

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Université 8 mai 1945 Guelma

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

**Département des Sciences de la Matière**

Mémoire de fin d'études

Master



**Spécialité : Physique de la Matière Condensée**

*Présenté par :*

***KOUARTA Roumaissa***

---

---

**Etude et caractérisation de matériau vitreux  
transparent dopé par des ions lanthanides**

---

---

**Sous la Direction de :**

**Dr : FARTAS. Réda**

**Juin 2022**

## *Dédicace*

*Au nom de Dieu Tout-Puissant, je dédie cet humble travail à*

*Mes chers parents qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours  
académique, que Dieu les préserve et les garde au-dessus de ma tête*

*Ma tante, que je considère comme la constance de ma mère, est celle  
qui m'a soutenu et a prié pour moi*

*Et mes frères Aymen Muhammad Ahmed Ibrahim, que Dieu les  
protège*

*La fille de mon oncle Salsabil*

*Et mes chers amis et tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé de près  
ou de loin*

# **Remerciements**

*Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant qui m'a donné la force, la volonté et la santé pour faire ce travail.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Physique Laser, Spectroscopie Optoélectronique (LAPLASO) de l'Université Badji Moukhtar Annaba, sous la direction de M. Fertas Reda docteur de l'Université de Guelma. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir accueilli dans son laboratoire, ainsi que de son soutien et de son aide tout au long de ce travail. Faire preuve de disponibilité, d'écoute et de confiance.*

*Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'étudier ce travail.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.*

## ملخص

يتمحور العمل الذي سوف نعرضه في هذه المذكرة لدراسة الخصائص الطيفية لايونات اللانثانيد (lanthanide) ثلاثية التكافؤ في زجاج المؤكسد بالفليور للنظام  $50\text{GeO}_2\text{-}40\text{PbO}\text{-}10\text{PbF}_2$  حيث قمنا بتحضير عينتين لنفس المصفوفة الأولى مطعمة بأحادي الايونات  $\text{Dy}^{3+}$  و الثانية بثنائية من ايونات  $\text{Dy}^{3+}$  و  $\text{Yb}^{3+}$ .

و بحيث قمنا بتحليل و دراسة الخصائص المطيافية للعينة الأحادية التطعيم مستغلين نظرية جيد و وافلت (judd-ofelt) و التي مكنتمنا من حساب معاملات جيد و وافلت (J-O) ( $\Omega_{\lambda=2, 4, 6}$ ) و التي سمحت لنا بالحصول على احتمالات التحولات الإشعاعية بين مختلف سويات الطاقة المثارة للطبقة الالكترونية  $4\text{F}^n$  ونسب التفرع للانتقالات المختلفة و كذا الأعمار الإشعاعية لمستويات الانبعاث.

بالإضافة إلى الدراسة الشبه نظرية (J-O) قمنا بتسجيل أطيف الانبعاث في المجال المرئي. و ذلك بإثارة ايونات  $\text{Dy}^{3+}$  بعدة أطوال موجية مستنبطة من طيف الإثارة . إن أطيف الانبعاثات المختلفة سمحت لنا بتسجيل انبعاث اصفر للون قوى الشدة بطول موجة 578 نانومتر و كذا انبعاث لونه ازرق بشدة 474 نانومتر اقل نسبيا من شدة الانبعاث اصفر و انبعاثين ضعيفي الشدة احمر اللون بطول موجة 656 نانومتر و آخر في نهاية المجال المرئي 745 نانومتر

الموافقة للانتقالات الضوئية ابتداء من المستوى الطاقوي المثار  $4\text{F}_{9/2}$  نحو المستويات الطاقوية السفلي بالترتيب لون اصفر  $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{13/2}$  لون ازرق  $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{15/2}$  لون احمر  $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{11/2}$  ثم اللون الذي يأتي في نهاية المجال المرئي الموافق للانتقال  $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{9/2}$

نستنتج من خلال النتائج الحسابية و التجريبية المحصل عليها في موضوع هذه المذكرة إن هذا المركب ذو البنية الزجاجية الأحادي التطعيم بايونات  $\text{Dy}^{3+}$  يمكن استغلاله كمادة بلورية بالنسبة للون الأصفر كما يمكن إن يكون مرشحا جيدا من اجل التطبيقات الضوئية للضوء الأبيض مثل المصباح (LED)

## Abstract

The glass of composition **50GeO<sub>2</sub>-40PbO-8.5PbF<sub>2</sub>-1.5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (doped with **Dy<sup>3+</sup>** trivalent ions) was synthesized by the melt quenching technique. In the perspective of exploring the spectroscopic properties of our material, we performed a spectroscopic study on this glass. We have investigated the intensities of electronic transitions and the environment of the ligands around the **Dy<sup>3+</sup>** ion. The values obtained were determined using the semi-empirical theory known as Judd-Ofelt (**J-O**) by exploiting the absorption spectra of the glass produced. The luminescence spectra measured show intense emissions at 572 and **474** nm as well as less intense emissions around **662** and 751 nm. Various radiative properties of the 4F<sub>9/2</sub> excited level of the **Dy<sup>3+</sup>** ion have been calculated. The transition probabilities have been measured. The radiative lifetimes of the main emitting levels have been deduced. The yellow-to-blue (Y/B) intensity ratio values are calculated using the emission spectra to evaluate the emitted light. The results obtained suggest the usefulness of glass for yellow laser and white **LED** applications.

## Keywords

Glass, Lanthanide, Dysprosium, ytterbium, Judd-Ofelt theory, absorption spectrum, emission, **LED** (Light-Emitting Diodes).

## Résumé

le verre de de composition **50GeO<sub>2</sub>-40PbO-8.5PbF<sub>2</sub>-1.5 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (dopé aux ions trivalents Dy<sup>3+</sup>) a été synthétisé par la **technique de trempe à l'état fondu**. Dans le perspective de d'explorer les propriétés spectroscopiques de notre matériau, nous avons effectué une étude spectroscopique sur ce verre. Nous avons investigué les intensités des transitions électroniques et l'environnement des ligands autour de l'ion **Dy<sup>3+</sup>**. Les valeurs obtenues ont été déterminés en utilisant la théorie semi-empirique dite de Judd-Ofelt (**J-O**) par exploitation des spectres d'absorption du verre élaboré. Les spectres de luminescence mesurés présentent des émissions intenses à **572** et **474** nm ainsi que des émissions moins intenses autour de **662** et **751** nm. Diverses propriétés radiatives du niveau excité **<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>** de l'ion Dy<sup>3+</sup> ont été calculées Les probabilités de transition ont été mesurés. Les durées de vie radiatives des principaux niveaux émetteurs ont été déduites. Le rapport d'intensité jaune sur bleu (**Y/B**) sont calculés à l'aide des spectres d'émission pour évaluer la lumière émise. Les résultats obtenus suggèrent l'utilité du verre pour les applications lasers jaune et **LED** blanche.

