

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
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 :
Hocine Riyane

**Synthèse et étude des propriétés de
luminescences de matériau solide dopé aux ions
de terre rare**

Sous la Direction de : Dr. Fartas Reda

Septembre 2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail de fin d'étude à :

Mon Dieu qui m'a montré le chemin et m'a donné la force de terminer ce travail.

Mes chers parents, Qui m'ont soutenu tout au long de mes études, qu'Allah les protège et leurs procures du bonheur pour toute la vie.

Ma seule sœur adorée ...

Mes frères ...

Mes belle nièces Tesnim et Noursin

Mes chers neveux Dhia Eddine, Moudjibe Arrahmane, Haithem, Abde Elmoumen

L'esprit caché qui m'a toujours encouragé

Toute ma famille

A tous mes professeurs

Mon directeur de Cem et Mes Collègues : toute les gens qui m'ont aidé, même avec une petite bonne parole

Remerciements

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui ma offert la puissance, la volonté et la santé pour mener ce travail à terme.

Ce travail de recherche a été accompli au laboratoire de physique des lasers et de spectroscopie d'optique et d'optoélectronique (LAPLASO) de L'UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, dirigé par Monsieur Fartas Reda docteur à l'Université de Guelma. Je le remercie vivement de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et 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 tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail

ملخص

ينحصر هذا العمل في تصنيع ودراسة الخصائص الضوئية لزجاج مؤكسد بالفلور المطعم بأيون التراب النادرة Dy^{3+} (0,5% ثم 1%).

الزجاج المؤكسد بالفلور والمطعم بأيونات الترابية النادرة Dy^{3+} تم تركيبه داخل مصفوفة: $50GeO_2 + 40PbO + (10-x)PbF_2 + xDy_2O_3$ (زجاج GBFD). حيث تم استخدام مطيافية الامتصاص للتأكد من اندماج ايونات Dy^{3+} داخل المصفوفة GBF. الاطياف الضوئية المقاسة بينت أن الانبعاث يكون كثيف عند طول الموجة 574 نانومتر (الأصفر) و484 نانومتر (الأزرق) وأقل كثافة عند 662 (الأحمر) و751 نانومتر. وتم حساب الخصائص الاشعاعية للمستوى المثار لأيونات Dy^{3+} داخل الزجاج. من خلال النتائج المتحصل عليها يقترح استخدام الزجاج المطعم بأيون التراب النادرة في التطبيقات الليزرية والشاشات الالكترونية...

الكلمات المفتاحية: الزجاج المؤكسد بالفلور، طيف الامتصاص طيف الأثارة طيف الانبعاث، زجاج GBFD، الايونات الترابية النادرة Dy^{3+}

Abstract

This work is devoted to the Synthesis and study of the luminescence properties of solid material (GBF glass) doped with rare earth ions Dy^{3+} (0.5% then 1%). Fluorogermanate glasses doped with rare earth ions Dy^{3+} were synthesized in the $50GeO_2 + 40PbO + (10-x) PbF_2 + xDy_2O_3$ system (GBFD glasses). The absorptions characterizations were used to confirm the incorporation of Dy^{3+} ions.

In the GBF matrix. The measured luminescence spectra show intense emissions at 574 and 484 nm as well as less intense emissions around 662 and 751 nm. Various radiative properties of the excite $^4F_{9/2}$ level of the Dy^{3+} ion have been calculated for glasses. The obtained results suggest the usefulness of the glasses for potential yellow laser and white LED applications.

Key words: Glass, Absorption spectrum, Excitation spectrum, Fluorescence spectrum Oxyfluoride, (GPF), Rare earth ions, Dy^{3+}

Résumé

Le présent travail est consacré à la synthèse et l'étude des propriétés de luminescence de verres oxyfluorés de type fluorogermanates de composition $50\text{GeO}_2+40\text{PbO}+10\text{PbF}_2$ (verre GPF) dopés aux ions de terres rares Dy^{3+} (0,5% et 1%). Ces verres fluorogermanates dopés aux ions de terres rares Dy^{3+} ont été synthétisés selon la composition dopée $50\text{GeO}_2+ 40\text{PbO}+(10-x)\text{PbF}_2+x\text{Dy}_2\text{O}_3$ (verres GBFD). Leur élaboration s'est effectuée selon un protocole bien décrit dans la littérature. La température de fusion du mélange est de 1055°C donc facilement réalisable par un four résistif. Les verres obtenus sont bien transparents. Un recuit à 350°C pendant 2h permet de bien solidifier. La présence de bande d'absorption sur le spectre d'absorption confirme l'incorporation des ions Dy^{3+} dans la matrice GBF. Les spectres de luminescence mesurés présentent des émissions intenses à 484 (bleue) et 574 nm, deux couleurs essentielles dans le domaine spectral visible en plus des émissions rouges moins intenses autour de 662 et 751 nm. Diverses propriétés radiatives du niveau excité $^4\text{F}_{9/2}$ de l'ion Dy^{3+} ont été calculées pour les verres. Les résultats obtenus suggèrent l'utilité des verres pour des applications potentielles de laser jaune et de LED blanches.

Mots clés :

Verre fluorogermanate, ion Dy^{3+} , spectre d'excitation, spectre d'absorption, photo luminescence, propriétés radiatives.

Sommaire

| | |
|-----------------------------|-----|
| Dédicace | |
| Remerciements | |
| Résumé..... | I |
| Sommaire..... | III |
| Liste des tableaux | VI |
| Liste des figures | VII |
| Introduction générale | 1 |

Chapitre I : La spectroscopie des ions des terres rares

| | |
|--|----|
| I. Les ions actifs de terres rares | 6 |
| I.1. Introduction | 6 |
| I.2 Terres rares | 7 |
| I.3. Configuration électronique | 8 |
| I.4. Densité de présence radiale..... | 9 |
| I.5. Niveaux d'énergie des ions des terres rares (Cas de l'ion trivalent Dy^{3+})..... | 12 |
| I.6. Termes des configurations $4f^9$ de l'ion Dy^{3+} | 13 |
| I.7. Détermination du terme spectroscopique fondamental $^{2S+1}L_J$ de la configuration $4f^9$.. | 13 |
| I.8. Diagramme d'énergie des ions Dy^{3+} | 14 |
| I.9. Action du champ cristallin | 15 |
| I.9.1 Théorie du champ cristallin | 15 |
| I.9.2 Levée de dégénérescence et sous niveaux Stark | 17 |
| I.10. Dégénérescence de la configuration $4f^9$ sous l'effet de différentes interactions | 19 |
| a) Dénombrement des états pour la configuration $4f^9$ | 19 |
| b) Dégénérescence des termes spectroscopiques ^{2S+1}L | 20 |
| c) dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ | 20 |
| d) Décomposition des multiplets en sous niveau Stark. | 20 |
| I.11. Règles de sélection | 24 |
| a) Transitions dipolaires électriques DE | 24 |
| b) Transitions dipolaires magnétiques (DM) | 24 |
| I.12 Interaction des ions terres rares avec un rayonnement électromagnétique | 25 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| I.12.1 Transitions radiatives..... | 25 |
| a) Absorption..... | 25 |
| b) Spectre d'absorption..... | 26 |
| c) Section efficace d'absorption..... | 26 |
| 1) Transmittance T | 26 |
| 2) L'absorbance A | 27 |
| 3) Loi de Beer-Lambert | 27 |
| 4) Emission spontanée..... | 28 |
| 5) Emission stimulée | 28 |

Chapitre II : Les verres

| | |
|---|----|
| II.1. Les verres | 33 |
| II.1.1 Introduction | 33 |
| II.1.2.Définition | 33 |
| II.1.3. Les grandes familles de verres pour l'optique | 33 |
| a) Les verres d'oxydes | 34 |
| b) Les verres d'halogénures..... | 34 |
| c) Les verres oxyfluorés..... | 34 |
| II.1.4 Propriétés optiques des verres..... | 34 |
| a) Transmission de la lumière..... | 35 |
| b) Indice de réfraction et dispersion..... | 35 |
| c) Indice de réfraction d'un verre composé..... | 36 |

Chapitre III : Synthèse des verres et technique de caractérisation

| | |
|---|----|
| III.1.Synthèse des verres..... | 39 |
| III. 1. 1 Préambule..... | 39 |
| III.1. 2 Protocole de synthèse..... | 41 |
| a) Pesées des différents constituant en fonction de la concentration en dopant..... | 41 |

| | |
|--|----|
| b) Choix et description du creuset..... | 42 |
| c) Processus de synthèse du verre..... | 43 |
| d) Etat du verre obtenu par trempe..... | 47 |
| e) Solidification du verre par recuit | 47 |
| f) Polissage du verre pour obtenir deux faces parallèles | 48 |
| III. 2 : Technique de caractérisation des verres GeO ₂ -PbO-PbF ₂ -Dy ₂ O ₃ dopé aux ions Dy ³⁺ | 49 |
| a) Caractérisation par enregistrement de spectres d'absorption à température ambiante... | 49 |
| b) Description de spectrofluorémètre Horiba..... | 49 |
| c) Disposition optique | 50 |

Chapitre IV : Caractérisation spectroscopique des verres synthétisés

| | |
|--|----|
| IV. 1 : Introduction..... | 54 |
| IV. 2 : Spectroscopie d'absorption de l'ion Dy ³⁺ dans le verre GeO ₂ -PbO-PbF ₂ | 54 |
| IV. 2. 1 Mode de fonctionnement du spectrophotomètre | 54 |
| IV. 2. 2 Enregistrement du spectre d'absorption..... | 55 |
| a) Enregistrement du spectre brut..... | 55 |
| b) Calibrage du spectre d'absorption en densité optique..... | 55 |
| c) Calibrage du spectre d'absorption en section efficace d'absorption..... | 58 |
| IV. 1. 3 Spectroscopie d'excitation de l'ion Dy ³⁺ dopant le verre GPF..... | 59 |
| IV.1.4 Spectroscopie de fluorescence de l'ion Dy ³⁺ dopant le verre GeO ₂ -PbO-PbF ₂ | 60 |
| Conclusion générale | 65 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | Titre | Page |
|--------------------|---|------|
| Tableau I-1 | Configuration électronique et multiplets Fondamental des ions de terres rares TR^{+3} | 8 |
| Tableau I-2 | Valeur des nombres quantiques L'extrait de la référence | 13 |
| Tableau I-3 | levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares dans des champs cristallins de symétrie donnée | 18 |
| Tableau I-4 | Termes Russell-Saunders et facteurs $Lam\lambda$ pour les configurations $4f^n$ dont Les chiffres et les notations singlets, doublets, triplets et quartets désignent le nombre de termes du type se produisant dans la configuration | 21 |
| Tableau I-5 | Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration $4f^9$ de l'ion Dy^{3+} . | 22 |

Chapitre III

| | Titre | Page |
|----------------------|--|------|
| Tableau III-1 | Caractéristique physico-chimie de la matrice étudiée | 39 |
| Tableau III-2 | Puretés des poudres initiales utilisées en synthèse | 41 |
| Tableau III-3 | Masses à peser des différents composants chimiques relatifs au verre GPF monodopé Dy^{3+} (0.5% mol.) | 41 |
| Tableau III-4 | Masses à peser des différents composants chimiques relatifs au verre GPF monodopé Dy^{3+} (1.0 % mol.) | 42 |

Chapitre IV

| | Titre | Page |
|---------------------|---|------|
| Tableau IV-1 | Conditions de mesures du spectre de fluorescence du verre GPF dopé Dy^{3+} (1%) | 60 |

Liste des Figures

Chapitre I

| | Titre | Page |
|--------------------|---|------|
| Figure I-1 | Le tableau périodique des éléments | 6 |
| Figure I-2 | Quelques minéraux porteurs des terres rares | 7 |
| Figure I-3 | Densité de probabilité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion Gd^{3+} | 10 |
| Figure I-4 | Diagramme de niveaux d'énergies des différents multiplets des ions trivalents de terres rares obtenus par Dieke | 11 |
| Figure I-5 | Diagramme énergétique de l'ion Dy^{3+} | 15 |
| Figure I-6 | Eclatement de la configuration $4f^9$ de l'ion Dy^{3+} | 19 |
| Figure I-7 | Principe du phénomène d'absorption entre deux états de l'ion Dy^{3+} | 25 |
| Figure I-8 | spectre d'absorption global e UV VIS IR SrF_2 dopé Tm^{+3} | 26 |
| Figure I-9 | spectre d'émission de $SrF_2: Tm^{3+}$ (2 mol. %) | 28 |
| Figure I-10 | Différentes transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie | 29 |

Chapitre II

| | Titre | Page |
|--------------------|--|------|
| Figure II-1 | Spectres de transmission des 3 principales familles de verres : oxydes, halogénures et chalcogénures | 33 |

Chapitre III

| | Titre | Page |
|---------------------|--|------|
| Figure III-1 | Etapes de synthèse d'un verre | 40 |
| Figure III-2 | Photographie de creuset en porcelaine (forme haute) sans couvercle utilisés dans l'étape de synthèse | 42 |
| Figure III-3 | Balance de marque METTLER TOLEDO utilisée pour peser les différents composés formant le verre dopé | 43 |
| Figure III-4 | a : Flacons contenant les poudres des composés de départ constituant le verre b : Flacon contenant la poudre de bifluorure d'ammonium NH_4HF_2 utilisée lors de la réaction de fluoration | 44 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| | | |
| Figure III-5 | Photographie du creuset en porcelaine contenant les différentes poudres de départ rebroyées et bien mélangées | 44 |
| Figure III-6 | Placement du creuset dans la chambre du four à moufle lorsqu'il est à température ambiante | 45 |
| Figure III-7 | Schéma du traitement thermique à suivre lors de l'élaboration du verre GPF | 45 |
| Figure III-8 | Sortie du creuset du four chauffé à 1055 °C en utilisant une pince métallique | 46 |
| Figure III-9 | Plaques en acier utilisées dans l'étape de coulée du bain fondu | 46 |
| Figure III-10 | Etuve de marque Nabertherm pouvant atteindre la température de 300 °C utilisée pour chauffer les plaques en acier. | 47 |
| Figure III-11 | Aspect du verre obtenu juste après trempe (avant recuit) | 47 |
| Figure III-12 | (a) : Photographie du four tubulaire de marque Nabertherm utilisé pour le Recuit des verres, (b) Verre placé dans une nacelle en porcelaine au sein du four tubulaire chauffé à 300 °C Schéma représentant les étapes du programme de recuit | 48 |
| Figure III-13 | Schéma représentant les étapes du programme de recuit | 48 |
| Figure III-14 | (a) Photographie de la polisseuse de marque MetkonForcipol 1V, (b) verre Obtenu après le recuit et polissage | 49 |
| Figure III-15 | Photographie de spectrofluorémètre de marque Horiba Fluoromax-4 disponible au sein de laboratoire LAPALSO ANNABA | 50 |
| Figure III-16 | Schéma descriptif de spectrofluorémètre Horiba | 50 |

Chapitre IV

| | Titre | Page |
|--------------------|---|------|
| Figure IV-1 | Spectre d'absorption brut enregistré à température ambiante de $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2 : \text{Dy}^{3+}(1\%)$ | 55 |
| Figure IV-2 | Spectre d'absorption enregistré à température ambiante et calibré en densité optique du verre $50\text{GeO}_2\text{-}40\text{PbO}\text{-}9.5\text{PbF}_2 : \text{Dy}^{3+} (1\%)$ | 56 |
| Figure IV-3 | Spectres d'absorptions à température ambiante du verre $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2 : \text{Dy}^{3+} (1\%)$: (b) dans le domaine 300-1200nm, (a) dans le domaine 1200-4500 nm | 56 |
| Figure IV-4 | Diagramme d'énergie des multiplets $^{2S+1}L_J$ de l'ion Dy^{3+} avec le pointé des pics d'absorption des bandes d'absorption de la matrice $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2 : \text{Dy}^{3+} (1\%)$. | 57 |
| Figure IV-5 | Spectre d'absorption à température ambiante du verre $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2 : \text{Dy}^{3+} (0,5\%)$ calibré en section efficace d'absorption dans le domaine spectral 750-1000 nm. | 58 |
| Figure IV-6 | Spectre d'excitation à température ambiante du verre GPF : Dy^{3+} (1%) | 59 |
| Figure IV-7 | Spectres de fluorescence du verre GPF : Dy (1%) suite à l'excitation avec les radiations de longueurs d'onde 351, 388, 426 et 472 nm | 61 |
| Figure IV-8 | Diagramme montrant la dépendance entre les transitions d'émission et les longueurs d'ondes d'excitation. | 62 |
| Figure IV-9 | Superposition des spectres de fluorescences en fonction des longueurs d'ondes d'excitation L'encart est le « zoom » de bandes rouges qui apparaissent aux grandes longueurs d'onde d'excitation (à savoir 426 nm et 471 nm) | 62 |

Introduction générale

Introduction générale

Les verres trouvent de plus en plus d'applications dans la science et la technologie modernes en raison de ses propriétés optiques. Les propriétés physiques et spectrales des verres de silicates, borates et phosphates dopés avec divers ions de terres rares (TR^{3+}) ont été largement étudiées dans le passé, et de nombreuses applications technologiques et commerciales ont été réalisées [1-2]. Au cours de la dernière décennie, un intérêt croissant pour le verre d'oxyde de métaux lourds, modifié avec des éléments de terres rares, a été observé, et des recherches approfondies sont menées dans le but de déplacer le bord d'absorption vers le moyen infrarouge pour les lasers et fibres optique [3-4]. Les ions de terres rares (TR) possèdent un comportement optique unique lorsqu'ils sont dopés avec des matériaux et ont ouvert la voie au développement de luminophores pour diverses applications. Ces dernières années, les études sur le verre ionique dopé TR ont suscité un grand intérêt de la part des chercheurs car la configuration électronique spéciale 4f des ions TR dans différentes matrices de verre conduit à des émissions UV [5, 6].

De nos jours, les diodes électroluminescentes blanches (White-LED) sont devenues une classe importante de dispositifs d'éclairage et ont un potentiel élevé, remplaçant les sources lumineuses traditionnelles, l'avantage est sa longue durée de vie, sa faible consommation d'énergie, sa haute fiabilité et ses caractéristiques respectueuses de l'environnement [7].

