{cm}^2$ )	$S_{cal}^{DE}$ ( $\times 10^{-20} \text{cm}^2$ )	Résiduels ( $\times 10^{-20} \text{cm}^2$ )
${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{I}_{13/2}$	1517,99	0,48	0,43	0,05
${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{F}_{9/2}$	661,47	0,16	0,14	0,02
${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{S}_{3/2}$	548,88	0,02	0,07	-0,04
${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{H}_{3/2}$	522,24	0,54	0,54	0,00
${}^4\text{I}_{15/2}$	${}^4\text{F}_{7/2}$	484,66	0,08	0,18	-0,11

Si nous comparons graphiquement les valeurs des deux types de forces de transitions (mesurées et calculées) en fonction de la longueur d'onde, nous constatons que l'accord est meilleur pour les transitions à fortes intensités (Figure III. 6).



**Figure III.6.** Comparaison entre les forces de transitions mesurées et calculées des multiplets de l'ion Er<sup>3+</sup> dopant la matrice vitreuse SPF

### e) Qualité d'ajustement

Pour évaluer la qualité de l'ajustement effectué, nous utilisons le carré moyen de l'écart type, ou valeur quadratique moyenne, appelé RMS de l'abréviation de l'expression anglaise « Root Mean Square », nous utilisons la formule :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ}^{DEcal})_i - (S_{JJ}^{Demes})_i)^2}{q-p}} \quad (III.5)$$

Où  $q = 3$  et  $p$  est le nombre de bandes d'absorption exploitées dans ce calcul (dans le présent travail c'est cinq). La valeur obtenue est alors :  $\delta = 0.09 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Comparée à celles trouvées dans la littérature, la valeur obtenue indique qu'il y a un bon ajustement entre les valeurs des  $S_{JJ}^{Demes}$  et  $S_{JJ}^{Decal}$ , reflétant l'acquisition de paramètres  $\Omega_t$  avec une bonne précision :

Ainsi, les valeurs obtenues sont les suivantes :  $\Omega_2 = 0.72$ ,  $\Omega_4 = 0.005$ ,  $\Omega_6 = 0.30$  en  $10^{-20} \text{ cm}^2$

Le tableau III.4 compare ces valeurs  $\Omega_t$  avec celles d'autres verres oxyfluorés où le composant hôte de la terre rare est un fluorure.

## Chapitre III : Synthèse, caractérisation et spectroscopie d'absorption

**Tableau III.4.** Paramètres de Judd-Ofelt de la matrice verre SPF : Er<sup>3+</sup> comparés à ceux d'autres matrices vitreuses oxyfluorées

Verre	$\Omega_2$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\Omega_6$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\delta_{rms}$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4 / \Omega_6$	référence
SiO <sub>2</sub> -PbO-PbF <sub>2</sub> : Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	0.005	0.30	0.09	0.017	Présent travail
90NaPO <sub>3</sub> - 9PbCl <sub>2</sub> :1ErF <sub>3</sub>	0.5	0.19	1.5	0.8	0,127	[9]
NPP0 : Er <sup>3+</sup> (chlorophosphate)	0.726	0.006	0.293	0.088	0.020	[10]

Ces résultats vont servir d'informations sur l'environnement du réseau vitreux incorporant les ions de terres rares Er<sup>3+</sup>. La faible valeur de  $\Omega_2$  prédit que la liaison chimique avec les ions de terres rares est plus ionique [11] alors que la valeur élevée de  $\Omega_6$  devant  $\Omega_2$  et  $\Omega_4$  traduit le fait que la viscosité et la rigidité sont plus élevées dans le cas de notre échantillon [12].

### f) Probabilité d'émission spontanée

Dans le but d'évaluer les émissions spontanées à partir des niveaux excités, Judd et Ofelt proposent aussi dans leur modèle semi-empirique, toujours en exploitant le spectre d'absorption, de pouvoir calculer les probabilités des émissions spontanées à partir des niveaux excités aux profits des niveaux inférieurs. La formule (III. 6) [8] permet de prédire ces émissions en calculant la probabilité de transition entre le niveau J et J' par le biais de la relation :

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \left( \frac{n(n^2+1)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (\text{III. 6})$$

Le calcul des probabilités de transition pour toutes les transitions sont indiquées dans le tableau III.4.

### g) Rapport de branchement et durée de vie radiative d'un niveau émetteur

La théorie de Judd-Ofelt permet ainsi de calculer la durée de vie radiative ( $\tau_R$ ) et le rapport de branchement ( $\beta_{JJ'}$ ) de chacune des transitions d'émission. Ces deux paramètres sont d'une importance primordiale en spectroscopie laser.

La durée de vie radiative d'un niveau est donnée par la formule [8]

$$\tau_{R,J} = \frac{1}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}} = \frac{1}{\sum_{JJ'} (A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM})} \quad (\text{III.7})$$

## Chapitre III : Synthèse, caractérisation et spectroscopie d'absorption

Alors que le rapport de branchement est déduit en utilisant la formule [8]

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}} = \tau_R \cdot A_{JJ'} \quad (\text{III.8})$$

L'ensemble des valeurs trouvées sont présentées sur le tableau III.5.