### Mots clés.

Verre, Lanthanide, Dysprosium, Ytterbium, Théorir de Judd-Ofelt, spectre d'absorption, émission, LED (Diodes Electro-Luminescentes).

## Sommaire

Introduction générale ..... **Error! Bookmark not defined.**

### Chapitre I

I.1.	Les ions actifs de terre rares .....	5
I.1.	Introduction .....	5
I.2	Configuration électronique des ions de terres rares .....	6
I.3	Probabilité de présence radiale .....	7
I.4	Détermination du terme spectroscopique fondamental $^{2S+1}L_J$ de la configuration $4f^9$ ....	10
I.5	Niveau d'énergie de l'ion libre de lanthanide .....	11
I.6	Levée de dégénérescence par action du champ cristallin .....	13
I.7	Termes spectroscopiques et multiplets de l'ion $Dy^{3+}$ .....	15
I.7.1	Dénombrement des états pour la configuration $4f^9$ .....	15
I.7.2	Dégénérescence des termes spectroscopiques $^{2S+1}L$ .....	16
I.7.3	dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ .....	17
I.8	Termes spectroscopiques et multiplets de l'ion $Yb^{3+}$ .....	17
I.8.1	Dégénérescence de la configuration $4f^{13}$ sous l'effet de différentes interactions ....	17
	Référence chapitre I .....	23

### Chapitre II

II.	Les verres .....	25
II.1.	Introduction .....	25
II.2.	Définitions des verres .....	25
II.3.	Différents états de la matière .....	25
a)	Matière solides cristalline .....	26
b)	Matière solide amorphe .....	26
II.4.	Les grandes familles de verres pour l'optique .....	27
a.	Les verres d'oxydes .....	27
b.	Les verres d'halogénures .....	27
c.	Les verres oxyfluorés .....	28
II.5.	Propriétés optiques des verres .....	28
1.	Indice de réfraction et dispersion .....	28
2.	Indice de réfraction d'un verre composé .....	28
3.	Transmission de la lumière .....	29
	Référence de Chapitre II .....	30

## Chapitre III

III.	Synthèse des verres .....	32
III.1.	Introduction .....	32
a)	Caractéristiques physiques du verre étudié.....	32
b)	Composition molaire des composés .....	33
III.2.	Procédé de synthèse .....	34
a)	Pesées des différents constituant en fonction de la concentration des dopant .....	34
b)	Choix et description du creuset.....	35
c)	Processus de synthèse du verre .....	36
d)	Etat du verre obtenu par trempe .....	40
e)	Solidification du verre par recuit.....	40
f)	Polissage du verre pour obtenir deux faces parallèles .....	41
III. 3	Technique de caractérisation .....	42
III. 3. 1	Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission .....	42
III. 3. 1. 1	Spectres d'absorption à température ambiante .....	42
III. 3. 1. 2	Description de l'appareille d'absorption .....	42
III. 3. 2	Enregistrement des spectres d'émission .....	44
III. 3. 2. 1	Caractérisation par enregistrement de spectres d'émission à température.....	44
	ambiante.....	44
III. 3. 2. 2	Description de spectrofluorémètre Horib .....	44
a)	Disposition optique.....	45
	Références du Chapitre III.....	47

## Chapitre IV

IV.1.	Introduction.....	49
IV.2.	Propriétés spectroscopiques d'absorption.....	49
IV.2.1.	Spectroscopie d'absorption UV-visible et proche infrarouge .....	49
IV.2. 2	Formules standards de la théorie de Judd-Ofelt.....	52
a)	Préambule .....	52
b)	Exploitation de l'analyse de Judd-Ofelt .....	53
1)	Paramètres de Judd-Ofelt.....	53
c)	Section efficace d'absorption intégrée .....	54
d)	Forces de transitions .....	54
IV. 3.	Spectroscopie d'émission de l'ion Dy <sup>3+</sup> dopant la matrice vitreuse GPF .....	67



IV. 3. 1 Spectre d'excitation.....	67
IV. 3. 2 Spectre de fluorescence avec excitation Stokes.....	68
IV. 3. 3 Mécanismes d'excitation des fluorescences émanant du niveau $^4F_{9/2}$ .....	71
IV. 4. Etude comparative entre les probabilités de transitions radiatives spontanées calculées moyennant la théorie de Judd-Ofelt et les émissions enregistrées expérimentalement.....	71
Références du Chapitre IV.....	73
Conclusion générale .....	75

## Liste des tableaux

### Liste des tableaux

#### Chapitre I

	Titre	Page
Tableau I-1	Configurations électroniques des ions lanthanides.	6
Tableau I-2	Valeur des nombres quantiques L extrait de la référence	10
Tableau I-3	Détermination du niveau énergétique fondamental d'ion $Dy^{3+}$	11
Tableau I-4	Détermination de la multiplicité d'ion $Dy^{3+}$	16
Tableau I-5	Termes Russell-Saunders et facteurs Lamde 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	18
Tableau I-6	Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration $4f^9$ de l'ion $Dy^{3+}$ (dégénérescence doublets)	20
Tableau I-7	Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration $4f^9$ de l'ion $Dy^{3+}$ (suite dégénérescence doublets)	20
Tableau I-8	Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration $4f^9$ de l'ion $Dy^{3+}$ (Dégénérescence Quartets)	21
Tableau I-9	Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration $4f^9$ de l'ion $Dy^{3+}$ (Dégénérescence Sextet)	22

#### Chapitre III

	Titre	Page
Tableau III -1	caractéristiques physiques de la matrices étudiées (GPF)	32
Tableau III-2	compositions molaires en % de la matrice GPF	
Tableau III-3	Puretés des poudres initiales utilisées en synthèse	34
Tableau III -4	Pesagées de différents composants chimiques associés au verre. GPF dopé $Dy^{3+}$ (1.5 % mol.).	35