Nous le ressentons dans les utilisations domestiques où le budget alloué au changement des lampes domestiques a grandement chuté. Les ions lanthanides trivalents Dy^{3+} dopant les verres sont les mieux adaptés à la génération de lumière blanche en raison du fait qu'ils affichent deux bandes d'émission intenses correspondant à ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ à environ 480-500 nm (gamme des radiations bleues) et 580-600 nm (gamme des radiations jaunes). La gamme d'émission dépend de la nature de la matrice vitreuse en raison de son comportement hypersensible qui obéit aux règles de sélection [8-9]. La génération de la lumière blanche à partir de verres dopés par des ions Dy^{3+} peut être intéressante. Elle est obtenue selon le rapport de densité intégrée approprié du jaune au bleu (J/B) et peut être amélioré en modifiant la concentration des ions TR, la composition chimique, la longueur d'onde de pompage, le traitement thermique et l'hôte vitreux [8]. De plus, les verres dopés Dy^{3+} sont susceptibles d'être des candidats adéquats pour les lasers à semi-conducteurs à large bande. Le domaine d'applications des amplificateurs a largement progressé en raison de l'émission caractéristique dans les régions visible et proche infrarouge [10]. Il existe de nombreux avantages à utiliser l'ion Dy^{3+} , y compris des applications potentielles en lumière blanche. Donc, on peut dire

Introduction Générale

généralement que ce travail est basé sur les propriétés optiques des matériaux sous forme de verres dopés aux ions de terres rares (dans ce cas Dy^{3+}), y compris la spectroscopie. L'objectif de ce mémoire est de mener une étude des effets des ions de terres rares (Dy^{3+}) dans les verres pour les applications actives du laser. Ce mémoire est organisé en quatre chapitres tout à fait distincts. Le premier chapitre expose des généralités sur les terres rares, l'origine des leurs niveaux d'énergie, les différents mécanismes d'interaction du rayonnement électromagnétique et les divers paramètres spectroscopiques de ces ions. Dans le deuxième chapitre, nous avons jugé utile de donner des généralités sur les verres en rappelant leurs définitions ainsi que leurs principales propriétés optiques. Nous avons réservé le chapitre 3 à la partie expérimentale qui englobe le processus de synthèse et les techniques de caractérisations des échantillons verres fluorogermanates (GPF) dopés Dy^{3+} avec différentes concentrations. Enfin, le chapitre 4 rassemble toute l'étude spectroscopique des ions Dy^{3+} dopant le verre GPF, à savoir, l'absorption, l'excitation, la fluorescence sans pour autant négliger l'analyse des résultats obtenus et leur comparaison avec ceux de la littérature. Une conclusion générale exposant les principaux résultats obtenus clos ce mémoire.

Références

- [1] Y. Nageno, H. Takebe, and K. Morinaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 3081.
- [2] E. Pecoraco, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, S. Gama, and M. L. Baesso, *J. Non-Cryst. Solids.* 277 (2000) 7
- [3] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187.
- [4] M. Reben, J. Wasylak, D. Dorosz, *Proc. SPIE* 7120 (2008) 712001.
- [5] P.I. Paulose, G. Jose, V. Thomas, et al, *J. Phys. Chem. Solids* 64-5 (2003) 841.
- [6] M. Nogami, T. Enomoto and T. Hayakawa, *J. Lumin.* 97 (2002) 147.
- [7] C. Zhu, Y. Yang, G. Chen, et al., in: *Proceedings of the Ninth International Conference on Particle Physics*, October 2005, Como, Italy.
- [8] A. M. Babu, B.C. Jamalajah, J. S. Kumar, T. Sasikala and L. R. Moorthy, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 457.
- [9] K. Swapna, Sk. Mahamuda, A. SrinivasaRao, M. Jayasimhadri, T. Sasikala and L. Rama Moorthy, *Ceramics International* 39 (2013) 8459.
- [10] C. M. Reddy, B. D. P. Raju, N. J. Sushma, N.S. Dhoble and S.J. Dhoble, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015) 566.

Chapitre I :

La Spectroscopie des ions des terres rares

I. Les ions actifs de terres rares

I.1. Introduction

Le tableau périodique contient des éléments qui diffèrent dans leurs caractéristiques, c'est pourquoi on trouve plusieurs classifications comme : les gaz nobles, les métaux de transition, les terres rares... ces dernières sont reconnues depuis longtemps et pour leurs propriétés magnétiques et surtout pour leur propriétés de luminescence.

Les transitions électroniques, qui se traduisent par des bandes d'absorption et d'émission étroites, s'étendent de l'infrarouge à l'ultraviolet. La richesse des spectres optiques des terres-rares permet des applications comme luminophores des écrans de télévision, scintillateurs à usage scientifique ou matériaux lasers.

Les terres-rares appartiennent à la famille des lanthanides, qui s'étend du lanthane ($Z = 57$) au lutétium ($Z = 71$), et aux quelles il faut rajouter le scandium et l'yttrium. La figure 1.1 localise la famille des lanthanides dans le tableau périodique. Ces éléments se trouvent le plus souvent sous la forme d'ions trivalents Dy^{3+} de configuration $[Xe] 4f^N$, N étant le nombre d'électrons de la couche f.

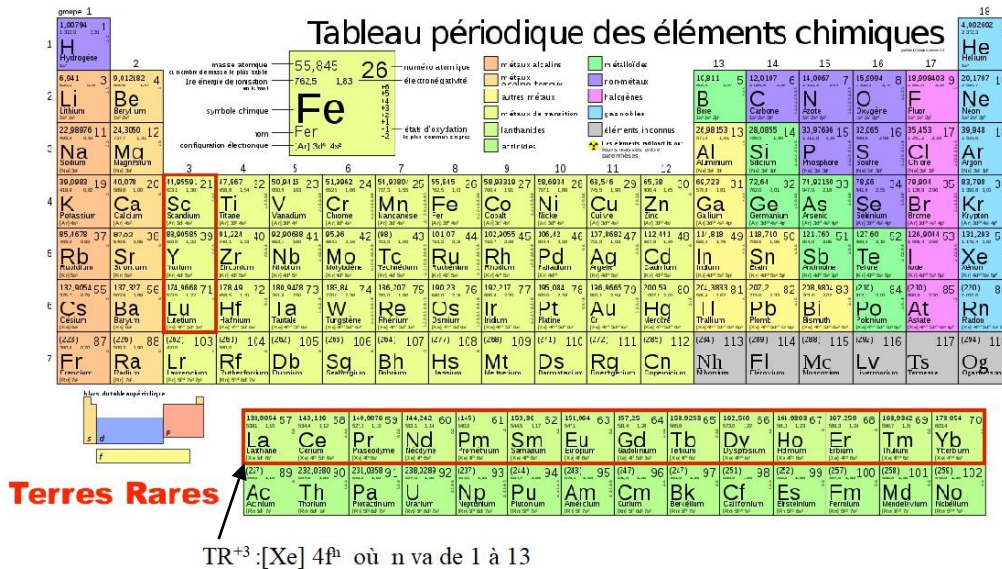


Figure I.1 : Le tableau périodique des éléments.

Les treize éléments encadrés sur la figure, numéros atomiques allant de 58 à 70, sont connus étant dans la catégorie des terres rares.

I.2 Terres rares

Les terres rares sont assez largement répandues dans la nature, on a dénombré plus de 200 minerais en contenant le nombre de minerais riches est cependant bien plus limité, on distingue habituellement trois minerais riches, la monazite, la bastnaésite et l'xénotime [1].

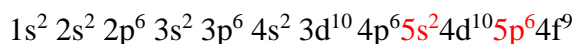


Figure I.2: Quelques minéraux porteurs des terres rares [2].

- Le terme « Terres rares » vient de la rareté historique des minéraux à partir des quels on les a isolés au 19e siècle.
- Elles ne sont pas rares :
 - ✓ aussi abondantes que le cuivre, le nickel, le zinc ou le plomb plus abondant que l'or, l'argent, le platine ou le palladium
- Elles sont cependant difficiles à concentrer et à purifier.
 - ✓ On doit généralement extraire et concentrer individuellement chacune des terres rares pour obtenir celles qui sont rentables.
- La nature chimiquement similaire des éléments de terres rares fait que plusieurs d'entre eux se retrouvent ensemble dans la structure cristalline des minéraux de terres rares.
- Ces minéraux ont donc chacun un ratio caractéristique en terres rares légères et lourdes. Certains minéraux sont ainsi riches en terres rares lourdes.
- Chaque minéralisation ou gîte minéral ont une signature spécifique

I.3. Configuration électronique :

Les ions lanthanides ont la configuration électronique du Xénon (Xe) à lequel on rajoute l'orbitale 4f :



Nous nous sommes intéressés au cours de cette mémoire à l'étude des ions trivalents Dysprosium (Dy^{3+}) où $n=9$. Il y va de soi que cette configuration est marquée par la présence des couches $5s^2$ et $5p^6$ externes à la couche 4f et qui sont totalement remplies. Ceci montre le phénomène de l'écrantage de l'environnement par les orbitales $5S^2 5P^6$ [3]

Le tableau (I.1) présente la configuration électronique et les termes spectroscopiques Fondamentaux des ions de terre rares :

Tableau I.1 : Configuration électronique et multiplets Fondamental des ions de terres rares TR^{+3} [4]

| Numéro atomique | Ion de terre rare | Configuration électronique | Nombre d'électron dans la couche | Multiplet Fondamental |
|-----------------|-------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 57 | La ³⁺ | [Xe] 4f ⁰ | 0 | ¹ S ₀ |
| 58 | Ce ³⁺ | [Xe] 4f ¹ | 1 | ² F _{5/2} |
| 59 | Pr ³⁺ | [Xe] 4f ² | 2 | ³ H ₄ |
| 60 | Nd ³⁺ | [Xe] 4f ³ | 3 | ⁵ I _{9/2} |
| 61 | Pm ³⁺ | [Xe] 4f ⁴ | 4 | ⁵ I ₄ |
| 62 | Sm ³⁺ | [Xe] 4f ⁵ | 5 | ⁶ H _{5/2} |
| 63 | Eu ³⁺ | [Xe] 4f ⁶ | 6 | ⁷ F ₀ |
| 64 | Gd ³⁺ | [Xe] 4f ⁷ | 7 | ⁸ S _{7/2} |
| 65 | Tb ³⁺ | [Xe] 4f ⁸ | 8 | ⁷ F ₆ |
| 66 | Dy ³⁺ | [Xe] 4f ⁹ | 9 | ⁶ H _{15/2} |
| 67 | Ho ³⁺ | [Xe] 4f ¹⁰ | 10 | ⁵ I ₈ |
| 68 | Er ³⁺ | [Xe] 4f ¹¹ | 11 | ⁴ I _{15/2} |
| 69 | Tm ³⁺ | [Xe] 4f ¹² | 12 | ³ H ₆ |
| 70 | Yb ³⁺ | [Xe] 4f ¹³ | 13 | ² F _{7/2} |
| 71 | Lu ³⁺ | [Xe] 4f ¹⁴ | 14 | ¹ S ₀ |

Les fonctions d'onde des électrons 4f sont en moyenne localisées à une distance plus faible du noyau que celle associées aux électrons 5s et 5p.

La conséquence d'une telle propriété est l'influence relativement faible des ions environnants lorsque l'ion de terre rare est introduit dans un solide ionique.

Contrairement à la première configuration excitée qui sert à déplacer un électron de la couche 4f à la couche 6d, la première configuration excitée correspond à un électron qui passe de la couche 4f à la couche 5d. Celle-ci devient alors la couche externe qui n'est plus écrantée puisque la couche qui produit un recouvrement avec les fonctions d'onde des ions ligands

est très importante, de sorte que cet électron est très fortement soumis à l'effet du champ cristallin.

I.4. Densité de présence radiale

La figure (I.1) montre la densité de charges radiales $P(r)$ correspondant les électrons 4f, 5s, 5p et 6s relative aux ions trivalents Gd^{3+} . Cette figure illustre clairement le fait que la couche 4f est vraiment profondément intégrée à l'intérieur des orbitales 5s et 5p. Ces couches ne sont presque pas affectées par la présence des électrons 6s, qui ont été tracés ici, en raison de l'intérêt pour le comportement de ces électrons. Les orbitales radiales sont de la forme :

$$P_{4f}(r) = \sum_{i=1}^4 C_i \cdot r^4 e^{-Z_i r} \quad (I. 1)$$

Où la condition de normalisation est :

$$\int_0^{\infty} P_{4f}(r)^2 dr = 1 \quad (I. 2)$$

Présente le carré des fonctions d'ondes radiales pour les niveaux d'énergie 4f, 5s, 5p et 6s. Il s'agit d'un calcul pour les ions Gd^{3+} . La figure (I-1) ci-dessous montre schématiquement que l'orbitale 4f est plus interne que les orbitales dans les niveaux 6s, 5p et 5s.

L'impact du champ cristallin des ions proche voisins de la matrice hôte est relativement faible devant la répulsion coulombienne ou le couplage spin-orbite.

Il est à noter que les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare incorporé dans une matrice sont proches de ceux de l'ion libre. Les niveaux d'énergie de l'ensemble des ions de terres rares ont été présentés sur le diagramme bien connu sous le nom de diagramme de Dieke [5].

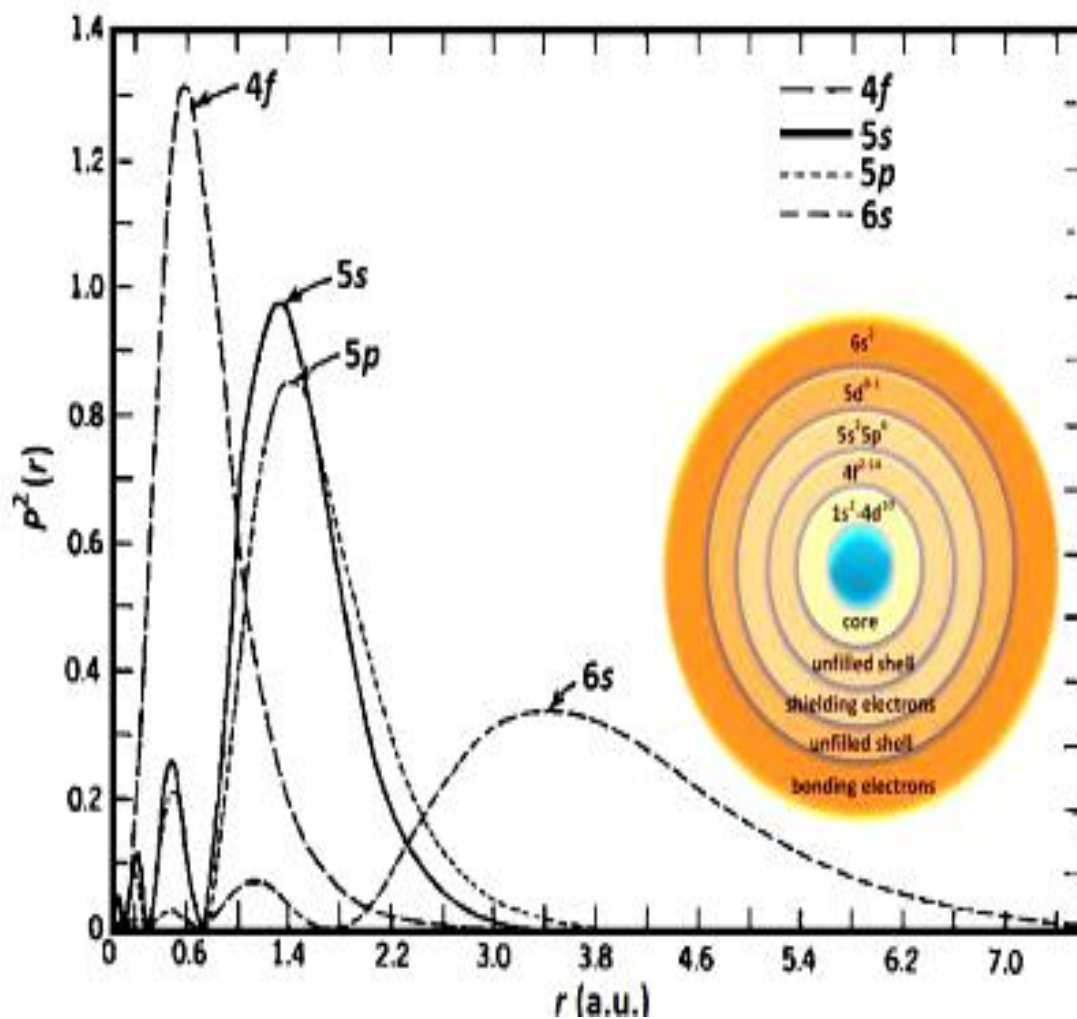


Figure I.3 : Densité de probabilité électronique des orbitales 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion Gd^{3+} . [6]

En encart, représentation schématique de la structure électronique de l'ion Gd^{3+}

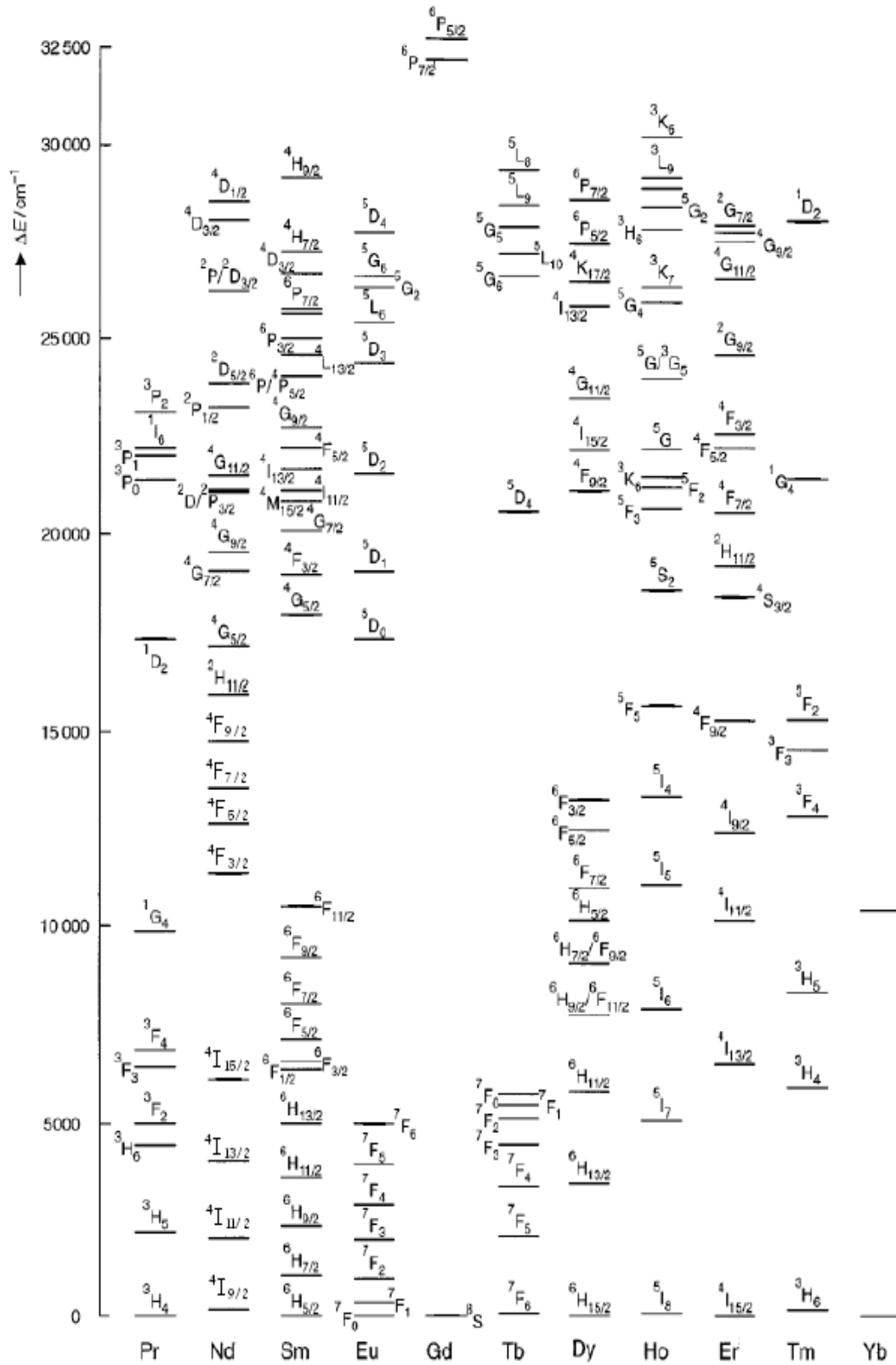


Figure I. 4 : Diagramme de niveaux d'énergies des différents multiplets des ions trivalents de terres rares obtenus par Dieke [5]

I.5. Niveaux d'énergie des ions de terres rares (Cas de l'ion trivalent Dy³⁺)

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

$$H\psi = E\psi \tag{I. 3}$$

Où

ψ : est la fonction d'onde associée à l'ion Tm³⁺.