**Tableau III.5.** Probabilités de transition (dipolaires électriques DE, et dipolaires magnétiques DM), rapports de branchement et durées de vie radiatives des différentes transitions des ions Er<sup>3+</sup> dopant la matrice vitreuse SPF

Transitions (émission spontanée)	$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (cm-1)	$A_{JJ'}$ de (s <sup>-1</sup> )	$A_{JJ'}$ dm (s <sup>-1</sup> )	$\beta_{JJ'}$ (%)	$\tau_{\text{rad}}$ (ms)
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	1512,58	6611,24	23,26	41,40	1,000	15,453
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	2739,00	3650,97	3,54	8,78	0,313	25,375
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	975,96	10246,29	27,03	0,00	0,687	-
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	4452,00	2246,18	0,12	1,23	0,125	92,533
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1696,00	5896,23	9,12	0,00	0,847	-
<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	810,59	12336,73	0,31	0,00	0,028	-
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3543,00	2822,47	0,66	3,16	0,032	8,250
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1947,00	5136,11	14,21	6,62	0,172	-
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	1147,00	8718,40	4,36	0,00	0,036	-
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	653,67	15298,30	91,86	0,00	0,760	-
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3176,00	3148,61	0,07	0,00	0,001	8,306
<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	1675,00	5970,15	4,71	0,00	0,039	-
<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1217,00	8216,93	3,14	0,00	0,026	-
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	843,00	11862,40	35,18	0,00	0,292	-
<sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	538,94	18554,78	77,30	0,00	0,642	-

La probabilité d'émission spontanée de la transition infrarouge à sécurité oculaire <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> est estimée à 41.40 s<sup>-1</sup> pour le verre SPF dopé 0.5 % molaire. Elle permet de prévoir une émission infrarouge efficace autour de 1512nm. Cette valeur est de même ordre de grandeur que celles présentées dans d'autres matrices vitreuses, Nous remarquons aussi que les rapports de branchement des transitions rouge et verte <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> et <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> sont respectivement

### **Chapitre III : Synthèse, caractérisation et spectroscopie d'absorption**

---

76% et 64%, indiquant que la luminescence dans le visible est dominée par ces deux émissions (rouge et verte) et permettant de prévoir peut être un processus efficace d'up-conversion dans le domaine spectral visible donnant ces mêmes émissions.

## Chapitre III : Synthèse, caractérisation et spectroscopie d'absorption

---

### Références du chapitre III

- [1] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *Applied Optics*, 2(7) (1963) 675.
- [2] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys Rev.* 127 (1962) 750
- [3] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511.
- [4] R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earth*, Edited by K.A. Gscheider and L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, Chap 58, 1987.
- [5] Cannall. W.T., Fields. P.R. and Wybourne B.G. *Journal of Chemical Physics*, 53(1966) 11
- [6] E. Kaewnuama, N. Wantana, H.J. Kim, J. Kaewkhao, *Journal of Non-Crystalline Solids* 464 (2017) 96–103
- [7] N. Saltmarsh, G.A. Kumar, M. Kailasnath, Vittal Shenoy, C. Santhosh, D.K. Sardar *Optical Materials* 53 (2016) 24–29
- [8] R. Fartas, M. Diaf, H. Boubekri, L. Guerbous, J.P. Jouart, *Journal of Alloys and Compounds* 606 (2014) 73–80
- [9] A. Babai, K.E. Aiadi, O. Bentouila, F. Rehoma and M. Poulain *Journal of Fundamental and Applied Sciences* 2012
- [10] Pradeesh K., Oton C. J., Agotiya V. K., Raghavendra M., Vijaya Prakash G. Optical properties of Er<sup>3+</sup> doped alkali chlorophosphate glasses for optical amplifiers. *Optical Materials*. 2008, 31:155–160.
- [11] V. R. Kumar, G. Giridhar *Journal of Luminescence* (2016) DOI 10.1002/bio.3150
- [12] W.T. Carnall, The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, New York, (1979) 171-208.

**Conclusion générale**

### Conclusion

Le verre oxyfluorure de composition  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  dopé  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a été développé à l'aide de la technique de trempe à l'état liquide. La structure amorphe a été confirmée par diffraction des rayons X. Le spectre d'absorption a été analysé à l'aide de la théorie de Judd-Ofelt. Les paramètres de Judd-Ofelt du verre élaboré sont plus petits que ceux d'autres verres oxyfluorures, ce qui indique une rigidité plus faible du milieu, aussi une covalence plus faible de la liaison Er-O et une asymétrie autour des sites occupés par des ions  $\text{Er}^{3+}$ . La durée de vie radiative est plus élevée pour le niveau métastable  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Il est conclu que le verre Oxyfluorure ( $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ ) est un candidat prometteur d'être milieu laser ou amplificateur optique autour des régions de 543 et 1512 nm.