## Liste des tableaux

### Chapitre IV

	Titre	Page
Tableau IV.1	Longueurs d'onde moyennes $\bar{\lambda}$ et sections efficaces intégrées $\sigma_{int}$ des six bandes d'absorption nettes sur le spectre de l'ion $Dy^{3+}$ dopant la matrice vitreuse GPF	54
Tableau IV.2	Carrés des éléments de matrice réduits $ \langle 4F^9\alpha[S, L]J \parallel U^{(t)} \parallel 4F^9\alpha'[S', L']J' \rangle ^2$ pour les transitions entre les différents multiplets $^{2S+1}L_J$ de l'ion $Dy^{3+}$ extraits de la référence	56
Tableau IV.3	Forces de transitions dipolaires électriques (DE) mesurées et calculées pour six transitions d'absorption des ions $Dy^{3+}$	59
Tableau IV.4	Paramètres d'intensité $\Omega_t$ (ou paramètres de J-O) des ions $Dy^{3+}$ insérés dans la matrice vitreuse GPF	61
Tableau IV.5	Paramètres de Judd-Ofelt trouvés dans le cas du verre GPF comparés à ceux d'autres matrices vitreuses	61
Tableau IV.6	Probabilités de transition (dipolaires électriques DE, et dipolaires magnétiques DM), rapports de branchement et durées de vie radiatives des différentes transitions des ions $Dy^{3+}$ dopant la matrice vitreuse GPF	64
Tableau IV.7	Comparaison de la durée de vie radiative et de la probabilité de transition totale du niveau $^4F_{9/2}$ avec celles tirées de la littérature pour ce même niveau	67
Tableau IV.8	: Intensités relatives des trois couleurs présentes sur le spectre d'émission du verre GPF : $Dy^{3+}$ (1.5 mol. %) et rapports Y/B pour différentes longueurs d'onde d'excitation	69

# Liste des Figures

## Liste des Figures

### Chapitre I

	Titre	Page
Figure I.1	Tableau périodique des éléments.	5
Figure I.2	Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion libre $\text{Eu}^{3+}$ .	8
Figure I.3	Diagramme de niveaux d'énergies des ions trivalents de terres Termes des configurations $4f^9$ de l'ion	9
Figure I.4	Schéma des niveaux énergétiques de l'ion $\text{Dy}^{3+}$	13
Figure I.5	Dégénérescence de la configuration $4f^9$ sous l'effet de différentes	15
Figure I.6	Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion $\text{Yb}^{3+}$	18

### Chapitre II

	Titre	Page
Figure II .1	Différents états de la matière.	26
Figure II .2	Matière solides cristalline (a) et amorphe (b)	26
Figure II .3	Spectres de transmission des 3 familles principales de verres : oxydes, halogénures et chalcogénures	27

### Chapitre III

	Titre	Page
figure III.1.	Etapes de la synthèse d'un verre	34
figure III.2	Photographie de creuset en porcelaine (forme haute) sans couvercle utilisés dans l'étape de synthèse	36
figure III.3	Balance de marque METTLER TOLEDO utilisée dans le but de peser les différents composés construisant le verre dopé	36
figure III.4	(a) : Flacons contenant les poudres disposés à la synthèse du verre (b) : Flacon contenant la poudre de bifluorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{HF}_2$ utilisée lors de la réaction de fluoration	37
figure III.5	Photographie du creuset et mortier contenant les différentes poudres de départ broyées et bien mélangées	38

## Liste des Figures

figure III.6	Placement du creuset dans la chambre du four à moufle à température ambiante	38
figure III.7	Diagramme du traitement thermique devant être suivi pendant la production du verre GPF	39
figure III.8	Photographie du creuset chauffé à 1055 °C.	39
figure III.9	Photographie de l'Etuve disposé dans la synthèse du verre (marque Nabertherm) utilisée pour chauffer les plaques et la bague en cuivre en acier.	40
figure III.10	Aspect du verre obtenu juste après trempe (avant recuit)	40
figure III.11	(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	41
figure III.12	Schéma représentant les étapes du programme de recuit	41
figure III.13	(a) Photographie de la polisseuse de marque Metkon Forcipol 1V,(b)verre Obtenu après le recuit et polissage, son forme analogue à une lame à face parallèle.	42
figure III.14	(a) Photographie de la polisseuse alimenté par un drap sur lequel on met la pate à diamant, (b) différents draps utilisés.	42
figure III.15	Spectrophotomètre Cary 500	44
figure III.16	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	44
figure III.17	Photographie des Spectrofluorémètre de marque Horiba Fluoromax-4 disponible au sein de laboratoire LAPALSO ANNABA	45
figure III.18	Schéma descriptif de spectrofluorémètre Horiba	46

## Chapitre IV

	Titre	Page
Figure IV.1	Spectre d'absorption enregistré à température ambiante du verre GPF : Dy <sup>3+</sup> (1,5 mol. %) dans la gamme spectrale UV visible et PIR	50
Figure IV.2	Spectre d'absorption à température ambiante du verre GPF : Dy <sup>3+</sup> (1,5 Mol %)	51
Figure IV.3	Spectre d'absorption à température ambiante du verre GPF Tm <sup>3+</sup> (1,5 mol. %) dans le domaine UV-Visible	52

## Liste des Figures

Figure IV.4	Comparaison entre les forces de transitions mesurées et calculées des multiplets de l'ion $Dy^{3+}$ dopant la matrice vitreuse GPF correspond le multiplet $^4F_{9/2}$	60
Figure IV.5	Probabilités de transitions en fonction de la longueur d'onde de l'ensemble des transitions émanant du niveau émetteur principal $^4F_{9/2}$ des ions $Dy^{3+}$ dopant la matrice vitreuse GPF (50GeO <sub>2</sub> -40PbO-8.5PbF <sub>2</sub> -1.5 Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	66
Figure IV.6	Spectre d'excitation de l'émission jaune enregistré à température ambiante du verre GPF : $Dy^{3+}$ (1.5% mol)	68
Figure IV.7	Evolution du spectre d'émission visible en fonction de la longueur d'onde d'excitation: (a), (b), (c), (d) et (e) : Spectres d'émission des fluorescences excités respectivement avec 351, 388, 426, 450 et 472 nm de l'ion $Dy^{3+}$ (1.5% mol) dopant la matrice verre GPF enregistrés à température ambiante l'ambiante	70
Figure IV.8	Diagrammes énergétiques montrant la dépendance entre les transitions d'émission et les longueurs d'ondes d'excitation	71

## *Liste des symboles*

Liste des symboles

$L$  : Moment cinétique orbital total.