E : l'énergie du niveau du Thulium,

H : l'hamiltonien d'interaction,

L'expression peut s'écrire :

$$H_{ion\ libre} = H_{ion\ centre} + H_{correctif} + H_{spin-orbite} \tag{I. 4}$$

L'hamiltonien $H_{champ\ central}$ 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 Dy³⁺.

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 Hartee-Fock , on peut avoir ce potentiel.

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

$$H_{champ\ central} = P_{abs}^{seul} = \frac{\prod \omega^2 \delta h \nu_p}{2 \sigma_{ES} \eta_p} \times \frac{1}{\tau_{eff}} \tag{I. 5}$$

L'hamiltonien $H_{correctif}$ s'exprime comme suit :

$$H_{correctif} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - U(r_i) \right) + \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{I. 6}$$

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

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

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

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

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot s_i \tag{I. 7}$$

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 de couplage spin-orbite, $l_i \cdot s_i$ sont respectivement le moment cinétique orbital f et le moment cinétique de spin de l'électron i ($i= 1$ à 9) de la couche 4f.

D'après l'expression (I.4), on distingue trois cas possibles selon les valeurs relatives des $H_{\text{correctif}}$ et $H_{\text{Spin-Orbite}}$. Dans le cas des ions de terres rares, on s'intéresse au cas où la relation entre eux est la suivante :

$H_{\text{correctif}} \approx H_{\text{spin-orbite}}$, ce cas nécessite le traitement simultané du 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 correspondantes aux niveaux d'énergies de l'ion de terre rares s'obtiennent en combinaisons linéaires des états de Russel-Saunders [7]

$$|4f^N \alpha SLJ \rangle = \sum_{\alpha' L' S'} C(\alpha' L' S') |4f^N \alpha' L' S' \rangle \quad (\text{I. 8})$$

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 terres de rares dans une matrice hôte. Pour déterminer les niveaux d'énergies, on garde la nomenclature $^{2S+1}L_J$ de l'approche de Russel-Saunders associée au niveau

$4f^N \alpha' L' S' \rangle$ correspondant au $C(\alpha' L' S')$ le plus grand de la décomposition linéaire (eq (I.8)).

I.6. Termes des configurations $4f^9$ de l'ion Dy^{3+}

Les niveaux d'énergie des ions de terres rares sont désignés par les multiplets $^{2S+1}L_J$. La valeur du nombre quantique \mathcal{L} détermine l'état. \mathcal{L} prend toutes les valeurs entières 0, 1, 2, 3, ... Le tableau (I.2) suivant indique l'état électronique selon la valeur de \mathcal{L} .

Tableau I.2: Valeur des nombres quantiques **L** extrait de la référence [7].

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|-----|
| 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 Dy^{3+} possède neuf électrons optiquement actifs.

La couche $4f$ est saturée quand elle compte 14 électrons. Dans le cas de l'ion Dy^{3+} , elle en possède 9 électrons, soit 5 électrons de moins.

I.7. Détermination du terme spectroscopique fondamental $^{2S+1}L_J$ de la configuration $4f^9$

Pour déterminer le multiplet spectroscopique fondamental, on respecte la règle de Hund :

✓ **Première règle de Hund (détermination du nombre quantique S) :**

L'état fondamental énergétique est celui qui minimise la répulsion Coulombienne électron-électron, c'est-à-dire S doit avoir une valeur maximale.

✓ **Deuxième règle de Hund (détermination du nombre quantique L) :**

Dans le cas où il existe plus d'un état (L,S) possédant 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)**

Pour une couche moins qu'à moitié pleine, l'état fondamental correspond à

$$J = |L - S|.$$

Pour une couche plus qu'à moitié pleine, l'état fondamental en énergie correspond à

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

$$J = S.$$

Appliquons de ces trois règles dans le cas des ions Dy^{3+} :

Le nombre d'électrons dans la couche 4f est 9, on obtient alors un Spin maximal qui vaut : $S = 5/2$, ce qui donne $2S + 1 = 6$.

Il faut aussi que le nombre quantique L soit maximal :

$$L = (-3) \times 2 + (-2) \times 2 + (-1) \times 1 + 0 \times 1 + 1 \times 1 + 2 \times 1 + 3 \times 1 = 5$$

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

Le nombre quantique J : étant donné que le nombre d'électrons appartenant à la couche 4f est 9, alors la couche est presque pleine et le nombre J doit être : $J = L + S$ soit $J = 5 + 5/2 = 15/2$, donc le multiplet fondamental de l'ion Dy^{3+} soit : ${}^6H_{15/2}$.

I.8. Diagramme d'énergie des ions Dy^{3+}

Nous avons tracé Le diagramme d'énergie des ions Dy^{3+} par le biais de logiciel Origin en exploitant la référence W.T.Carnall. Ce diagramme est formé de multiplets indiqués sur la figure (I.4) ci-dessous dans la plage énergétique étendu jusqu'au 27500cm^{-1} [8].

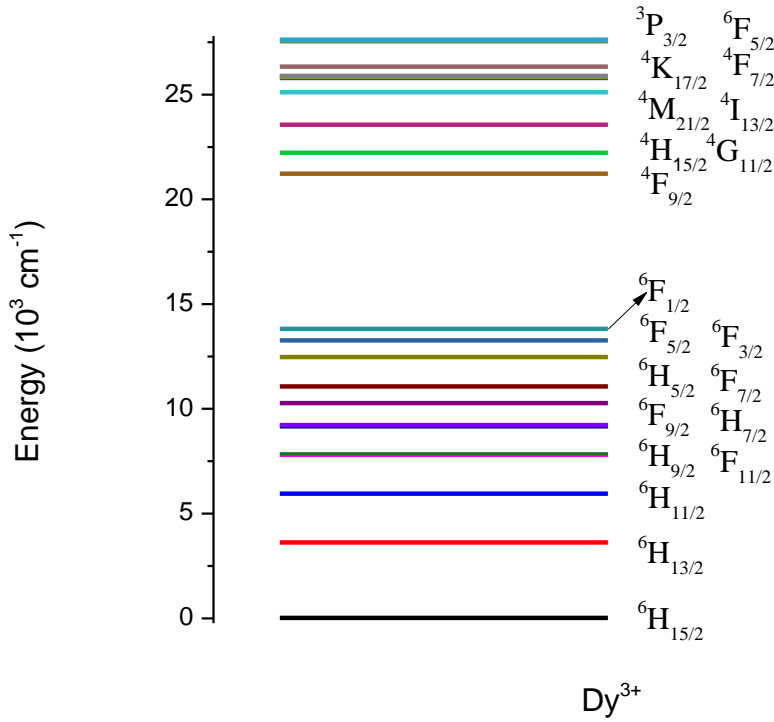


Figure I. 5: Diagramme énergétique de l'ion Dy^{3+}

I.9. Action du champ cristallin

I.9.1 Théorie du champ cristallin

Lorsque l'ion libre est incorporé dans une matrice cristalline, de façon qu'on puisse négliger les interactions entre les ions de terres rares, il devient nécessaire de prendre en compte l'interaction entre le champ électrique créé par les ligands et l'ion de terre rare. Cette nouvelle interaction est appelée champ cristallin. La première action du champ cristallin est de briser la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par la terre rare.

Cependant, la couche $4f^N$ étant isolée de l'environnement extérieur à l'ion dopant par les couches $5s^2$ et $5p^6$, l'effet du champ cristallin devient une perturbation appliquée à l'ion libre, l'hamiltonien d'un ion de TR^{3+} dans une matrice est alors :

$$H = H_{ion\ centre} + H_{Champ\ cristallin} \quad (I. 9)$$

Et l'hamiltonien du champ cristallin est :

$$H_{Champ\ cristallin} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{Z_j e^2}{\left\| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right\|} \quad (I. 10)$$

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

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

Etant donné que l' $H_{ionlibre}$ a été résolu pour une symétrie sphérique, $H_{Champcrystallin}$ va être développé en harmoniques sphériques ou bien en opérateurs se transformant comme des harmoniques sphériques[9].

L'hamiltonien du champ cristallin devient alors :

$$H_{Champ\ cristallin} = \sum_{K,q,i} B_q^K (C_q^K)_i \quad (I. 11)$$

Avec :

$$(C_q^K)_i = \left[\frac{4}{2K+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_q^K(\theta_j, \varphi_i) \quad (I.12)$$

Et les paramètres semi-empiriques B_q^K sont les paramètres du champ cristallin. Ces paramètres peuvent s'exprimer en fonction des intégrales radiales $\langle r^K \rangle$ d'un électron d'une configuration donnée de l'ion dopant.

$$B_q^K = A_q^K \langle r^K \rangle \quad (I.13)$$

L'identification des sous-niveaux d'énergie, condition nécessaire au calcul des paramètres de champ cristallin.

Les intégrales radiale $\langle r^K \rangle$ ne dépendent pas de la matrice d'accueil, les paramètres A_q^K représentent les composantes du champ cristallin, ce liés à la symétrie du site occupé par l'ion dopant, l'action du champ cristallin sur le même ion dopant peut varier. En plus, A_q^K traduit la force du potentiel des ligands et le signe de A_q^K dépende l'environnement. Le nombre de paramètre B_q^K à considérer dépend de la symétrie du site occupé par l'ion dopant. Le groupe ponctuel associé à ce site est un groupe d'opérations de symétrie : réflexion/un plan, inverse/à l'origine, et rotation autour d'un axe.

Une fois les paramètres du champ cristallin sont trouvés, les valeurs propres et les états propres de l'ensemble des sous-niveaux stark peuvent être déterminés pour le couple matrice hôte ion actif étudié. L'identification des sous niveaux stark est aisée lorsque la matrice est

monosite (l'ion dopant occupe un seul site de symétrie donnée). par contre, lorsque l'ion actif occupe plusieurs sites de symétrie différente dans la matrice, l'identification des sous-niveaux stark devient compliquée et la détermination des Bq devient difficile. D'après la loi de curie [10].

l'Hamiltonien du groupe cristallin doit rester invariant par l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel. Par conséquent, certains paramètres Bq peuvent devenir nuls quand le niveau de symétrie augmente.

I.9.2 Levée de dégénérescence et sous niveaux Stark

La symétrie sphérique de l'ion libre va être brisé par le champ cristallin, ce dernier va scinder chaque multiplet $^{2s+1}L_J$ en plusieurs sous niveaux Stark.

La levée de la dégénérescence va dépendre de la symétrie du site occupé par l'ion dopant. L'éclatement de la nature des électrons optiquement actifs.

Dans le cas de l'ion libre de terre rare, la symétrie sphérique possède un nombre maximal de sous-niveaux Stark. Contrairement, si le dopant est incorporé dans une symétrie dans un matériau transparent solide la symétrie sphérique devient détruisant. Kramers démontre dans le cas où le nombre quantique J est demi-entier, correspondant aux ions lanthanides qui possèdent un nombre impair d'électrons de la couche 4f, en l'occurrence, Ce^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , le nombre des sous niveaux Stark reste doublement dégénéré ($J+\frac{1}{2}$) et indépendant de la symétrie de site ,qui est le cas de l'ion Dy^{3+} sujet de la présente étude . Ceci conduit à avoir un nombre maximal de sous niveaux Stark égal à $J+\frac{1}{2}$ tandis que ce nombre devient $2J+1$ dans le cas d'un ion possédant un nombre pair d'électrons. Le tableau (I-3) ci-dessous rassemble le nombre de sous niveaux Stark attendus. On compte sept symétries cristallographiques classe par ordre de symétrie décroissante

Tableau I.3 : levée de dégénérescence des multiplets des ions de terres rares dans des champs cristallins de symétrie donnée [11].

| | | J=0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------|--|--------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Local symmetry | Shonflies Designation | 2J+1=1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| Cubic | O_h, T_d, O, T_h, T | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 6 | 6 | 7 |
| Hexagonal | D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D₆C_{6h}, C_{3h}, C | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 |
| Trigonal | D_{3h}, C_{3v}, D₃, C_{3i}C₃ | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 11 |
| Tetragonal | D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D₄, C_{4h}, S₄, C₄ | 1 | 2 | 4 | 5 | 7 | 8 | 10 | 11 | 13 |
| Ortorhombic | D_{2h}, C_{2v}, D₂ | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| Monoclinic | C_{2h}, C_s, C₂ | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| Triclinic | C_i, C₁ | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 |
| | | J=1/2 | 3/2 | 5/2 | 7/2 | 9/2 | 11/2 | 13/2 | 15/2 | 17/2 |
| | | | 2 | 2 | | | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 2J+1=2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| Cubic | O_h, T_d, O, T_h | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| Cubic | T | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Hexagonal | D₆ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

D'après une recherche bibliographique relative au matériau solide exploité comme une matrice d'accueil, ces résultats sont groupés dans le tableau II.1. Notre matrice est caractérisée par un champ cristallin, il en résulte que le nombre de sous niveaux Stark pour $J = 11/2$ associé au multiplet ${}^6H_{11/2}$ [12]

La figure (I. 3) résume les différentes interactions et leurs effets sur les énergies de l'ion de terre rare Dy^{3+} inséré au sein d'un solide où chaque terme de l'Hamiltonien est associé à un ordre d'écart énergétique.

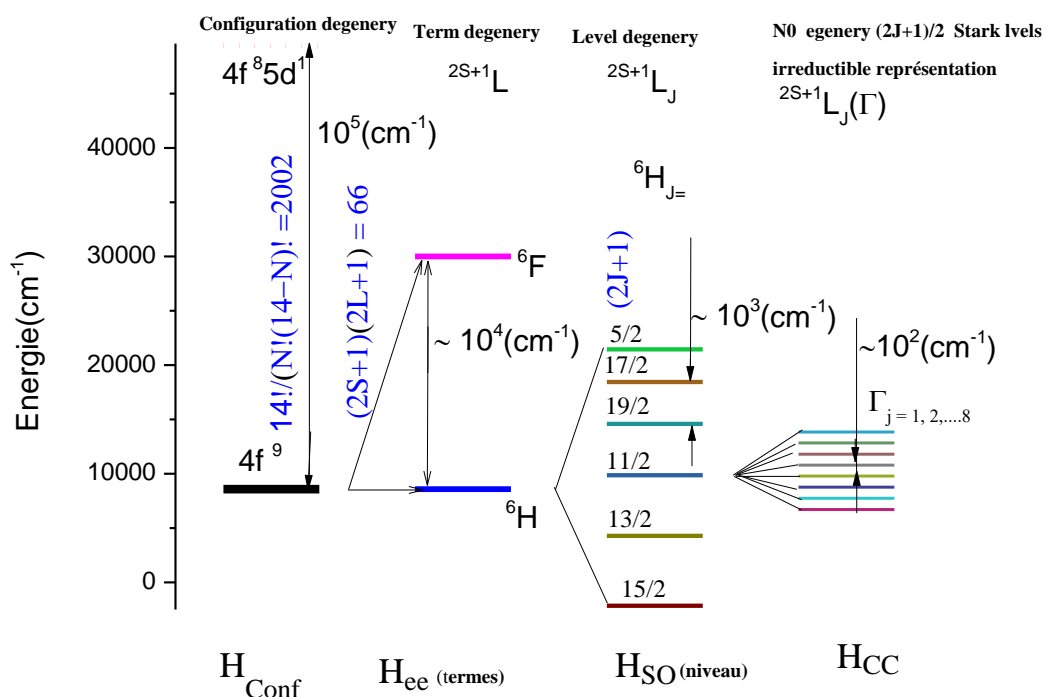


Figure I.6: Eclatement de la configuration $4f^9$ de l'ion Dy^{3+}

I.10. Dégénérescence de la configuration $4f^9$ sous l'effet de différentes interactions

a) Dénombrement des états pour la configuration $4f^9$

On peut compter Le nombre de micro-états pour toute configuration via l'expression suivante : [7,13]

$$N_L^X = \frac{N_L!}{n!(N_L-n)!} \quad (I.14)$$

Où L étant le nombre quantique de la couche considérée ($4f^n$), n représente le nombre d'électrons appartenant à la couche active f. Appliquant cette formule dans le cas de l'ion trivalent Dy^{3+} , notre choix pour la présente étude.

D'après le tableau I.2, on a $L = 3$ pour la configuration $4f$, le nombre d'électrons est $n = 9$.

Alors la dégénérescence est égale à :

$$N_L^X = \frac{14!}{9!(14-9)!} = 2002 \text{ états} \quad (I.15)$$

b) Dégénérescence des termes spectroscopiques ^{2S+1}L

Un terme spectroscopique noté ^{2S+1}L correspond à des valeurs de M_s allant de $-S$ à S , ce qui donne $2S+1$ valeurs différentes de M_s (c'est pourquoi la valeur de $2S + 1$ est appelée multiplicité de spin du terme spectroscopique). Il donne également lieu à des valeurs de M_L allant de $-L$ à L , ce qui engendre la multiplicité de moment orbital $2L+1$. Alors que le nombre d'états dérivant d'un terme donné est simplement exprimé par le produit des deux multiplicités. [13]

Dégénérescence de terme spectroscopique soit donnée par la formule (I. 16) :

$$^{2S+1}L = (2S+1).(2L+1) \quad (I.16)$$

Pour l'ion Dy^{3+} , on a 9 électrons sur la couche f donc le spin va être égal à

$S = 5/2$. De même, nous avons le nombre quantique l associé à la configuration f soit $L=5$. Dans ce cas, le terme spectroscopique ^{2S+1}L va se dégénérer en $(2 \times 5/2 + 1) \times (2 \times 5 + 1) = 66$ états.

C) dégrérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$

Par contre, le multiplet, noté $^{2S+1}L_J$, fait intervenir la valeur propre du moment cinétique total J en plus des valeurs propres S et L. Les différentes valeurs possibles des états M_L et M_s ne peuvent plus être distinctes car L et S ont été couplés en donnant un état subissant l'action de la résultante du couplage spin-orbite J. Dans ce cas, le nombre d'états décrivant le multiplet est simplement spécifié par le nombre de valeurs possibles de M_J , puisque M_J pourrait prendre les valeurs allant de $-J$ à $+J$. Donc, la dégrérescence totale du multiplet $^{2S+1}L_J$ est alors $2J + 1$.

d) Décomposition des multiplets en sous niveau Stark.

L'action du champ cristallin sur un ion de terre rare inséré dans une matrice hôte subdivise chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ de cet ion en sous niveaux appelés sous niveaux Stark dont le nombre est $2J+1$ sous niveaux pour les ions ayant un nombre pair d'électrons sur la couche 4f et $J+1/2$ sous niveaux dans le cas des ions ayant un nombre impair d'électrons. Le nombre de sous niveaux dans lesquels chaque multiplet pourrait se diviser, dépend de la symétrie du champ cristallin. Comme l'indique le tableau I.3ci-après, il y a moins de sous niveaux pour les symétries de sites ioniques plus élevées [13].