$S$  : Spin total.

$J$  : Moment cinétique total.

$^{2S+1}L_J$  : Terme spectroscopique.

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

$4f^n$  : Configuration fondamentale.

$\Psi$ , la fonction d'onde associée à l'ion  $Dy^{3+}$

$E$ , l'énergie du niveau de l'ion de terre rare  $Dy^{3+}$

$H$ , l'hamiltonien d'interaction,

$H_{\text{conf}}$  : Hamiltonien du champ central.

$H_{\text{ee}}$  : Hamiltonien de l'interaction électrostatique.

$H_{\text{so}}$  : Hamiltonien de l'interaction spin-orbite.

$l_i$  : Moment cinétique orbital de l'électron  $i$ .

$s_i$  : Spin de l'électron  $i$ .

$r_i$  : Distance entre le noyau et le  $i^{\text{ème}}$  électron.

$r_{ij}$  : Distance entre les deux électrons  $i$  et  $j$ .

## *Liste des symboles*

$m$  : Masse de l'électron.

$B_{12}$  : Coefficient d'Einstein d'absorption.

$A_{21}$  : Coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

$B_{21}$  : Coefficient d'Einstein d'émission stimulée.

$T_g$  : Température de transition vitreuse.

$n$  : Indice de réfraction.

$\eta$  : Viscosité.

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

UV : Ultraviolet.

VIS : Visible.

IR : Infrarouge.

DRX : Diffractométrie de rayons X.

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X.

$n$  : Ordre de réflexion.

$\theta$  : Demi-angle de déviation.

$n_s$  est l'indice de réfraction.

$a_N$ : décrit la constante de réfraction de l'espèce M.



## *Liste des symboles*

$M_N$ : nombre d'ions  $m$  par atome d'oxygène (les composés du verre étant de la forme  $MmON$ ).

$V$ : volume occupé par les atomes d'oxygène.

$c$ : concentration d'ions absorbants en mole par  ~~$dm^3$  de verre.~~

$x$ : épaisseur du verre en cm.

*Introduction*

## **Introduction générale**

# *Introduction*

## **Introduction**

Les matériaux luminescents et, en particulier, les luminophores à base d'ions lanthanides sont étudiés depuis plusieurs décennies sous forme de monocristaux, de verres et vitrocéramiques et sous forme de poudres nanométriques. Leurs applications en matière d'affichage et d'imagerie ont conduit à des recherches intensives sur leurs propriétés optiques et la compréhension des différents procédés liés à la luminescence. Depuis leur découverte par Thomas Edison en 1879, les lampes sont fortement exploitées dans la vie quotidienne l'éclairage aussi bien domestique que publique. Ces lampes présentent aujourd'hui certaines déficiences que ne l'on peut plus négliger, en l'occurrence, le rendement lumineux et la durée de vie qui sont relativement faibles.

Dans le perspective d'améliorer ce type d'éclairage, d'autres technologies sont apparues, en l'occurrence les lampes fluoro-compactes. Toutefois, les lampes peuvent présenter des inconvénients de contenir des polluants tels que le mercure. Au cours des années dix-neuf cent quatre-vingt-dix, des recherches ont été effectuées sur de nouvelles méthodes d'éclairage, qui ont abouti à l'émergence de diodes électroluminescentes LED de l'acronyme anglais Light Electroluminescent Diode.

L'introduction des LED a déclenché une transformation de l'industrie de l'éclairage, mais elle a également marqué la fin d'un long et ardu voyage pour la communauté scientifique. En effet, les lampes à LED blanches nécessitent une combinaison de lumière rouge, verte et bleue, et bien que les chercheurs aient pu créer des LED rouges et vertes dans les années 1950 et 1960, ils ont lutté pendant trois décennies pour créer le bleu insaisissable. La barrière a finalement été brisée lorsque Isamu Akasaki et Hiroshi Amano de l'Université de Nagoya, au Japon, ont fabriqué pour la première fois une simple diode à partir de semi-conducteurs à la fin des années 1980, suivis par Shuji Nakamura de la Nichia Corporation, au Japon aussi, qui a découvert les couches manquantes restantes nécessaires pour produire une diode électroluminescente bleu vif au début des années 1990. Les trois physiciens ont reçu le prix Nobel en 2014.

Ce type de lampe inventée est une nouvelle source de lumière efficace d'un point de vue énergétique et bonne pour l'environnement [1].

Malgré les qualités en cours portant sur de nouvelles générations de LED, les recherches actuelles se focalisent sur des matériaux non-nocifs envers les humains et l'environnement. L'exploitation des Lanthanides dans des matrices hôtes peut donner lieu à des matériaux luminescents opérant dans le domaine visible, selon la terre rare utilisée.

## ***Introduction***

En ce sens, nous avons entamé une étude sur la luminescence de matériaux à l'état de verre dopés aux ions de terres rares afin d'explorer leurs propriétés de luminescence. Il s'agit du verre de composition  $50\text{GeO}_2\text{-}40\text{PbO}\text{-}10\text{PbF}_2$  (GPF) codopé aux ions  $\text{Dy}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  ayant fait l'objet du présent mémoire. C'est un travail que nous présentons en quatre chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les terres rares. Il débute par les propriétés spectroscopiques de ces ions et plus particulièrement les ions trivalents Dysprosium ( $\text{Dy}^{3+}$ ) et Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Nous terminons ce chapitre en présentant les niveaux d'énergies de la configuration électronique  $4f^n$  des ions  $\text{Dy}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ . Le second chapitre est consacré à l'étude bibliographique des verres, en général, et le verre  $50\text{GeO}_2\text{-}40\text{PbO}\text{-}10\text{PbF}_2$ , en particulier.

Nous abordons en troisième lieu les techniques de synthèse et de caractérisations du verre élaboré et le traitement thermique requis. Au cours de la première partie, nous présentons les différentes étapes de la technique de production d'un verre et le traitement thermique adéquat afin de faire solidifier le verre en question. Au cours de la seconde partie, nous nous intéressons à l'exposé des différentes techniques de caractérisation. Enfin, le dernier chapitre développe les propriétés spectroscopiques du verre GPF dopé par des ions  $\text{Dy}^{3+}$

## **Référence**

[1] H. Amano, Phys. Status Solidi 218 (2021)2100329

# **Chapitre I      La Spectroscopie des ions Lanthanides**

## **Chapitre I**

### **La Spectroscopie des ions des terres rares**

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

## I. Les ions actifs de terre rares

### I.1. Introduction

Le tableau périodique contient des éléments dont les caractéristiques ne sont pas identiques, c'est pourquoi on trouve plusieurs classifications comme : les gaz parfaits, les métaux de transition, les terres rares [1]. Ils ont été reconnus pendant une longue période et contrairement à ce que leur nom implique, elles sont plus présentes sur la croûte terrestre que l'or et l'argent, ces éléments sont devenus importants en raison de leurs propriétés physiques et chimiques liées à la structure de leurs couches électroniques qu'elles peuvent être entièrement ou partiellement remplies selon l'ion terre rare. On sait que les ions de terres rares présentent des émissions catalytiques lorsqu'on les mélange avec un matériau cristallin, donc on les trouve dans plusieurs domaines comme L'électronique, la médecine, l'astronomie.

Les terres rares font partie de la famille des lanthanides, qui va du lanthane ( $Z = 57$ ) au lutécium ( $Z = 71$ ) auxquelles il faut rajouter le scandium et l'yttrium. La figure 1.1 présente 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 correspond le nombre d'électrons de l'orbital 4f.

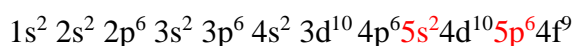
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
7	Fr	Ra	‡ Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts		Og
			↓																
Terres rares			→	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
			‡	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Figure I.1 :Tableau périodique des éléments.

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

## I.2 Configuration électronique des ions de terres rares

Les atomes de terres rares sont caractérisés par la structure électronique du xénon à laquelle s'ajoutent deux électrons 5s, six électrons 5p, n électrons dans la couche 4f et éventuellement un électron dans l'orbital 5d pour les atomes de cérium, gadolinium et lutétium. Leur configuration électronique s'écrit alors :



Nous nous sommes intéressés au présent de ce travail à étudier les ions trivalents de terre rares, notamment l'ion 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  $5S^2 5P^6$  [2] Le **tableau I.1** : présente la configuration électronique et les termes spectroscopiques Fondamentaux des ions de terre rares  $TR^{+3}$ [3]

Tableau I.1 : Configurations électroniques des ions lanthanides.

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

# Chapitre I      La Spectroscopie des ions Lanthanides

Les électrons optiquement actifs appartiennent à la couche interne  $4f^n$ . Les fonctions d'onde des électrons  $4f$  sont en moyenne localisées à une distance plus faible du noyau que celle s'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'impact du champ cristallin.

## I.3 Probabilité de présence radiale

La probabilité de présence radiale  $P(r)$  des électrons autour de noyau de l'ion de terre rare correspondant les électrons  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  et  $6s$  relative aux ions trivalents  $Gd^{3+}$ . La figure I.2 montre bien le phénomène d'écrantage de la couche  $4f^n$ . Ce confinement de la couche électronique incomplète est responsable des propriétés optiques et magnétiques de l'ion.

L'orbitale  $4f$  est d'autant plus important pour la série des terres rares. Les électrons de la couche  $4f$  sont ainsi protégés par l'écran qui constitue les couches  $5s^2$  et  $5p^6$ . Pour cette raison les transitions intraconfigurationnelles subissent peu les effets de l'environnement.

Les orbitales radiales sont de la forme :

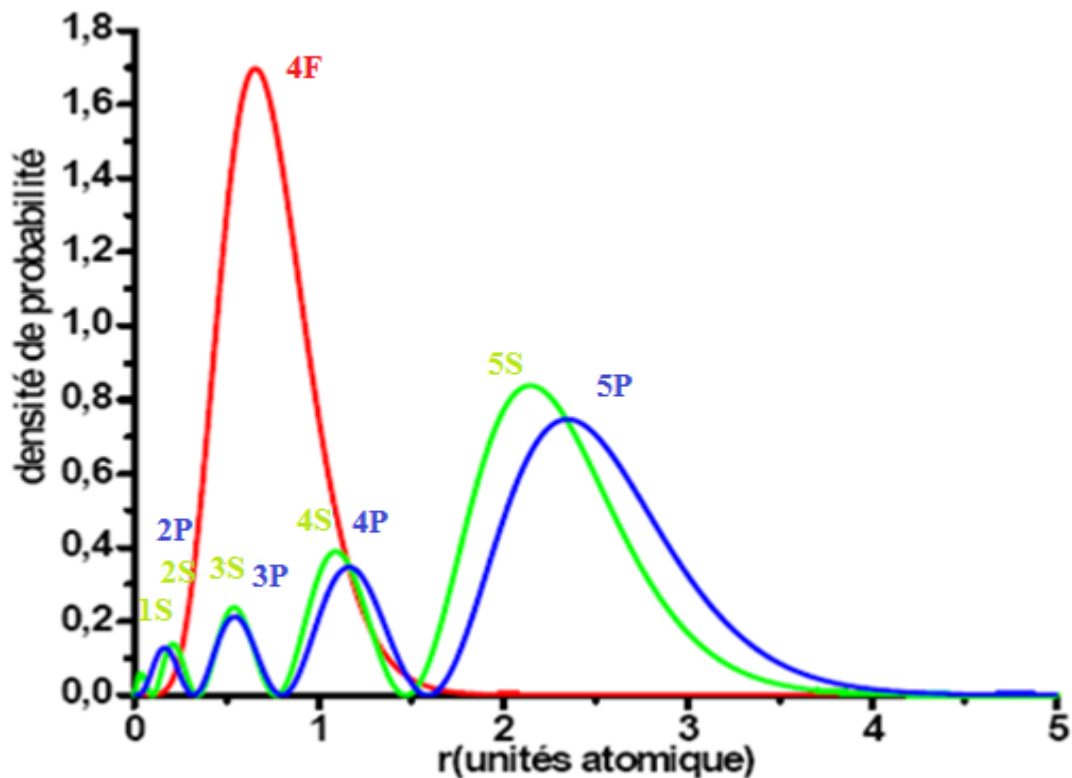
$$P_{4f}(r) = \sum_{i=1}^4 C_i \cdot r^4 e^{-Z_i r} \quad (\text{I. 1})$$

Sachant que la condition de normalisation est :

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

La formule I.1 décrit le carré des fonctions d'ondes radiales correspond aux niveaux d'énergie  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  et  $6s$ . Il s'agit d'un calcul concernant les ions  $Gd^{3+}$ .