Le tableau (I.4) ci-dessous rassemble les termes spectroscopiques ^{2S+1}L des ions de terre rares (TR^{3+}).

Chapitre I : La Spectroscopie des ions des terres rares

Tableau I.4: Termes Russell-Saunders et facteurs Lamdé pour les configurations $4f^n$ dont Les chiffres et les notations singlets, doublets, triplets et quartets désignent le nombre de termes du type se produisant dans la configuration [7].

| Configu ration $4f^n$ | Ions de terre rare | Termes spectroscopiques | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|--|---|---|---|---|---|---|---|-----------------------|---|---|---|---|---|---|----------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| f^1, f^{13} | Ce^{3+}, Yb^{3+} | Doublets ($2S+1=2$) terme 2F | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| f^2, f^{12} | Pr^{3+}, Tm^{3+} | Singlets ($2S+1=1$) | | | | | | | | Triplets ($2S+1=3$) | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | S | D | G | I | P | F | | | | H | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| f^3, f^{11} | Nd^{3+}, Er^{3+} | Doublet ($2S+1=2$) | | | | | | | | Quartets ($2S+1=4$) | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | P | D | F | G | H | I | K | L | S | D | F | | | | G | I | | | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | 1 | 1 | | | | | | | |
| f^4, f^{10} | Pm^{3+}, Ho^{3+} | Singlets ($2S+1=1$) | | | | | | | | Triplets ($2S+1=3$) | | | | | | | Quintet ($2S+1=5$) | | | | | | | | |
| | | S | D | F | G | H | I | K | L | N | P | D | F | C | H | I | K | L | M | S | D | F | G | I | |
| | | 2 | 4 | 1 | 4 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 | 3 | 2 | 4 | 3 | 4 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| f^5, f^9 | Sm^{3+}, Dy^{3+} | Doublets ($2S+1=2$) | | | | | | | | Quartets ($2S+1=4$) | | | | | | | Sextet (6) ($2S+1=6$) | | | | | | | | |
| | | P | D | F | G | H | I | K | L | M | N | O | S | P | D | F | G | H | I | K | L | M | P | F | H |
| | | 4 | 5 | 7 | 6 | 7 | 5 | 5 | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 3 | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| f^6, f^8 | Eu^{3+}, Tb^{3+} | Doublets ($2S+1=2$) | | | | | | | | Triplets ($2S+1=3$) | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | S | I | I | F | G | H | I | K | L | M | N | Q | P | D | F | G | H | I | K | L | M | N | O | |

Chapitre I : La Spectroscopie des ions des terres rares

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-----------|-----------------------|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|---|-----------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 4 | 1 | 6 | 4 | 8 | 4 | 7 | 3 | 4 | 2 | 2 | 1 | 6 | 5 | 9 | 7 | 9 | 6 | 6 | 3 | 3 | 1 | 1 | |
| f^7 | Gd^{3+} | Doublets ($2S+1=2$) | | | | | | | | | | | | Quartets ($2S+1=4$) | | | | | | | | | | | |
| | | S | P | D | F | G | H | I | K | L | M | N | Q | S | P | D | F | G | H | I | K | L | M | N | |
| | | 2 | 5 | 7 | 10 | 1 | 9 | 9 | 7 | 5 | 4 | 2 | 1 | 1 | 2 | 3 | 6 | 5 | 7 | 5 | 5 | 3 | 3 | 1 | 1 |

Nous avons déterminé les différents multiplets de l'ion Thulium (Dy^{3+}) en appliquant la dégénérescence sous l'action de diverses perturbations et nous les avons reportés sur le tableau (I-5).

Tableau (I. 5) : Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration $4f^9$ de l'ion Dy^{3+} .

| Dégénérescence | Doublets | | | | | | | | | |
|-------------------------------|--|--|--|--|---|--|--|--|--|--|
| Terme ^{2S+1}L | P | D | F | G | H | I | K | L | M | N |
| $2S+1$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| S | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 1/2 |
| L | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| $ L - S \leq J \leq L + S $ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{5}{2}$ | $\frac{7}{2} \leq J$ | $\frac{9}{2} \leq J$ | $\frac{11}{2}$ | $\frac{13}{2}$ | $\frac{15}{2} \leq J$ | $\frac{17}{2} \leq J$ | $\frac{19}{2} \leq J$ |
| | $\leq \frac{3}{2}$ | $\leq \frac{5}{2}$ | $\leq \frac{7}{2}$ | $\leq \frac{9}{2}$ | $\leq \frac{11}{2}$ | $\leq \frac{13}{2}$ | $\leq \frac{15}{2}$ | $\leq \frac{17}{2}$ | $\leq \frac{19}{2}$ | $\leq \frac{21}{2}$ |
| $J =$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Multiplets $^{2S+1}L_J$ | $2P_{\frac{1}{2}}$ $2F_{\frac{3}{2}}$ | $2D_{\frac{3}{2}}$ $2D_{\frac{5}{2}}$ | $2F_{\frac{5}{2}}$ $2F_{\frac{7}{2}}$ | $2G_{\frac{7}{2}}$ $2G_{\frac{9}{2}}$ | $2H_{\frac{9}{2}}$ $2H_{\frac{11}{2}}$ | $2I_{\frac{11}{2}}$ $2I_{\frac{13}{2}}$ | $2K_{\frac{13}{2}}$ $2K_{\frac{15}{2}}$ | $2L_{\frac{15}{2}}$ $2L_{\frac{17}{2}}$ | $2M_{\frac{17}{2}}$ $2M_{\frac{19}{2}}$ | $2N_{\frac{19}{2}}$ $2N_{\frac{21}{2}}$ |

Chapitre I : La Spectroscopie des ions des terres rares

| Dégénérescence | Quartets | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|---|
| Terme ^{2S+1}L | S | P | D | F | G |
| $2S+1$ | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| S | $3/2$ | $3/2$ | $3/2$ | $1/2$ | $3/2$ |
| L | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $ L - S \leq J \leq L + S $ | $\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{5}{2}$ | $\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{7}{2}$ | $\frac{3}{2} \leq J \leq \frac{9}{2}$ | $\frac{5}{2} \leq J \leq \frac{11}{2}$ |
| J= | 1 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| Multiplets $^{2S+1}L_J$ | $4SP_{\frac{1}{2}}$ | $4P_{\frac{1}{2}}$ $4P_{\frac{3}{2}}$ $4P_{\frac{5}{2}}$ | $2D_{\frac{1}{2}}$ $2D_{\frac{3}{2}}$ $2D_{\frac{5}{2}}$ $2D_{\frac{7}{2}}$ | $4F_{\frac{3}{2}}$ $4F_{\frac{5}{2}}$ $4F_{\frac{7}{2}}$ $4F_{\frac{9}{2}}$ | $2G_{\frac{5}{2}}$ $2G_{\frac{7}{2}}$ $2G_{\frac{9}{2}}$ $2G_{\frac{11}{2}}$ |

| Dégénérescence | Sextet | | |
|-------------------------------|--|---|---|
| Terme ^{2S+1}L | P | F | H |
| $2S+1$ | 6 | 6 | 6 |
| S | $5/2$ | $5/2$ | $5/2$ |
| L | 1 | 4 | 5 |
| $ L - S \leq J \leq L + S $ | $\frac{3}{2} \leq J \leq \frac{7}{2}$ | $\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{11}{2}$ | $\frac{5}{2} \leq J \leq \frac{15}{2}$ |
| J= | 3 | 6 | 6 |
| Multiplets $^{2S+1}L_J$ | $6P_{\frac{3}{2}}$ $6P_{\frac{5}{2}}$ $6P_{\frac{7}{2}}$ | $6F_{\frac{1}{2}}$ $6F_{\frac{3}{2}}$ $6F_{\frac{5}{2}}$ $6F_{\frac{7}{2}}$ $6F_{\frac{9}{2}}$ $6F_{\frac{11}{2}}$ | $6H_{\frac{5}{2}}$ $6H_{\frac{7}{2}}$ $6H_{\frac{9}{2}}$ $6H_{\frac{11}{2}}$ $6H_{\frac{13}{2}}$ $6H_{\frac{15}{2}}$ |

I.11.Règles de sélection

L'interaction d'un ion terre rare avec un rayonnement électromagnétique peut entraîner des transitions entre les niveaux d'énergie.

Il existe des transitions dipolaires électriques et dipolaires magnétiques. Ces transitions sont régies par des règles de sélection sur (S,L, J).

a) Transitions dipolaires électriques DE

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

$$\Delta l = \pm 1 \quad |\Delta l| \leq 2l \quad (\text{I.17})$$

$$\Delta S = 0 \quad |\Delta l| \leq 1 \quad (\text{I.18})$$

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 cette dernière, ce qui conduit à un mélange entre les niveaux $4f^n$ avec les niveaux $4f^{n-1}5d^1$ qui ont une symétrie opposée, donc les transitions dipolaires deviennent permises, appelées transitions forcées DE, dans ce cas les règles de sélection s'écrivent :

$$\Delta l = \pm 1 \quad |\Delta l| \leq 6 \quad (\text{I. 19})$$

$$\Delta S = 0 \quad |\Delta l| \leq 6 \quad (\text{I. 20})$$

b) Transitions dipolaires magnétiques (DM)

Elles sont moins intenses que les transitions DE et sont autorisées dans les cas de la même symétrie ; les règles de sélection pour ces transitions pour les ions placés dans une matrice sont les mêmes que dans l'état libre comme suit:

$$\Delta l = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{I. 21})$$

$$\Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{I. 22})$$

Dans les matrices vitreuses, nous pouvons observer toutes les transitions [14].

I.12 Interaction des ions terres rares avec un rayonnement électromagnétique

Il existe des interactions des ions terres rares avec un rayonnement électromagnétique. Cette interaction donnera naissance à des transitions entre les différents niveaux d'énergie des ions, qui peuvent être classifiées en deux catégories suivantes le fait qu'elles soient accompagnées ou non par l'échange d'un photon :

-Transitions radiatives

-Transitions non radiatives

I.12.1 Transitions radiatives

a) Absorption

Lorsqu'un ion de terres rares est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , il peut absorber un photon qui le fait passer de son état fondamental E_1 vers un état de plus haute énergie E_2 , appelé état excité, l'écart énergétique $E_2 - E_1$ étant égal à l'énergie $h\nu$ du photon incident absorbé (Figure I. 5).

Si $N_1(t)$ et $N_2(t)$ représentent les populations respectives des niveaux fondamentaux (énergie E_1) et excité (énergie E_2), la variation de $N_1(t)$ du fait du seul mécanisme d'absorption est régie par :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}W N_1(t) \quad (I. 23)$$

Où B_{12} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption, W désignant la densité d'énergie du rayonnement exciteur.

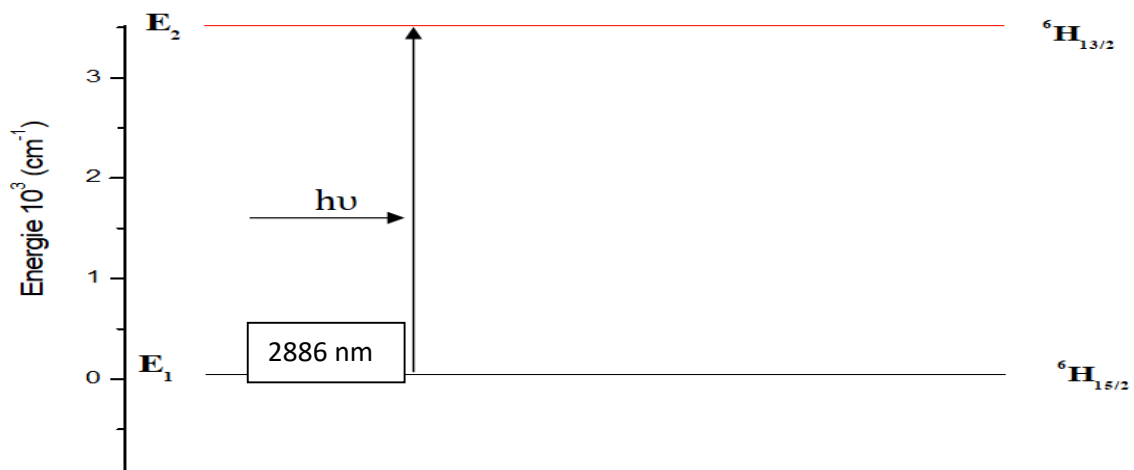


Figure I.7 : Principe du phénomène d'absorption entre deux états de l'ion Dy^{3+}

b) Spectre d'absorption

Pour enregistrer un spectre d'absorption, on compare l'intensité de signal traversant l'échantillon avec celui de signal référence I_0 . On obtient un spectre formé par des bandes relativement étroites couvrant un intervalle des longueurs d'onde dans certains domaines et absence totale sur d'autres domaines. L'appareil trace donc un graphe représentant la densité optique (DO) en fonction de la longueur d'onde λ ($DO = f(\lambda)$) Un exemple est donné sur la figure (I. 5).

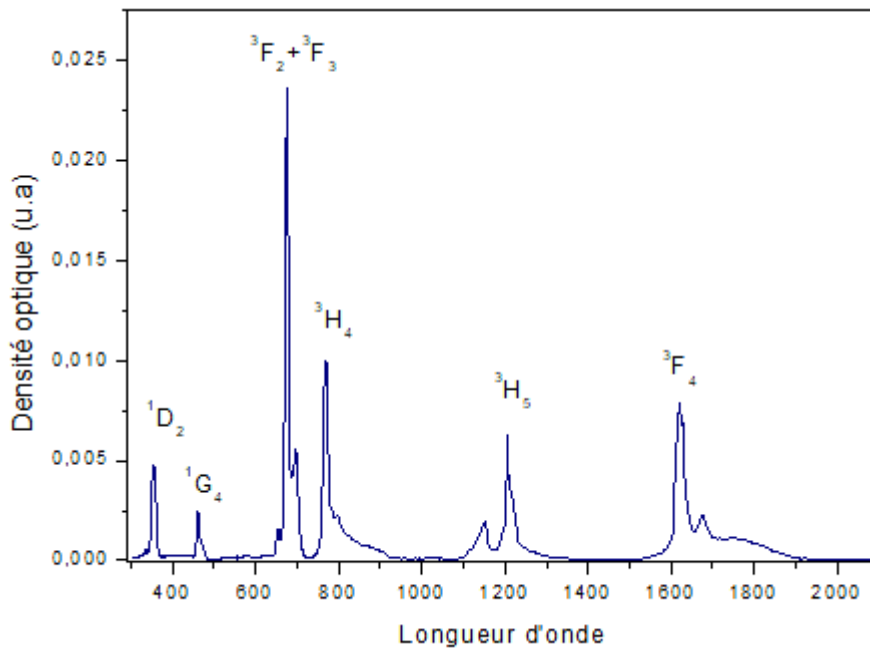


Figure I.8 : spectre d'absorption global e UV VIS IR SrF₂ dopé Tm³⁺[15]

c) Section efficace d'absorption

1) Transmittance T

Soit deux rayons lumineux identiques, le premier passe par une cuve contenant une solution référence et le second traverse une cuve remplie par une solution dont on veut connaître sa transmittance vis-à-vis du faisceau lumineux. On définit alors cette grandeur spectrophotométrie en calculant le rapport de l'intensité I traversant l'échantillon et l'intensité I_0 dite de référence. Donc T est exprimée par :

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{I. 24}$$

Souvent, on exprime la transmittance en pourcentage. Si $T = 0$ signifie que le milieu est opaque. $T = 1$ signifie qu'il est complètement transparent ($I = I_0$). On a toujours $0 \leq T \leq 1$.

2) L'absorbance A

On définit l'absorbance d'un matériau à une longueur d'onde donnée comme étant l'inverse de la transmittance T ou bien le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance et ceci en respectant la proportionnalité entre l'absorbance et l'absorption de la lumière, en exprime l'absorbance par le relation (I.17) soit

$$A = -\log T \quad \text{Soit} \quad A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{I. 25})$$

3) Loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert stipule que lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'intensité I_0 tombe sur un échantillon d'épaisseur L puis le traverse, l'intensité I de ce rayonnement après l'avoir traversé est donnée par la formule suivante :

$$I = I_0 \exp(-\mu L) \quad (\text{I. 26})$$

Où μ désigne le coefficient d'absorption de ce milieu.

Par définition, la densité optique (DO) est exprimée par cette formule :

$$DO = \log (I_0/I) \quad (\text{I. 27})$$

Ce qui donne $DO = \mu L$ (I. 28)

Du moment que la DO est fonction de L, elle est considérée comme étant une grandeur relative alors que le coefficient μ est grandeur absolue. On peut exprimer l'absorption d'un milieu par l'absorbance A qui est liée à DO par l'expression :

$$DO = A/\text{Ln}10 \quad (\text{I. 29})$$

Une autre grandeur absolue généralement utilisée en spectroscopie est la section efficace d'absorption qui est plus significative que le reste des grandeurs exprimant l'absorption d'un milieu. Elle se rapporte à l'absorption de chaque atome et est définie comme suit :

$$\sigma = \frac{\ln(10).DO}{N.l} \quad (\text{I. 30})$$

Où N est la concentration en ions par cm^3 , si L exprimée en cm alors σ est exprimée en cm^2 .

4) Emission spontanée

En effet, un ion dans l'état excité revient spontanément à son état fondamental, sans aucune action extérieure, ce phénomène appelé émission spontanée Avec

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1 \quad (\text{I. 31})$$

Dans ce processus, les photons sont émis dans toutes les directions de l'espace, sans aucune cohérence entre eux, puisque la relaxation des ions s'effectue au hasard. Dans le cas d'un ion incorporé dans une matrice cristalline, ce rayonnement, appelé luminescence, est souvent caractéristique du composé étudié. La contribution du processus d'émission spontanée à la variation de la population $N_2(t)$ du niveau d'énergie E_2 est donnée par :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2(t) \quad (\text{I. 32})$$

Où $A_{21} (\text{s}^{-1})$ est le coefficient d'Einstein pour émission spontanée [16].

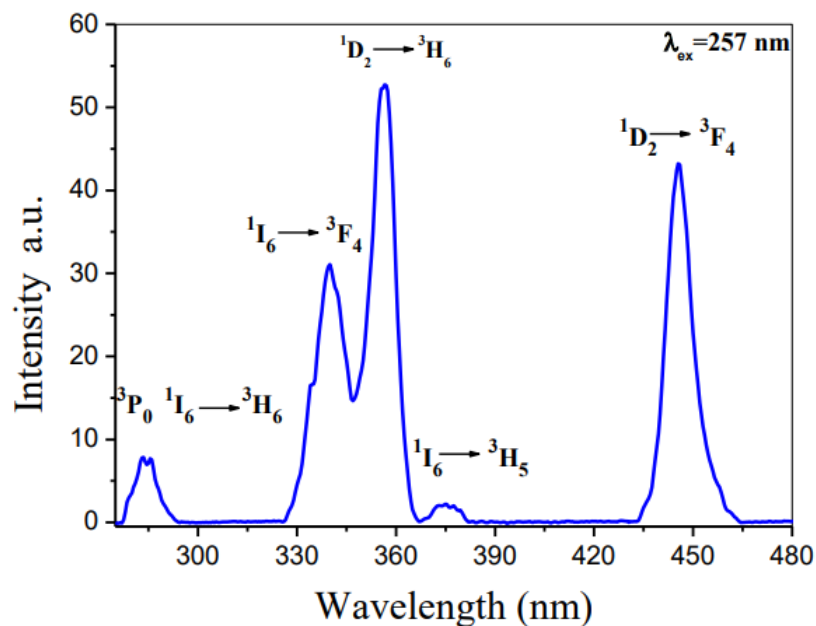


Figure I.9 : spectre d'émission de $\text{SrF}_2 : \text{Tm}^{3+}$ (2 mol. %) [15]

5) Emission stimulée

Lors de l'émission stimulée, l'atome dans l'état excité 2 interagit avec un photon incident, d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$. Lors de cette interaction, l'atome 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).

Chapitre I : La Spectroscopie des ions des terres rares

Les photons stimulés viennent donc augmenter l'énergie de l'onde incidente, sans s'en distinguer. L'émission stimulée peut être comparée à une duplication de la lumière, et est à la base du phénomène d'amplification optique et de l'effet laser [17].

Probabilité d'émission en fonction du coefficient d'Einstein B_{21} est déterminée :

$$W_{21}(\vartheta) = B_{21}\rho(\vartheta) \quad (\text{I. 34})$$

Les populations du niveau N_2 se représente :

$$\frac{dN_2}{dt} = -W_{21}N_2 \quad (\text{I. 35})$$

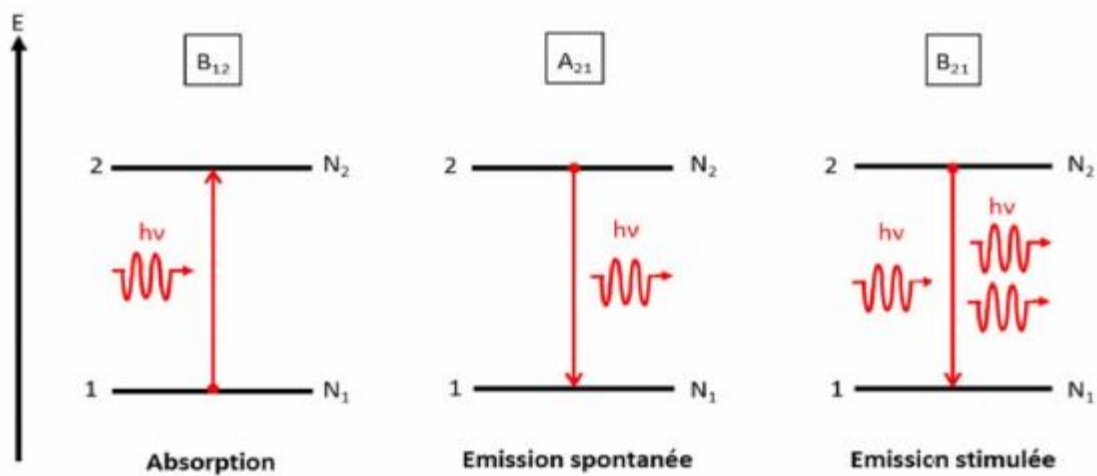


Figure I. 10 : Différentes transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie [18]

Références du Chapitre I

- [1] B.Nathalie, thèse de master, Université Libre de Bruxelles, 2014.
- [2] K.Bru, P.Christman, J.F Labbé, G.Lefebvre, rapport public, Panorama 2014 du marché des Terres Rares, 2015.
- [3] M. R. Soulard thèse doctorat Université CAEN 2011.
- [4] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley and Sons Ltd 1 (2006) 10.
- [5] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, Applied Optics, 2(7) (1963) 675.
- [6] A.J. Freeman, R.E. Watson. Phys. Rev. 127 (1962) 2058-2075.
- [7] E. U. Condon, G. H. Shortley The Theory of Atomic Spectra Cambridge University press, (1959).
- [8] W.T.Carnall, P.R. Fields, and K.Rajnak, All The Physics of your journals, 49 (1968) 4424
- [9] B.G. Wybourne, spectroscopic properties of rare earth, Interscience Publishers (1965)
- [10] Morrison.C.A, Leavitt.R.P,J.Chem.Phys,71(6)(1979)2366.
- [11] Kh.Saidi, etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares, thèse de doctorat d'état, université badji mokhtar-annaba,2006
- [12]P. Y.Tigreat, thèse doctorat Université de CAEN 2001.
- [13] B.M. WALSH, B. Di Bartolo and O. Forte (eds.), Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, (2006) 433.
- [14] Y.JESTIN, thèse de doctorat, université de Maine, 2002.
- [15] F. Bougradja ,M.Diaf , R. Fartas, H. Boubekri , S. Khiari, Optical Materials 108 (2020) 110143.
- [16] A.Sayoud, Thèse de doctorat, Mesure de la température par photoluminescence : Application à la microscopie thermique à sonde locale, Université Badji Mokhtar Annaba, 2013.
- [17] S.Mihi, Thèse de Doctorat, Université de Biskra ,2019.
- [18] R.Chahal, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2015.

Chapitre II :

Les verres

II.1. Les verres

II.1.1 Introduction

Les verres sont connus et utilisés depuis longtemps. On cite leur première apparition au III^{ème} millénaire avant J.C. au Moyen-Orient, en Egypte et en Algérie. Ils ont toujours été des vecteurs de développements techniques.

Au sens commun, le verre est un matériau dur, fragile (cassant) et transparent à la lumière visible, à base d'oxyde de Silicium (Silice SiO_2 , le constituant principal du sable). Les verres silicatés transparents sont les plus répandus, par exemple pour les fenêtres, les bouteilles ou les verres à boire. Il existe cependant d'autres types des verres organiques ou métalliques.

Le matériau verre possède des propriétés qui autorisent des applications dans des domaines de grande diffusion (vitrage...) jusqu'à des applications à très forte valeur ajoutée (bijouterie, optique de précision). Le verre est utilisé essentiellement en optique pour ses propriétés réfringentes (lentilles, vitres, verres de lunettes).

II.1.2. Définition

Le verre est un solide non cristallin, amorphe aux rayons x c'est-à-dire comme celle d'un liquide figé, il possède une structure désorganisée dépourvue d'ordre à longue distance et n'y a aucune périodicité dans l'arrangement des atomes.

II.1.3. Les grandes familles de verres pour l'optique

Nous distinguons trois grandes familles de verres pour l'optique : les oxydes, les halogénures et les chalcogénures.

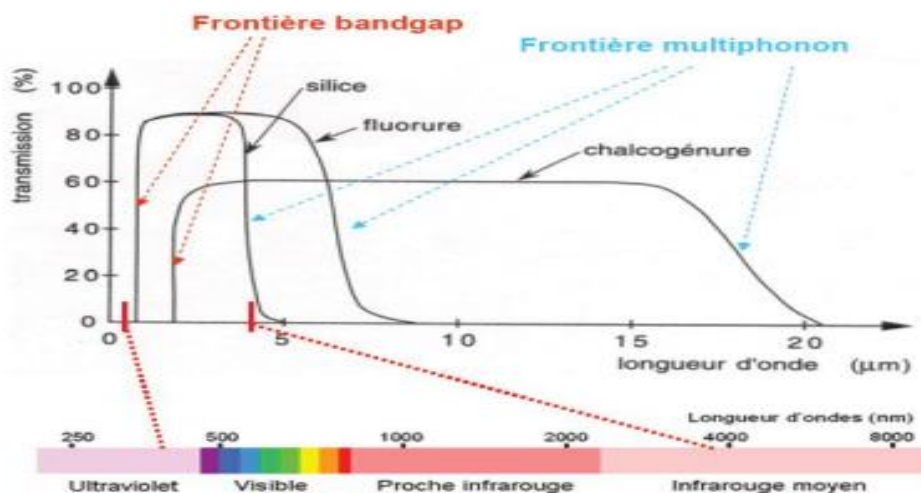


Figure II.1 : Spectres de transmission des 3 principales familles de verres : oxydes, halogénures et chalcogénures [1]

a) Les verres d'oxydes

Les oxydes SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 et Sb_2O_3 peuvent former des verres seuls ou en association avec un ou plusieurs autres oxydes. Ils se caractérisent par d'excellentes propriétés thermomécaniques et une bonne durabilité chimique. Dans le domaine de l'optique, on utilise les verres de silice pour leur très grande pureté et leur bonne tenue aux températures élevées. Ils présentent cependant un domaine de transparence limité dans l'infrarouge ne s'étendant que jusqu'à $3 \mu\text{m}$ (Figure II.3.1).

b) Les verres d'halogénures

Les verres à base d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) transmettent plus loin dans l'infrarouge que les verres d'oxydes. Cette limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds comme le fluor, le chlore, le bore ou l'iode, les énergies de vibration moléculaires des réseaux vitreux sont réduites et la transparence dans l'infrarouge est étendue (Figure II.3.1). Pour la plupart, les verres d'halogénures sont instables chimiquement. Seuls les verres de fluorures présentent des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes [2].

Les composés ZrF_4 , AlF_3 et GaF_3 se sont révélés être essentiels à l'obtention de verre lorsqu'ils sont mélangés à d'autres fluorures. Le verre fluorure largement commercialisé est le ZBLAN (53ZrF_4 , 20BaF_4 , 4LaF_3 , 3AlF_3 , 20NaF). Il fait l'objet de nombreuses études en optique infrarouge et dans l'amplification optique.

c) Les verres oxyfluorés

Mélange des constituants oxydes à des fluorures. Ce type de verre 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.1.4 Propriétés optiques des verres

La propriété optique la plus connue est l'indice de réfraction ainsi que toutes les notions de transmission et de réflexion qui en découlent. Si l'on y ajoute l'absorption, la diffusion et la dispersion de la lumière.

Les propriétés optiques des verres sont basées sur l'interaction de milieu avec l'énergie des ondes électromagnétiques [4].

Parmi les propriétés spécifiques des verres, la plus connue est une propriété optique, la transmission de la lumière.

a) Transmission de la lumière

Elle est définie par le facteur :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.1})$$

I_0 Étant l'intensité de la lumière incidente et I est celle recueillie après la traversée du matériau. [5]. L'absorption de la lumière est formulée par la loi Beer-Lambert [6] de telle sorte que l'intensité d'un rayonnement électromagnétique traversant un matériau subit une dégradation exponentielle en fonction de l'épaisseur et la concentration des espèces absorbantes :

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha X} \quad (\text{II.2})$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : est l'intensité de la lumière sortante.

α : est le coefficient d'absorption

X : est la longueur du trajet optique.

En effet, les verres les plus courants sont transparents à la lumière visible ($400 \leq \lambda \leq 700$ nm).

Cette transparence est due à la structure même

b) Indice de réfraction et dispersion

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

$$n = \frac{c}{c_v}$$

Dans le vide, la vitesse de la lumière est la même quelle que soit la longueur d'onde, ce qui n'est plus le cas dans tous les autres milieux. Donc l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde et, normalement décroît lorsque la longueur d'onde λ augmente. Cette variation porte le nom de dispersion et définie par la relation [4]

$$D = \frac{dn}{d\lambda} \quad (\text{II.3})$$

c) Indice de réfraction d'un verre composé

Chapitre II : Les verres

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 :

$$n_s = 1 + \left(\frac{\sum a_M N_M}{V} \right) \quad (\text{II.4})$$

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) [7].

Références du Chapitre II

- [1] Y. Ledemi, Université Européenne de Bretagne, 2009 (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00403661/document>).
- [2] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Materials Research Bulletin, 10 -4 (1975) 243.
- [3] M.J. Dejneka, J. Non Cryst. Solids 239 (1998) 149.
- [4] F. Rehouma, Institut national polytechnique de Grenoble, (1994).
- [5] J.P. Pérez, Optique : Fondements et application, 7ème Edition, Dunod (2004).
- [6] E. Beer, Annalen der Physik und Chemie, 86(1852)78.
- [7] B.Omar, thèse de magister, Université de Biskra, 2005.

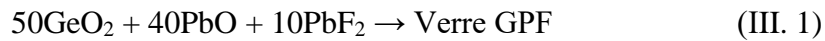
Chapitre III :

Synthèse des verres et technique de caractérisation

III.1.Synthèse des verres

III. 1. 1 Introduction

Le verre fluorogermanate pure élaboré selon la composition suivante :



Dans la suite, nous citerons ce verre comme étant le verre GPF.

a)Caractéristiques physiques du verre étudié

Nous résumons sur le (tableau III .1) les principales caractéristiques physiques du verre oxyfluorés $50\text{GeO}_2+40\text{PbO}+10\text{PbF}_2$ collectées de la littérature.

Tableau III .1 : caractéristiques physiques de la matrices étudiées (GPF)

| Caractéristiques | $50\text{GeO}_2-40-\text{PbO}-\text{PbF}_2$ (GPF) |
|---|--|
| Structure | Amorphe |
| Température de Fusion ($^{\circ}\text{C}$) | 1055 [1] |
| Température de cristallisation ($^{\circ}\text{C}$) | 415 [2] |
| Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$) | 350 [1, 2] |
| Fréquence de coupure (cm^{-1}) | 337 [1] |
| Indice de réfraction | $n = 1.65$ [3, 4] $\lambda = 643.8\text{nm}$ [3] |
| Domaine de transparence (nm) | 200-6000 (ultra transparent) [5] |
| Energie maximale de phonon (cm^{-1}) | 500-600 [1] |

b) Composition molaire des composés

La composition molaire des constituants est donc celle donnée dans le tableau ci-après :

| Composant chimique | GeO_2 | PbO | PbF_2 |
|--------------------------|----------------|--------------|----------------|
| Composition molaire en % | 50 | 40 | 10 |

C'est une composition chimique arrêtée selon les travaux de G. Dantelle dans sa thèse de Doctorat [1]. Elle est bien stable et permet de synthétiser ce verre oxyfluoré d'une manière aisée lorsqu'on respecte scrupuleusement les pesées des différents constituants et le traitement thermique adéquat cité dans cette même référence que nous exposons dans le sous-paragraphe III. 1.1.

Lorsqu'on dope cette matrice avec des ions de terres rares (dans notre cas Dy^{3+}) obtenus à partir de trifluorures de terres rares (TR) de formule chimique TRF_3 ou oxyde de terre rare TR_2O_3 , la composition correspondante est la suivante :



Les compositions molaires en % deviennent comme indiqué dans le tableau ci-après :

| Composant chimique | GeO_2 | PbO | PbF_2 | Dy_2O_3 |
|--------------------------|---------|-------|---------|-----------|
| Composition molaire en % | 50 | 40 | 10-x-y | x |

Dans le présent mémoire nous sommes intéressés au monodopage de verres GPF par des ions Dysprosium (Dy^{3+}). Les ions de terres rares disponibles au marché sont conditionnés soit se forme des fluorures de terre rares (TRF_3) ou d'oxydes de terre rares (TR_2O_3).

Etant donné que la matrice d'accueil est de type fluorure (PbF_2), il est judicieux alors d'utiliser un dopant de même type, c'est à dire TRF_3 . Dans le cas où le fluorure n'est pas disponible, on peut utiliser l'oxyde de terre rare moyennant une réaction de fluoration avec le bifluorure d'ammonium $NH_4(HF)_2$. Les étapes d'élaboration du verre sont schématisées par le schéma synoptique suivant :

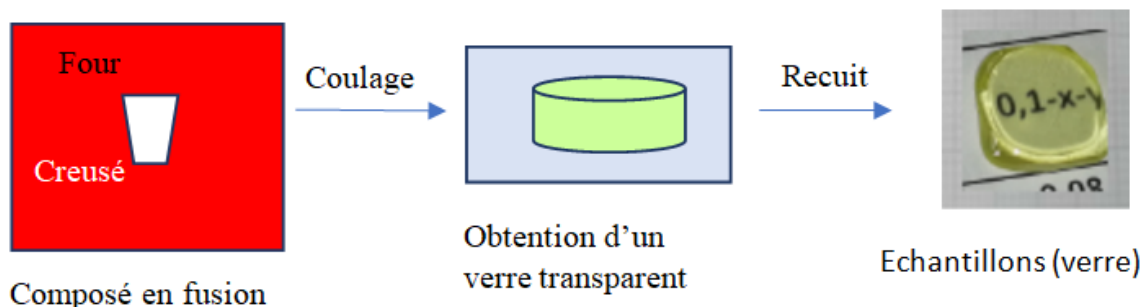


Figure III. 1 : Etapes de synthèse d'un verre

Après pesée et broyage fin des différents constituants du verre à synthétiser, ils sont placés dans un creuset qu'on met dans un four suivi de la coulée du verre fondu puis solidification du verre par un traitement thermique approprié.

III.1. 2 Protocole de synthèse

a) Pesées des différents constituant en fonction de la concentration en dopant

Le protocole de synthèse consiste tout d'abord à choisir les constituants ayant une très bonne pureté au moins de l'ordre de 2N puis exécuter leurs pesées avec une balance de précision allant au moins jusqu'au dixième de milligramme. Nous avons synthétisé deux échantillons vitreux, le premier étant dopé avec une concentration molaire de 0.5% en ions Dy^{3+} , le second échantillon étant aussi dopé avec le même dopant avec une concentration double soit 1%.

Le tableau III.2 ci-après montre la pureté des poudres initiales utilisées.

Tableau III.2 : Puretés des poudres initiales utilisées en synthèse

| Poudre initiale | Pureté |
|--------------------------------|-------------|
| GeO ₂ | 99.999 (5N) |
| PbO | 99,000 (2N) |
| PbF ₂ | 99.997 (4N) |
| Dy ₂ O ₃ | 99.990 (4N) |

La préparation des échantillons des verres a été effectuée à partir du mélange stœchiométrique des produits de départ selon la réaction III.2. La charge à mettre dans le creuset est de 5g. Les masses à peser des différents constituants du verre dopé sont montrées dans les tableaux III. 3 et III. 4 pour les deux verres étudiés.

Tableau III.3 : Masses à peser des différents composants chimiques relatifs au verre GPF monodopé Dy^{3+} (0.5% mol.)

| Matrice 1 | 50% GeO ₂ +40% PbO+9,5% PbF ₂ +(x = 0,5)% Dy ₂ O ₃ | | | |
|----------------------------|--|----------|------------------|--------------------------------|
| Composants chimiques | GeO ₂ | PbO | PbF ₂ | Dy ₂ O ₃ |
| % molaire | 50 | 40 | 10-x= 9,5 | x= 0,5 |
| Masses molaires M (g/mole) | 104,6088 | 223,1994 | 245,1968064 | 372,9982 |
| Nombre de mole n | 0.3137 | 0.5354 | 0.1397 | 0.0112 |
| masse pesée (g) | 1,5685 | 2,6770 | 0.6985 | 0.0560 |

Tableau III.4 : Masses à peser des différents composants chimiques relatifs au verre GPF monodopé Dy³⁺ (1.0 % mol.)

| Matrice 1 | 50% GeO ₂ +40% PbO+9,5% PbF ₂ +(x = 1)% Dy ₂ O ₃ | | | |
|----------------------------|--|----------|------------------|--------------------------------|
| Composants chimiques | GeO ₂ | PbO | PbF ₂ | Dy ₂ O ₃ |
| % massique | 50 | 40 | 10-x= 9 | X= 1 |
| Mass molaires M (g/mol) | 104,6088 | 223,1994 | 245,1968064 | 372,9982 |
| n (mol) | 0.3125 | 0.5334 | 0.1318 | 0.0223 |
| m (g) pesés | 1,5624 | 1,5624 | 2.6669 | 0.1114 |

b) Choix et description du creuset

Le choix du creuset approprié dépend de plusieurs paramètres et particulièrement la température de fusion des différents composés du verre à élaborer mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même ainsi que sa disponibilité sur le marché et bien sûr son coût d'achat.