**Figure I.2 :** Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion libre  $\text{Eu}^{3+}$ . [4]

L'orbitale  $4f^m$  incomplète est responsable des propriétés optiques. L'extension radiale de cet orbital est plus faible que celle des orbitales pleines  $5s$  et  $5p$ . Cette particularité fait que les transitions optiques se produisent entre des états quasi-atomiques résultants de la levée de dégénérescence par le champ cristallin des états de l'ion libre  $^{2S+1}L_J$ . L'interaction électrostatique dépend directement de la symétrie de l'environnement immédiat, du degré de covalence des liaisons et du recouvrement des orbitales.

En 1968 G. H. Dieke a pu calculer la position des niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$  pour l'ensemble des ions terres rares trivalents  $\text{LaF}_3$  (Figure 1.3) [5].

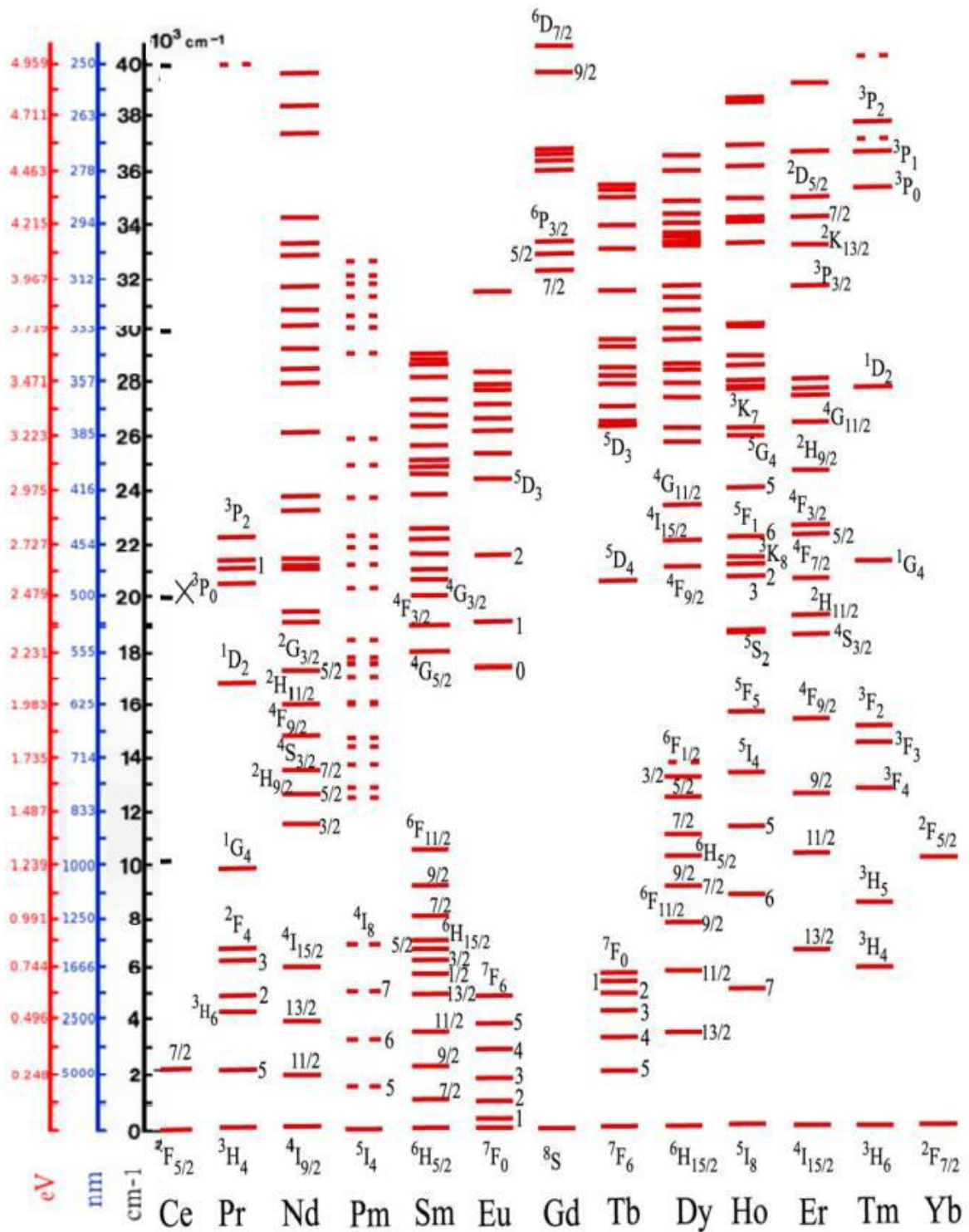


Figure I. 3 : Diagramme de niveaux d'énergies des ions trivalents de terres [5] Termes des configurations  $4f^9$  de l'ion

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

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 [6]

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.4 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

$$J = L + S.$$

$$J = S.$$

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

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

n	4															
ℓ	0				1				2				3			
	S				P				D				F			
mℓ	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
m <sub>s</sub>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
Σ m <sub>s</sub>   = 5/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	-1/2+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2
Σmℓ = 5	2*0	2*(-1)	2*(0)	2*(1)	2*(-2)	2*(-1)	2*(0)	2*(1)	2*(2)	2*(-3)	2*(-2)	1*(-1)	1*(0)	1*(1)	1*(2)	1*(3)
L	5 Correspondant au Lettre H															
2S+1	2*5/2 + 1 = 6															
J = L+S	5 + 5/2 = 15/2															
2S+1LJ	Niveau fondamental 6H <sub>15/2</sub>															

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<sup>3+</sup> soit : <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>.

## I.5 Niveau d'énergie de l'ion libre de lanthanide

Chaque ion de terre rare à son propre diagramme d'énergie, dans le but d'identifier les niveaux d'énergie nous devons résoudre l'équation de Schrödinger. Première approximation, les niveaux d'énergies des ions lanthanides sont considérés commettant indépendants de la matrice hôte ainsi décrits l'hamiltonien de l'on libre.

Étant donné que l'électron est une particule chargée ayant un moment angulaire orbital et un moment cinétique de spin et se déplaçant dans un champ électrique central. Les interactions prédominantes sont l'interaction du colombienne et le couplage spin-orbite. Les interactions entre les électrons ou entre les électrons et le noyau sont très faibles dans notre cas, on peut ne pas en tenir compte.

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

Ψ, la fonction d'onde associée à l'ion Dy<sup>3+</sup>

E, l'énergie du niveau de l'ion de terre rare Dy<sup>3+</sup>

H, l'hamiltonien d'interaction,

Il est possible d'écrire l'expression précédente.