Dans notre cas, nous avons utilisé un creuset en porcelaine de la firme ISOLAB ce creuset est fabriqué avec des matières premières de haute pureté et est produit avec une qualité uniforme, une structure compacte et imperméable aux fuites gazeuses. La résistance mécanique et chimique, excellente résistance aux acides, ainsi qu'aux changements de température, ce qui les supporte sans rupture, explosion ou déformation. Supporte une température jusqu'au 1200°C, compatibilité chimique supérieur au verre.



Figure III.2 : Photographie de creuset en porcelaine (forme haute) sans couvercle utilisés dans l'étape de synthèse

c) Processus de synthèse du verre

La pesée des différents produits de départ s'effectue d'une manière précise pour obtenir une charge totale de 5g. Ces produits sont, tout d'abord, bien rebroyés et mélangés dans un mortier en agate (figure III.3).

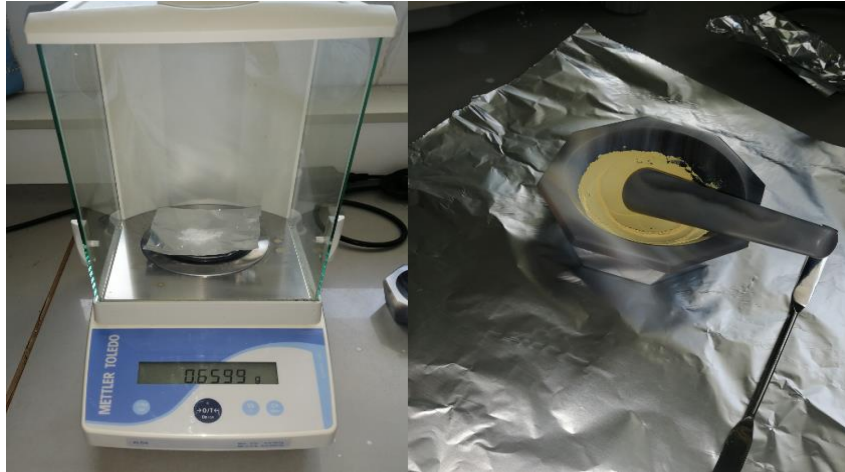


Figure III.3 : Balance de marque METTLER TOLEDO utilisée pour peser les différents composés formant le verre dopé

Ensuite, nous rajoutons une petite quantité de bifluorure d'ammonium $\text{NH}_4(\text{HF})_2$ (figure III. 4). Ce composé fluorant est ajouté en excès afin d'ajuster la baisse de fluor pendant l'augmentation de la température du four, Il se trouve sous forme d'une poudre cristallisée blanche qui fond à 125 °C. Au-delà de cette température, il se dissocie en fluorure d'ammonium NH_4F et en acide fluorhydrique HF . Avec l'augmentation de la température, le fluorure d'ammonium se décompose en ammoniac NH_3 et en acide fluorhydrique HF [6]. Les vapeurs de HF formées permettent de limiter l'oxydation de PbF_2 .

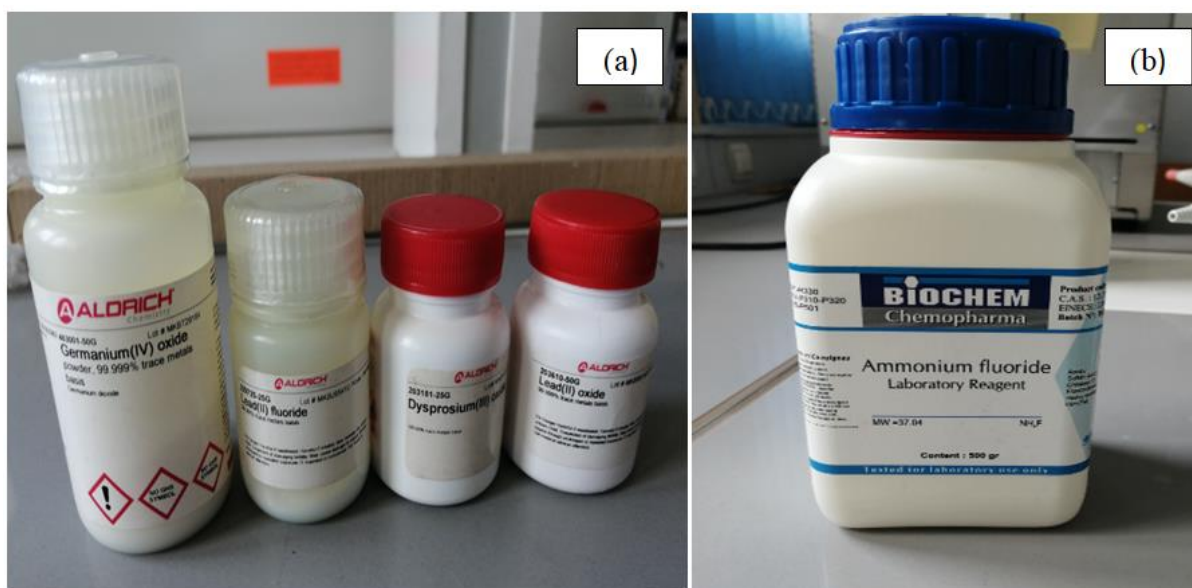


Figure III.4 a : Flacons contenant les poudres des composés de départ constituant le verre
b : Flacon contenant la poudre de bifluorure d'ammonium NH_4HF_2 utilisée lors de la réaction de fluoration

Après avoir placé le mélange en poudre dans le creuset en porcelaine, nous l'introduisons dans la chambre d'un four à moufle de marque Nabertherm pouvant atteindre la température de 1200 °C. Ces deux actions sont schématisées sur les figures III.5 et III.6 ci-après représentées.



Figure III. 5 : Photographie du creuset en porcelaine contenant les différentes poudres de départ rebroyées et bien mélangées



Figure III.6 : Placement du creuset dans la chambre du four à moufle lorsqu'il est à température ambiante

Ensuite nous procédons au chauffage du four selon le programme de traitement thermique indiqué sur la figure III.7.

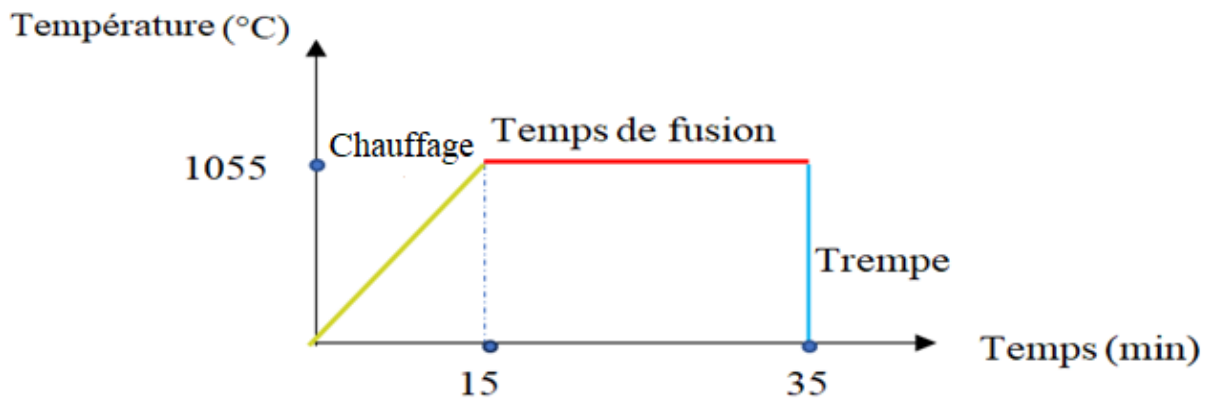


Figure III.7 : Schéma du traitement thermique à suivre lors de l'élaboration du verre GPF

Il y a donc, une montée en température jusqu'à 1055 °C pendant 15 mn suivie d'un palier à 1050 °C pendant 20 mn. Ces indications du protocole thermique sont relevées de la thèse de G. Dantelle [1].

Cette température permet d'obtenir un bain fondu dans le creuset. Ensuite, nous procédons à une coulée rapide et avec habileté du liquide (trempe) à l'intérieure d'une bague en cuivre placé sur un bloc en acier préalablement chauffé à 150 °C dans une étuve (Figure III. 8 et 9) offrant une circulation d'air forcée et une excellente homogénéité de température (figure

III.10). Juste après la trempe, nous mettons sur la bague une deuxième plaque en acier elle aussi préalablement chauffée à 150 °C [1] dans le but d'aplatir le haut de la « boule » de verre qui s'est formée.

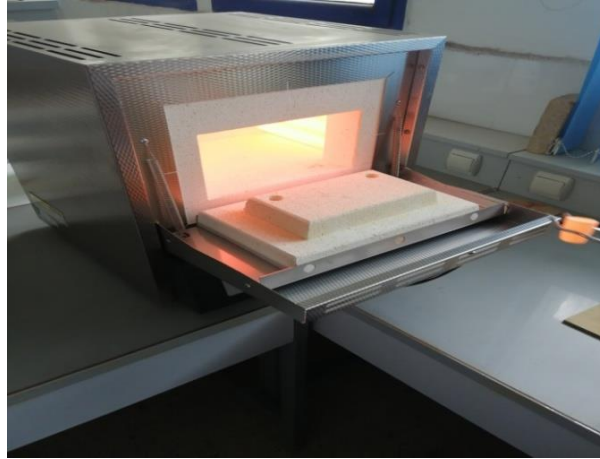


Figure III.8 : Sortie du creuset du four chauffé à 1055 °C en utilisant une pince métallique

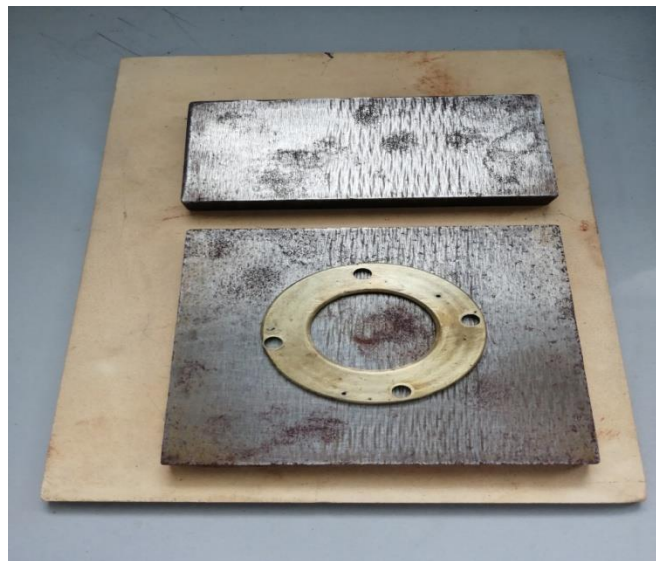


Figure III.9 : Plaques en acier utilisées dans l'étape de coulée du bain fondu



Figure III. 10 : Etuve de marque Nabertherm pouvant atteindre la température de 300 °C utilisée pour chauffer les plaques en acier.

d) Etat du verre obtenu par trempe

Juste après coulée du verre sur le bloc en acier, il nous arrive de ne pas être habile en se précipitant de déposer la deuxième plaque en acier sur le dessus de la boule de verre qui formée. Le résultat est qu'on fragmente en morceau le verre obtenu (Figure III. 11). Ceci n'a pas d'effet sur le verre réalisé pour la suite de l'étude que ce soit pour les propriétés thermiques ou spectroscopiques.



Figure III. 11 : Aspect du verre obtenu juste après trempe (avant recuit)

e) Solidification du verre par recuit

Etant donné que la trempe introduit des contraintes thermiques internes, les verres obtenus juste après coulée sont toujours recuits à 300 °C pendant 2 h dans un four tubulaire de marque Nabertherm programmable de 20° à 1200°C (Figure III. 12).

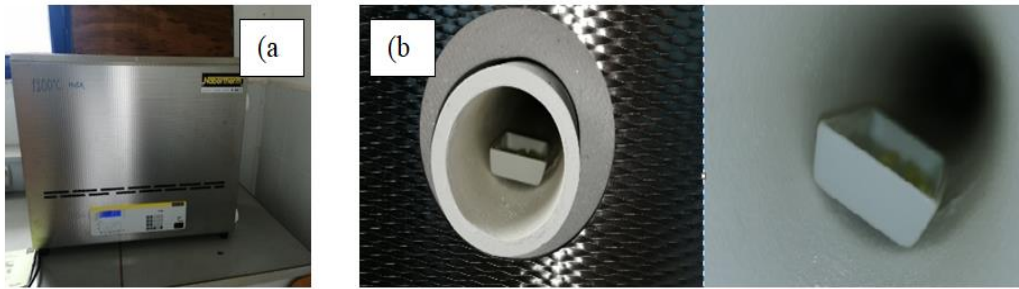


Figure III.12 (a) : Photographie du four tubulaire de marque Nabertherm utilisé pour le Recuit des verres, **(b)** Verre placé dans une nacelle en porcelaine au sein du four tubulaire chauffé à 300 °C

Nous avons utilisé le programme de traitement thermique élucidé sur la figure III. 13 ci-après. L'étape de refroidissement se fait après arrêt du four à 300 °C.

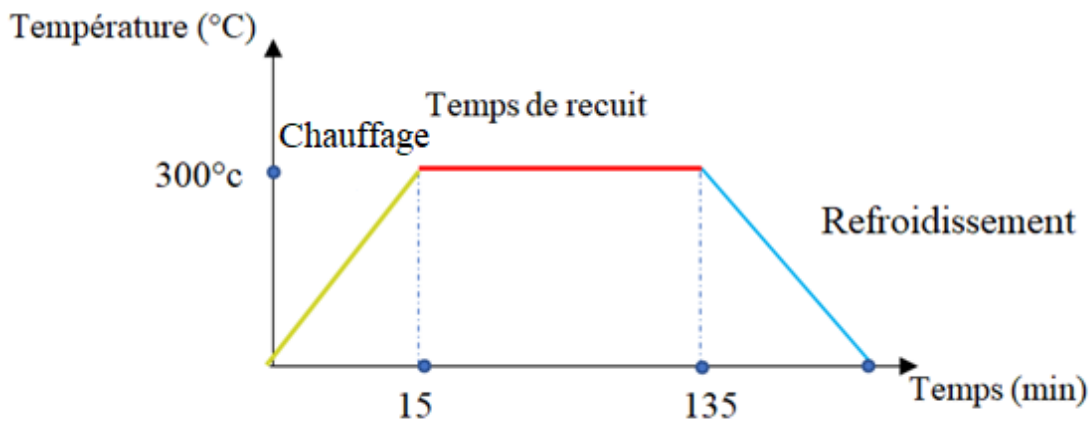


Figure III. 13 : Schéma représentant les étapes du programme de recuit

f) Polissage du verre pour obtenir deux faces parallèles

Etant donné que les mesures spectroscopiques par le biais d'un spectrophotomètre nécessitent de connaître, l'épaisseur de l'échantillon, il est nécessaire d'obtenir un échantillon verre à faces parallèles. Pour concrétiser cet objectif, nous devons polir l'échantillon verre obtenu jusqu' à avoir une lame à face parallèle. Pour cela, nous avons exploité une polisseuse de marque MetkonForcipol 1V (figure III. 14) par utilisation successive de papiers abrasifs 600, 1200 et 1600 pour assurer un bon ponçage de la surface.

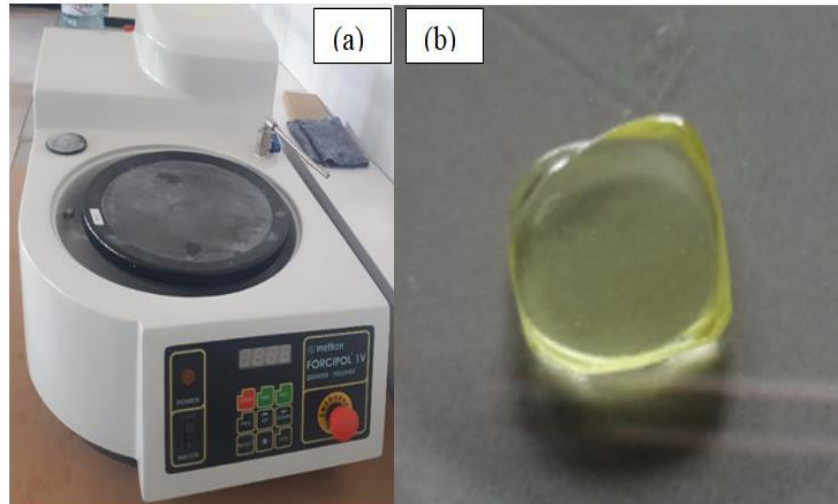


Figure III.14 : (a) Photographie de la polisseuse de marque MetkonForcipol 1V, (b) verre obtenu après le recuit et polissage

III. 2 : Technique de caractérisation des verres $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ dopé aux ions Dy^{3+}

a) Caractérisation par enregistrement de spectres d'absorption à température ambiante

Nous pouvons enregistrer les spectres d'émission en utilisant spectrofluorémètre de luminescence Horiba couvrant le domaine spectral 200 – 900 nm.

b) Description de spectrofluorémètre Horiba

La source de lumière continue éclaire un monochromateur d'excitation, qui sélectionne une bande de longueurs d'onde. Cette lumière d'excitation monochromatique est dirigée sur un échantillon qui émet de la luminescence. La luminescence est dirigée dans un second monochromateur à émission, qui sélectionne une bande de longueurs d'onde et les projette sur un détecteur. Le signal du détecteur est transmis à un contrôleur de système et à un ordinateur hôte, où les données peuvent être manipulées et présentées, à l'aide d'un logiciel spécial.

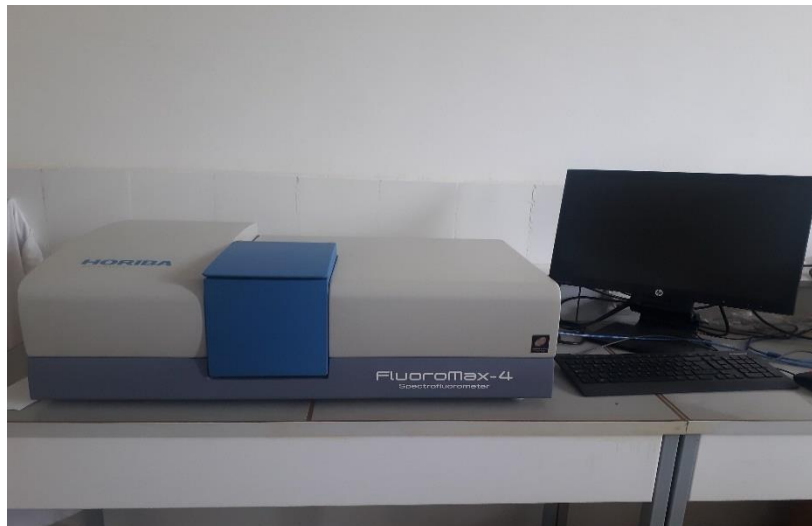


Figure III.15 : Photographie de spectrofluorimètre de marque Horiba Fluoromax-4 disponible au sein de laboratoire LAPALSO ANNABA

c) Disposition optique

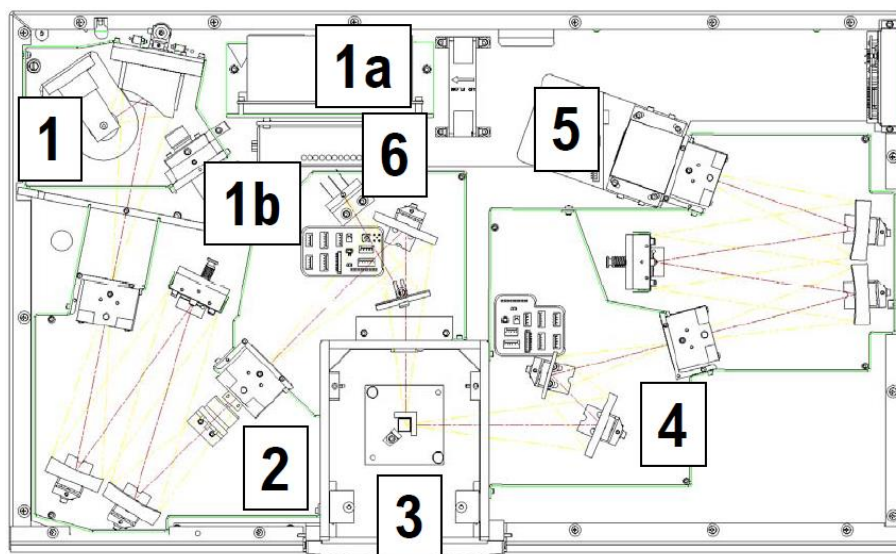


Figure III.16 : Schéma descriptif de spectrofluorimètre Horiba

1) lampe à arc à xénon et boîtier de lampe

- a) Alimentation lampe à xénon est une lampe à arc au xénon sans ozone de 150 W. La lumière de la lampe est collectée par un miroir elliptique tourné au diamant, puis focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation. Le boîtier de la lampe est séparé du monochromateur d'excitation par une fenêtre en quartz.

b) Lampe flash à xénon (Fluoro-Max®-4P) est également disponible. Cette lampe est alimentée par un moteur de vitesses contrôlé par Fluor-Essence™ fait tourner le miroir dans la zone d'éclairage, afin de basculer entre la source CW et la lampe flash.

2) Monochromateur d'excitation

3) Compartiment échantillon

4) Monochromateur d'émission

5) Détecteur de signal (tube photomultiplicateur et boîtier)

6) Détecteur de référence (photodiode et module d'acquisition de courant)

Références du Chapitre III

- [1] G. Dantelle, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) 2006.
- [2] G. Dominiak-Dzik, B. Klimesz, B. Ryba-Romanowski *Optica Applicata*, Vol. XL, No. 2, 2010.
- [3] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non Cryst. Solid* 361 (1999) 256.
- [4] B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Żelechower, W. Ryba-Romanowski. *Journal of Alloys and Compounds* 403(1–2) (2005)76.
- [5] L.A. Bueno, P. Melnikov, Y. Messaddeq, S.G. L. Rbeirp, *J. Non Cryst. Solids* 247(1999)87.
- [6] J.Y. Gesland, Thèse de Doctorat, Université du Maine (1984).

Chapitre IV :

Caractérisation spectroscopique des verres synthétisés

IV. 1 : Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons l'étude spectroscopique de l'ion luminescent Dy^{3+} inséré dans la matrice vitreuse ternaire $GeO_2-PbO-PbF_2$. La première partie traite la spectroscopie d'absorption dans laquelle, nous enregistrons le spectre d'absorption de notre échantillon à température ambiante. Ces spectres sont ensuite analysés par le formalisme de Judd-Ofelt afin d'en tirer les principales propriétés spectroscopiques de chaque échantillon.

Dans la seconde partie, nous étudions la spectroscopie d'excitation en enregistrant le spectre d'excitation, à partir duquel on désignera les niveaux d'excitations efficaces pour telle ou telle émission. La troisième partie est réservée à la spectroscopie de fluorescence aussi bien dans la partie visible que la partie et proche infrarouge.

Enfin, nous comparons les résultats obtenus avec ceux de la littérature pour des échantillons ayant la même affinité chimique.

IV. 2 : Spectroscopie d'absorption de l'ion Dy^{3+} dans le verre $GeO_2-PbO-PbF_2$

Un spectrophotomètre à double faisceaux, travaillant dans le domaine spectral 200-2000 nm, a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption de la matrice $GeO_2-PbO-PbF_2$ dopée aux ions luminescents Dy^{3+} .

IV. 2. 1 Mode de fonctionnement du spectrophotomètre

Si l'on expose brièvement le mode de fonctionnement de ce spectromètre, il y a lieu de préciser que la dispersion du faisceau de lumière, émise par l'une des deux lampes, par le monochromateur permet de sélectionner une longueur d'onde bien déterminée. Ce faisceau est ensuite subdivisé en deux faisceaux ayant la même intensité : L'un des deux faisceaux est le faisceau de référence d'intensité $I_0(\lambda)$ et le second faisceau passe à travers l'échantillon dont on mesure l'intensité transmise $I(\lambda)$. L'absorption est alors mesurée par l'une des grandeurs suivantes, soit la densité optique (DO), la transmission (T), ou encore l'absorbance (A) de l'échantillon à caractériser.

IV. 2. 2 Enregistrement du spectre d'absorption

a) Enregistrement du spectre brut

Le spectre d'absorption brut (tel qu'il a été délivré par le spectrophotomètre) de l'échantillon $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2 : \text{Dy}^{3+}$ (1%) de 0.32 mm d'épaisseur est présenté sur la Figure IV.1 en mode de transmission, c'est-à-dire l'intensité transmise exprimée en % en fonction de la longueur d'onde sur un domaine spectral assez large allant de l'UV jusqu'au moyen infrarouge.

Nous procédons d'abord à son traitement en utilisant le logiciel graphique ORIGIN par soustraction du fond continu.

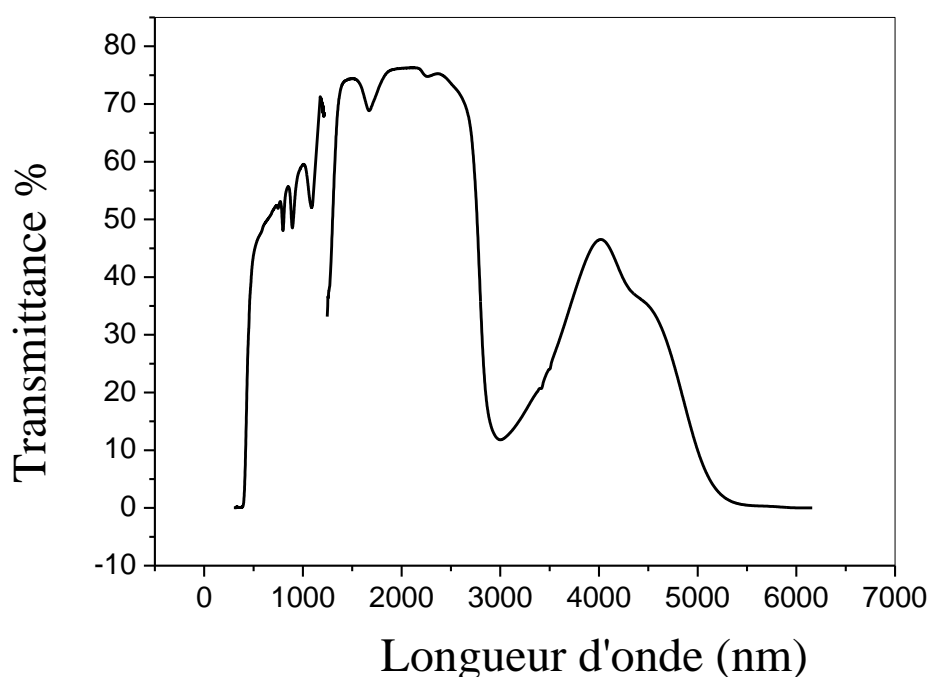


Figure VI.1 : Spectre d'absorption brut enregistré à température ambiante de $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2 : \text{Dy}^{3+}$ (1%)

b) Calibrage du spectre d'absorption en densité optique

Nous avons calibré le spectre d'absorption en densité optique en utilisant la formule

IV. 1 exprimant la définition même de la densité optique :

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

Le spectre calibré est présenté sur la figure IV. 2. Précisons que la DO est sans dimension

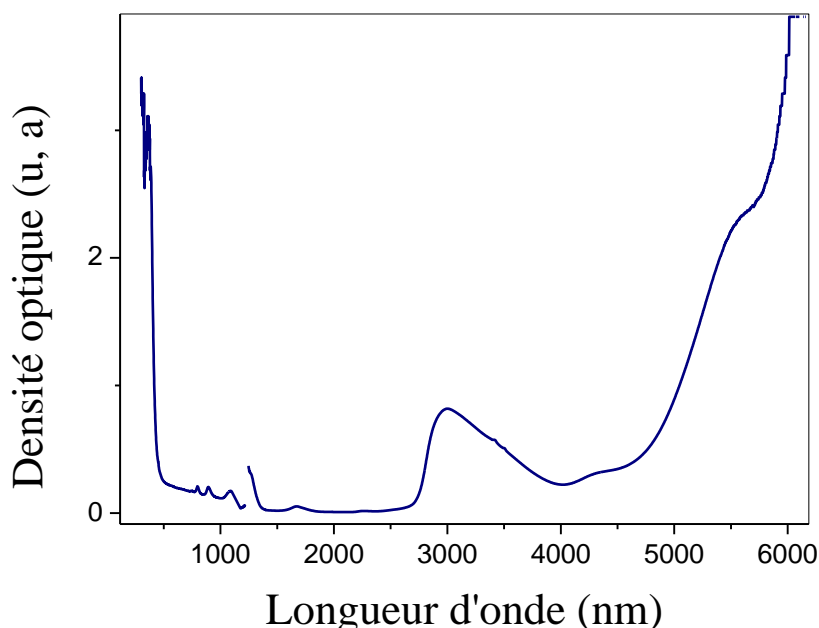


Figure IV.2 : Spectre d'absorption enregistré à température ambiante et calibré en densité optique du verre 50GeO₂-40PbO-9.5PbF₂ : Dy³⁺ (1%)

En utilisant le logiciel graphique ORIGIN, on procède au traitement du spectre comme suit : Tout d'abord, on sépare le spectre d'absorption en deux domaines : (a) le premier allant de 280 nm à 1200 nm, (b) et le deuxième s'étendant de 1200 jusqu'à 4500 nm. On soustrait le bruit de fond continu des deux spectres. Les deux spectres traités sont présentés sur la figure IV.3.

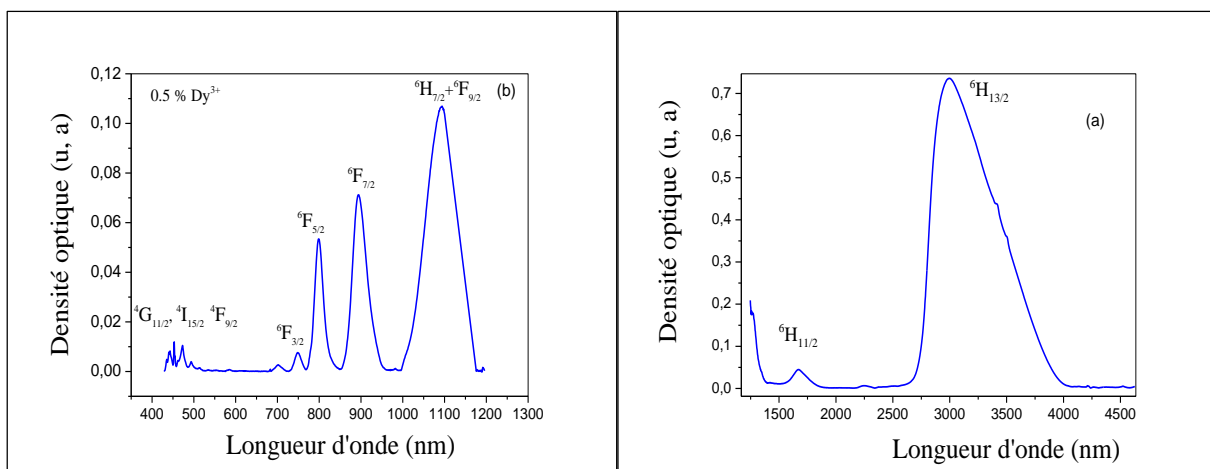


Figure VI.3 : Spectres d'absorptions à température ambiante du verre GeO₂-PbO-PbF₂ :Dy³⁺ (1%) : (b) dans le domaine 300-1200nm, (a) dans le domaine 1200-4500nm

En s'aidant du diagramme de Dieke présenté au chapitre 1, nous avons indexé chaque bande d'absorption. Il s'agit de bandes d'absorption relativement fines et bien structurées et associées aux transitions depuis le niveau fondamental ${}^6H_{15/2}$ vers les différents niveaux excités ${}^{2S+1}L_J$ de l'ion Dy^{3+} tel que présenté sur la figure IV. 3.

Il y a deux types de bandes d'absorption : Celle qui provient de transitions de types dipolaires électriques de la couche $4f^n$ correspondant l'ion Dy^{3+} . Les multiplets ${}^6H_{13/2}$, ${}^6H_{11/2}$, ${}^6F_{11/2}$, ${}^6F_{9/2}$, ${}^6F_{7/2}$, ${}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{3/2}$ et ${}^4I_{15/2}$ situés respectivement à 3198, 1671, 1280, 1098, 899, 804, 740, 473 et 453 nm sont attribuées selon Carnall et al [1].

Nous remarquons nettement sur la figure VI. 3 des bandes d'absorption larges et plus intenses dans le domaine 1200 - 4500 nm par rapport à celles observées dans le domaine 300 - 1200 nm. Par ailleurs, nous n'avons pas pu voir nettement les bandes d'absorption dans la partie UV (< 390 nm). Ceci se traduit par le fait que la matrice de verre GeO_2 - PbO - PbF_2 absorbe légèrement dans la région UV comme nous l'avons montré au chapitre II.

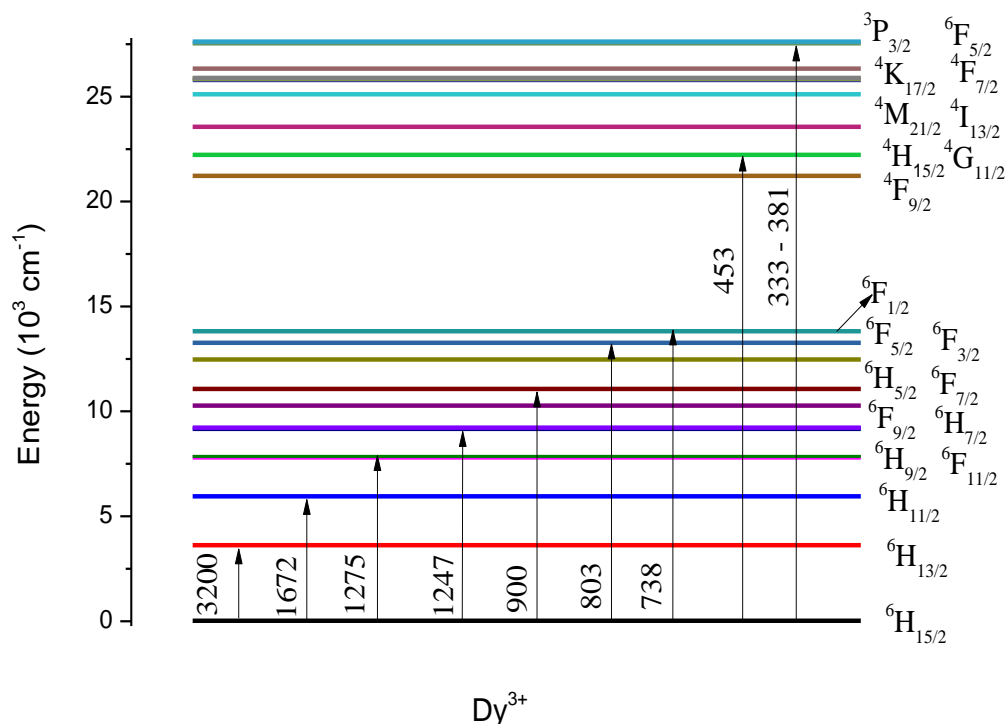


Figure IV. 4 : Diagramme d'énergie des multiplets ${}^{2S+1}L_J$ de l'ion Dy^{3+} avec le pointé des pics d'absorption des bandes d'absorption de la matrice GeO_2 - PbO $PbF_2 :Dy^{3+}$ (1%).

c) Calibrage du spectre d'absorption en section efficace d'absorption

Nous avons calibré les spectres d'absorption en section efficace d'absorption pour déterminer les niveaux d'énergies à forte absorptions. D'après le diagramme d'énergie précédemment illustré, nous observons nettement la forte absorption des deux multiplets ${}^6F_{5/2}$ et ${}^6F_{7/2}$ dans la gamme 800 - 900 nm (${}^6F_{5/2}$ autour de 800 nm, ${}^6F_{7/2}$ autour de 900 nm). Nous allons exploiter ces grandeurs spectroscopiques pour confirmer l'accès à la spectroscopie anti-Stokes dans laquelle on utilise une source de pompe à 808 nm (laser Saphir : TitaneLa₂O₃ :Ti³⁺) modulé par un modulateur accousto-optique à 273 Hz pour l'excitation directe du niveau visible ${}^6H_{5/2}$. La section efficace d'absorption est obtenue via la formule suivante VI. 2 :

$$\sigma_{abs} = \frac{\ln 10}{N.L} DO(\lambda) \quad (\text{VI. 2})$$

Où N est la concentration en ions Dy³⁺, représente l'épaisseur de l'échantillon. Le tracé de ce spectre calibré est représenté par la figure IV. 5

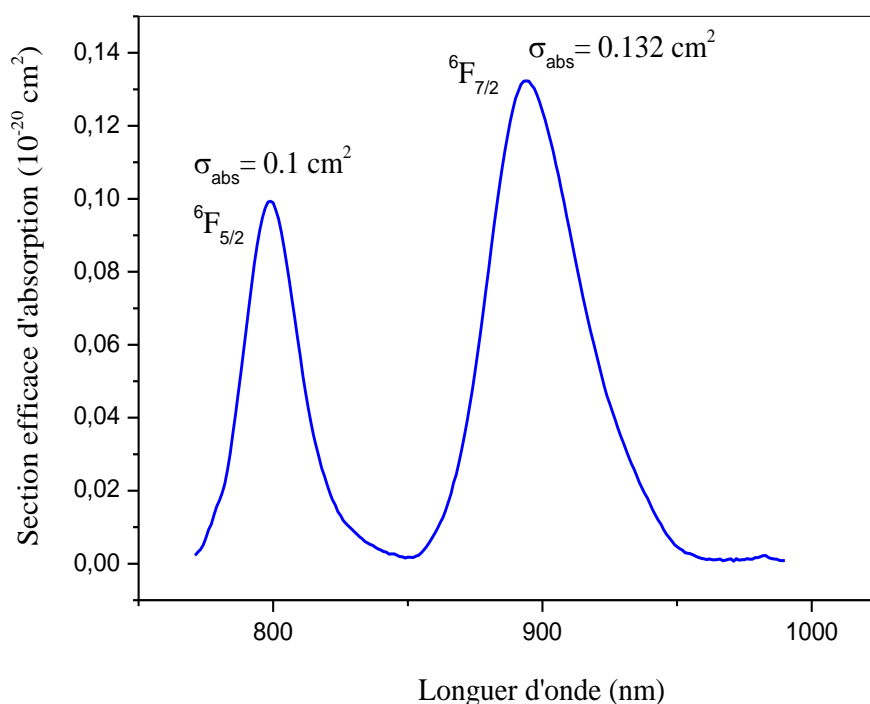


Figure VI. 5 : Spectre d'absorption à température ambiante du verre GeO₂-PbO-PbF₂ : Dy³⁺ (0,5%) calibré en section efficace d'absorption dans le domaine spectral 750-1000 nm.