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

$$H_{ion\ libre} = H_0 + H_{ee} + H_{spin-orbite} \quad (I. 4)$$

o décrit l'attraction coulombienne de chaque électron avec le noyau

$H_e$ , la répulsion électrostatique entre électrons qui conduit aux termes  $^{2S+1}L$  dégénérés  $(2L + 1)(2S + 1)$ .

$H_{so}$  traduit l'interaction magnétique entre le moment orbital et le moment cinétique de spin.

L'interaction spin-orbite est représentée par le moment angulaire total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  et varie  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ . Ce couplage dit L-S ou de Russel-Saunders décompose chaque terme spectral  $^{2S+1}L$  en  $2S + 1$  ou  $2L + 1$  (selon que  $S < L$  ou  $L < S$ ) niveaux notés  $^{2S+1}L_J$ .

$H_{s-o}$ , le couplage spin-orbite ( $\sim 10^4\text{ cm}^{-1}$ ) qui résulte de l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron dans le potentiel attractif des protons. Ce couplage décompose les termes de l'ion libre en états  $^{2S+1}L_J$ .

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (I.4)$$

$H_e$  reflète les interactions coulombiennes entre les électrons. Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux électroniques  $4f$ , en termes spectroscopiques notés  $H_e$

$^{2s+1}$  Let elle est fonction de la distance entre les électrons **i et j** :

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.5)$$

$H_{s-o}$  décrit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron  $i$ . il est connu sous le nom de *couplage Spin - Orbite*. Les moments **S** et **L** se couplent pour aboutir à une deuxième levée de dégénérescence en sous-niveaux  $^{2s+1}L_J$ , définis par leurs nombre quantique

**J**, avec

$$\text{Il s'écrit : } H_{s-o} = \lambda_i \sum_i^N \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \quad (I.6)$$

Avec  $\lambda_i$  les coefficients de couplage Spin-Orbite.

Les Hamiltoniens  $H_{el}$  et  $H_{s-o}$  sont introduits comme perturbation. Ceci est valable dans le cas des terres rares. [7] Diagramme d'énergie des ions  $Dy^{3+}$ .

Nous avons d'abord tracé le diagramme d'énergie des ions  $Dy^{3+}$  en utilisant le logiciel Origin exploitant la référence W.T. Carnall. Ce diagramme se compose de multiplets illustrés dans la figure I.5 dans la plage énergétique étendu jusqu'au  $35000\text{cm}^{-1}$ . [8] Par la suite nous superposons

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

le diagramme d'énergie de l'ion  $Dy^{3+}$  au spectre d'absorption et excitation enregistrés de notre échantillon. Ces spectres sont étalonnés en  $cm^{-1}$ . Cette étape est nécessaire en raison de confirmer l'incorporation dopant dans le matériau élaboré.

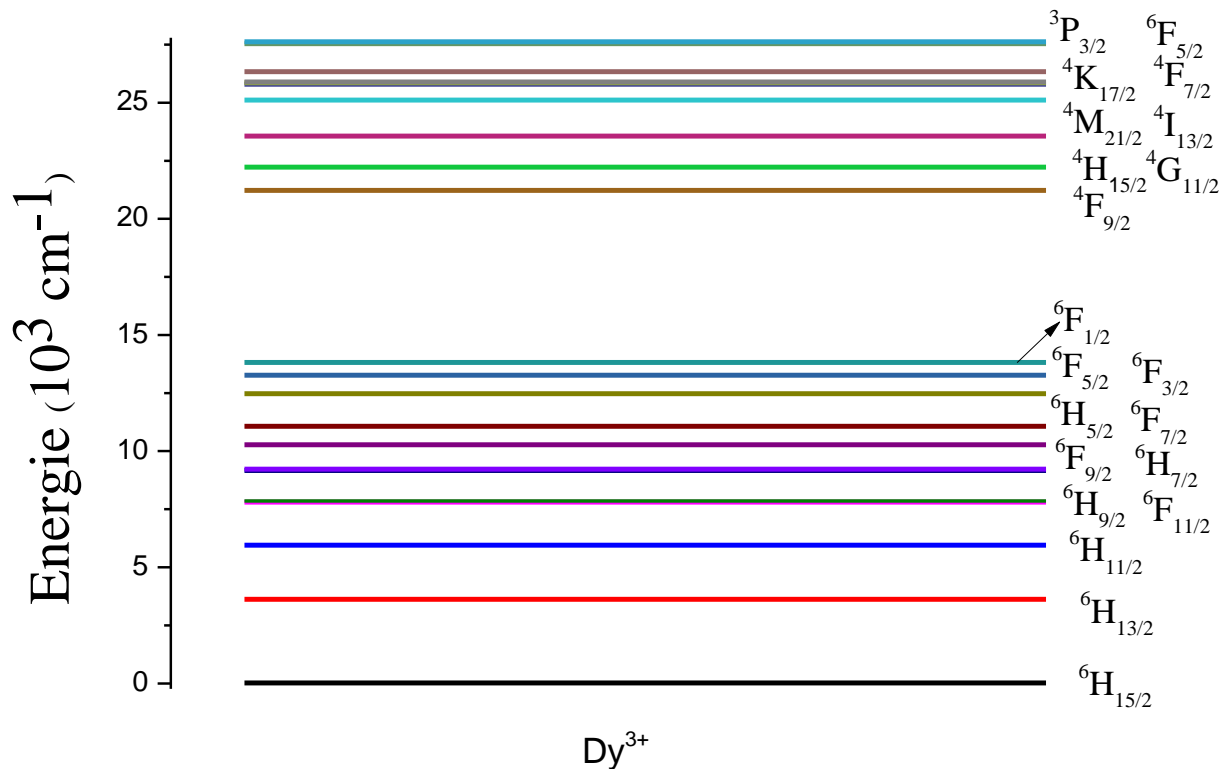


Figure I. 4 : Schéma des niveaux énergétiques de l'ion  $Dy^{3+}$

## I.6 Levée de dégénérescence par action du champ cristallin

Quand l'ion libre est intégré dans une matrice vitreuse ou cristalline, de sorte qu'on puisse négliger les interactions entre les ions des terres rares, il convient de tenir compte de l'interaction entre le champ électrique créé par les ligands et l'ion des terres rares. Cette nouvelle interaction est appelée champ cristallin. La première action du champ cristallin consiste à rompre la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par la terre rare.