Il y a lieu de constater que le multiplet ${}^6F_{7/2}$ possède une section efficace plus élevée que celle du multiplet ${}^6F_{5/2}$.

IV. 1. 3 Spectroscopie d'excitation de l'ion Dy^{3+} dopant le verre GPF

En utilisant un spectrofluorimètre HoribaJobin-Yvon type Fluoro-Max-4 décrit dans le paragraphe II, nous avons enregistré le spectre d'excitation pour l'émission jaune à 575 nm correspondant à la transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ dans le domaine 300 - 500 nm (Figure IV. 6).

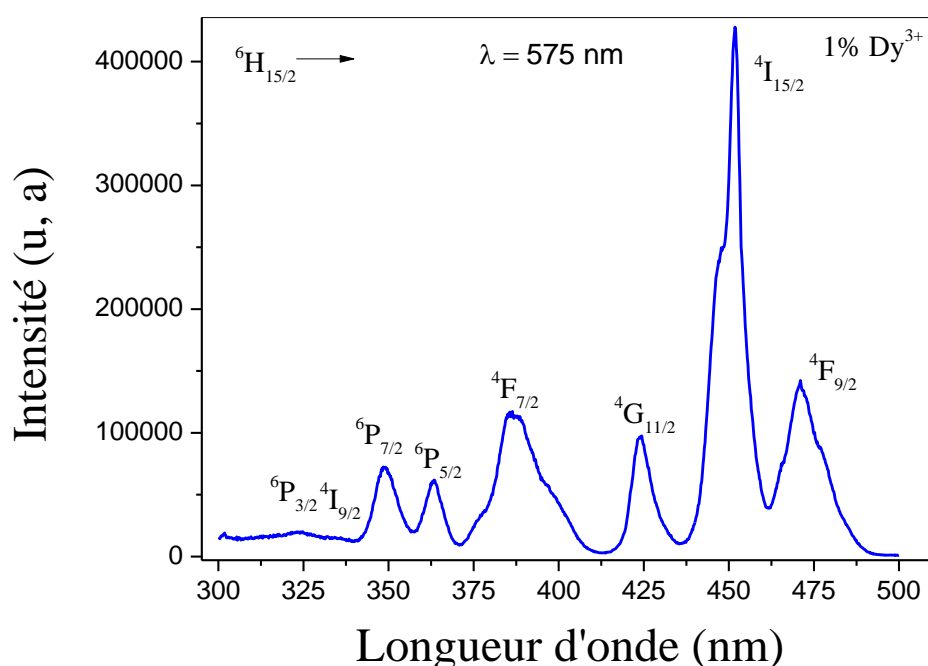


Figure IV.6 : Spectre d'excitation à température ambiante du verre GPF : Dy^{3+} (1%)

En effet, le monochromateur de sortie du signal étant bloqué à la longueur d'onde d'émission 575 nm, par contre le monochromateur d'entrée délivre graduellement les radiations de longueurs d'onde comprise entre 300 et 500 nm pour exciter l'émission à 575 nm. Les bandes enregistrées sur le spectre IV. 6 correspondent à l'absorption des différents multiplets ${}^{2S+1}L_J$ des ions Dy^{3+} ayant provoqué l'émission à 575 nm à partir du niveau ${}^4F_{9/2}$. Nous avons pu indexer toutes ces bandes responsables de l'émission jaune associée à la transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$. Il y a lieu de constater que ce spectre est quasiment identique à celui de l'absorption. Ce spectre indique clairement les niveaux d'énergie favorables à l'excitation. Ils correspondent aux transitions associées aux positions en longueurs d'onde 358, 415 et 446 nm

Chapitre IV : Caractérisation spectroscopique des verres synthétisés

Nous avons pu indexer toutes les bandes positionnées aux longueurs d'ondes : 324, 350, 363, 386, 426, 451 et 471 nm (Figure IV. 6) [2-3]. La bande la plus intense sur le spectre est positionnée à la longueur d'onde 451 nm correspondant à la transition ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. C'est la transition la plus pour induire l'émission jaune à 575 nm.

IV. 1. 4 Spectroscopie de fluorescence de l'ion Dy^{3+} dopant le verre $GeO_2-PbO-PbF_2$

Nous avons utilisé le même appareillage que celui de l'excitation à savoir le spectrofluorimètre HORIBA Jobin-Yvon type Fluoro-Max-4 pour enregistrer le spectre de fluorescence du verre GPF dopé Dysprosium. Ce spectromètre est disponible au niveau du Laboratoire de Physique de Laser et de Spectroscopie Optique de l'université d'Annaba. Le spectre de fluorescence est enregistré en utilisant les quatre principales longueurs d'ondes d'excitation, à savoir 351, 388, 426 et 471 nm. Nous avons opéré en ajustant le spectrofluorimètre dans les conditions tabulées sur le tableau V. 1.

Tableau V. 1 : Conditions de mesures du spectre de fluorescence du verre GPF dopé Dy^{3+} (1%)

| Monochromateur 1 d'excitation (entrée du signal) | | | | |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Longueur d'onde excitatrice | 351 nm | 388 nm | 426 nm | 471 nm |
| Fente d'entrée | 1,00 nm | 1,00 nm | 1,00 nm | 1,00 nm |
| Fente de sortie | 1,00 nm | 1,00 nm | 1,00 nm | 1,00 nm |
| Grating : Densité | 1200 (Blaze : 330) | 1200 (Blaze : 330) | 1200 (Blaze : 330) | 1200 (Blaze : 330) |
| Monochromateur 2 d'émission (sortie du signal) | | | | |
| Plage de mesure | 370 – 685 nm | 430–730 nm | 440– 820nm | 450- 820nm |
| Incrément | 0,2 nm | 0,2 nm | 0,2 nm | 0,2 nm |
| Fente d'entrée | 1,00 nm | 1,00 nm | 1,00 nm | 1,00 nm |
| Fente de sortie | 1,00 nm | 1,00 nm | 1,00 nm | 1,00 nm |
| Grating : Densité | 1200 (Blaze : 500) | 1200 (Blaze : 500) | 1200 (Blaze : 500) | 1200 (Blaze : 500) |

Les spectres obtenus pour les quatre excitations sont représentés sur la Figure IV. 7. (a), (b), (c) et (d). Ces spectres sont quasiment identiques à ceux obtenus par les auteurs des quatre références [4-8].

Les spectres présentés sur la Figure IV.7. (a) et (b) sont excités par les longueurs d'ondes 351 et 388 nm. Ils sont marqués par deux bandes intenses situées à 478 nm (émission bleue) et 575 nm (émission jaune) en plus d'une bande d'intensité très faible située autour à de 661 nm (émission rouge). Les transitions donnant lieu à ces bandes sont indiquées sur les deux spectres en question.

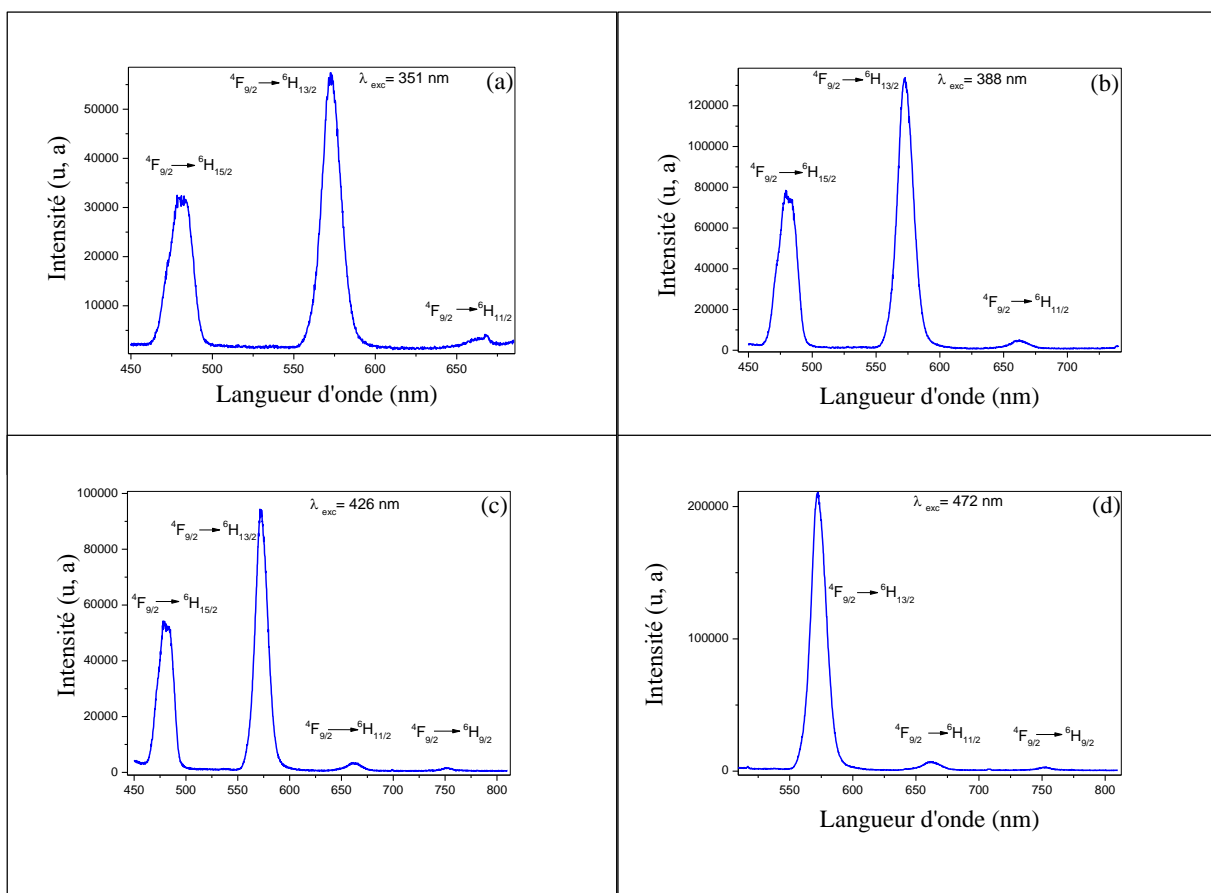


Figure IV. 7. (a), (b), (c) et (d) : Spectres de fluorescence du verre GPF : Dy (1%) suite à l'excitation avec les radiations de longueurs d'onde 351, 388, 426 et 472 nm

Il y a lieu aussi de constater que les spectres de fluorescence excités avec les longueurs d'ondes supérieures, à savoir 426 et 472 nm, font apparaître une autre bande d'émission rouge située autour de 750nm attribuée à la transition entre multiplets excités ${}^5F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$.

Chapitre IV : Caractérisation spectroscopique des verres synthétisés

Les diagrammes présentés sur la figure IV. 8 illustre bien cette dépendance entre l'émission et les longueurs d'ondes d'excitation.

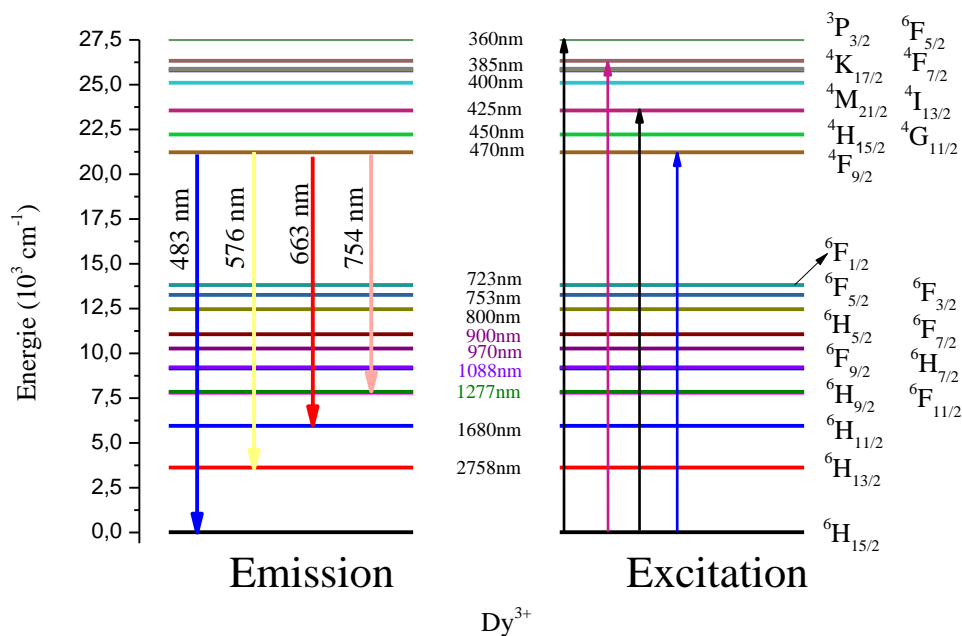


Figure IV.8 : Diagramme montrant la dépendance entre les transitions d'émission et les longueurs d'ondes d'excitation.

Pour plus de clarté sur cette dépendance, nous avons superposé les spectres de fluorescences faisant suite aux diverses longueurs d'ondes d'excitation (Figure IV. 9).

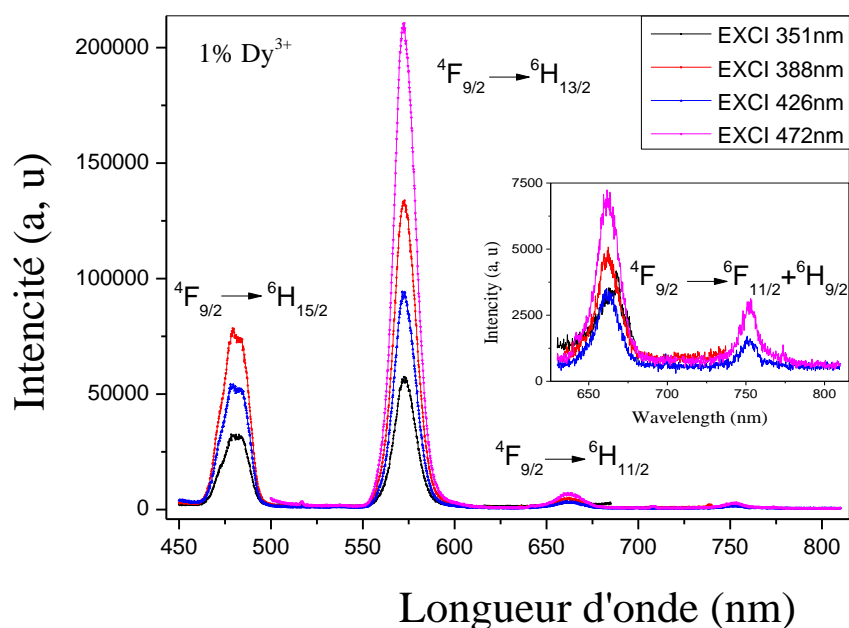


Figure IV.9 : Superposition des spectres de fluorescences en fonction des longueurs d'ondes d'excitation L'encart est le « zoom » de bandes rouges qui apparaissent aux grandes longueurs d'onde d'excitation (à savoir 426 nm et 471 nm)

Aussi, il y a lieu de constater que l'émission jaune est mieux excitée avec la longueur d'onde 471 nm. Cependant, avec cette longueur d'onde, on ne peut pas faire apparaître la bande bleue située à 478 nm. Par contre, l'excitation avec la longueur d'onde 388 nm fait apparaître clairement les deux émissions en question (bleue et jaune à la fois). Donc, c'est la longueur d'onde d'excitation la plus appropriée pour générer les deux couleurs en même temps.

Références du Chapitre IV

- [1] V. Himamaheswara Rao, W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, J. Chem. Phys. 90 (1989) 3443.
- [2] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- [3] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4424.
- [4] A. Souamti, I.R. Martin, L. Zayani, M.A. Hernandez-Rodriguez, K. Soler Carracedo, A.D. Lozano-Gorrin, E. Lalla, D. ben hassenchehimi, Journal luminescence 177 (2016) 160
- [5] N. Jaidass, C. Krishna Moorthi, A. Mohan Babu, M. Reddi Babu, Heliyon 4 (2018) 00555
- [6] B. T. Huy, Min-Ho Seo, Jae-Min Lim and Yong-Il Lee, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 59- 5 (2011) 3300.
- [7] V. H. Rao, P. S. Prasad, M. M. Babu, P. V. Rao, T. Satyanarayana, L. F. Santos, N. Veeraiyah, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 1425-6 (2017) 30566
- [8] Melis Gokce*, Deniz Kocyigit, Optical Materials 89 (2019) 568

Conclusion générale

Conclusion générale

La synthèse des verres $50\text{GeO}_2+40\text{PbO}+(10-x)\text{PbF}_2+x\text{Dy}_2\text{O}_3$ (GBFD) a été réalisée pour deux concentrations en ions luminescents Dy^{3+} ($x = 0.5$ et 1%) d'une manière aisée en suivant un protocole bien précis. Les verres obtenus sont bien transparents traduisant le fait que la composition prescrite est correcte est stable. Ils sont colorés montrant la présence de centres luminescents incorporés dans la matrice vitreuse GBFD. La spectroscopie d'absorption, d'excitation et de luminescence ont été utilisées pour étudier les propriétés optiques et principalement de luminescence des verres GBFD. Les bandes interdites optiques sont réduites par le dopant possédant une concentration élevée en ions luminescents Dy^{3+} due aux changements structurels de la matrice de verre ayant un degré de covalence plus élevé pour la liaison Dy-ligand et un environnement de ligand asymétrique plus élevé pour les ions Dy^{3+} . Sous une excitation proche UV à 349 nm , les verres GBFD présentaient des bandes d'émission correspondant aux transitions des ions $\text{Dy}^{3+} {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2$) résultant en une luminescence de lumière blanche. Pour la transition entre états excités des ions $\text{Dy}^{3+} {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ pour les verres GBFD impliquant son utilité potentielle pour une application laser dans le domaine spectral visible. Les efficacités quantiques diminuent tandis que les taux de relaxation non radiative augmentent avec l'augmentation de la concentration en ions Dy^{3+} en raison du transfert d'énergie non radiatif au cours de la relaxation du niveau ${}^4\text{F}_{9/2}$.