Toutefois, la couche  $4f^N$  étant isolée de du milieu externe 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 :

$$H = H_{ion\ libre} + H_C \quad (I.7)$$

Et l'hamiltonien du champ cristallin est :

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

$$H_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{z_j e^2}{\left\| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right\|} \quad (\text{I.8})$$

Or  $r_j$  est la position par rapport relative 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 [8] L'hamiltonien du champ cristallin devient alors :

$$H_{Champ\ cristallin} = \sum_{K,q,i} B_q^K (C_q^K) i \quad (\text{I.9})$$

Avec :

$$(C_q^K) i = \left[ \frac{4}{2K+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_q^K(\theta_j, \varphi_i) \quad (\text{I.10})$$

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

$$B_q^K = A_q^K \langle r^K \rangle \quad (\text{I.11})$$

Les intégrales radiale  $\langle r^K \rangle$  ne dépendre 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  $A_q$  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  $B_q$  devient difficile. D'après la loi de curie [9]

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

l'Hamiltonien du groupe cristallin doit rester invariant par l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel. Par conséquent, certains paramètres  $B_q$  peuvent devenir nuls quand le niveau de symétrie augmente. La figure (I. 6) 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.

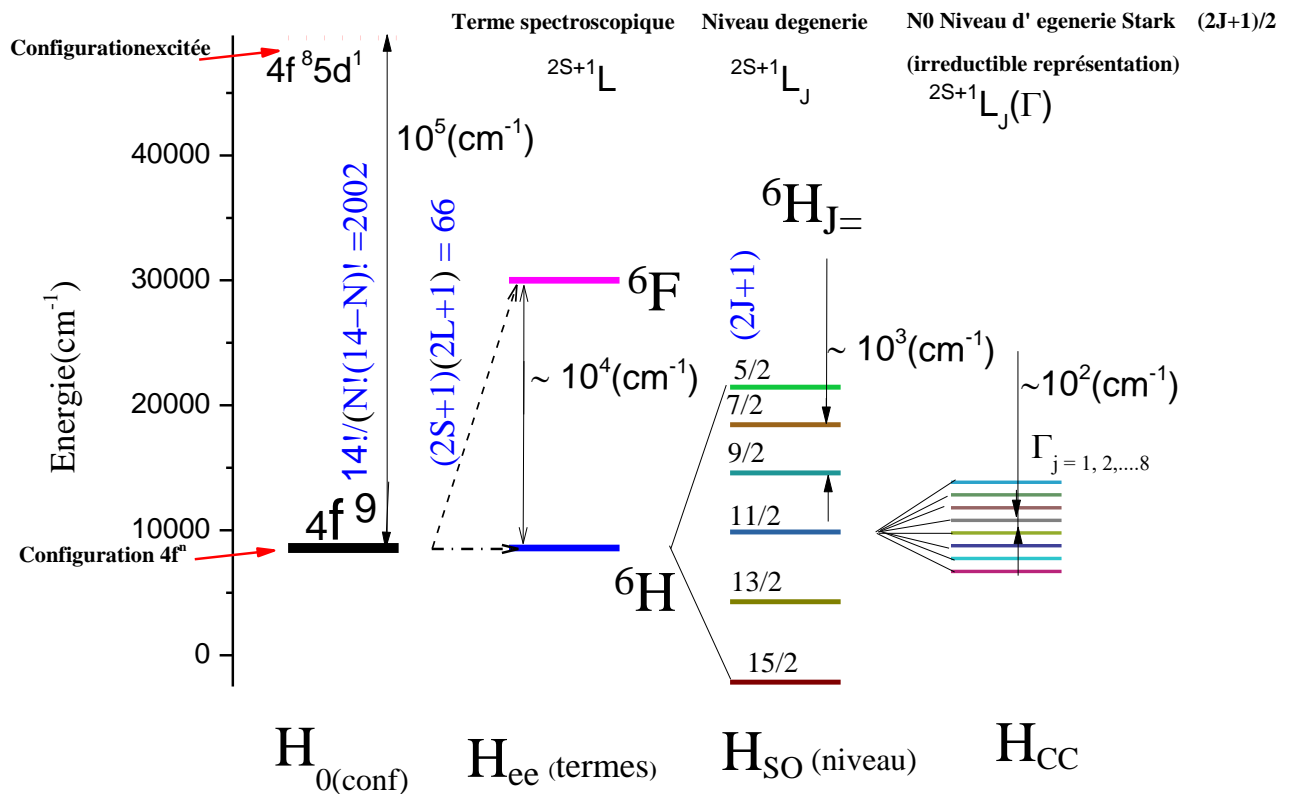


Figure I.5 : Dégénérescence de la configuration  $4f^9$  sous l'effet de différents.

## I.7 Termes spectroscopiques et multiplets de l'ion $Dy^{3+}$

### I.7.1 Dénombrement des états pour la configuration $4f^9$

Le nombre de micro-états peut être comptabilisé pour n'importe quelle configuration à l'aide de l'expression suivante. [6, 10].

$$N_L^X = \frac{N_L!}{n!(N_L-n)!} \quad (I.12)$$

Où  $L$  correspond au 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.



# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

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

Alors la dégénérescence soit égale à : [6,10]

$$N_L^X = \frac{14!}{9!(14-9)!} = 2002 \text{ états} \quad (\text{I.13})$$

## I.7.2 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 (Tableau I. 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. [10].

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

-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	Spin	Multiplicité $2S + 1$
↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↑	↑	↑	$\frac{5}{2}$	6 (Sextet)
↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↑	↑	↓	$\frac{3}{2}$	4 (Quartet)
↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↑	↓	↓	$\frac{1}{2}$	1 (Singlet)
↑ ↓	↑ ↓	↑	↑	↓	↓	↓	$-\frac{1}{2}$	1 (Singlet)
↑ ↓	↑ ↓	↑	↓	↓	↓	↓	$-\frac{3}{2}$	4 (Quartet)
↑ ↓	↑ ↓	↓	↓	↓	↓	↓	$-\frac{5}{2}$	6 (Sextet)

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

$$^{2S+1}L = (2S+1).(2L+1) \quad (\text{I.14})$$

Pour l'ion  $Dy^{3+}$ , on a 9 électrons sur la couche  $4f$  ainsi 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  $2S+1$  va se dégénérer en  $(2 \times 5/2 + 1) \times (2 \times 5 + 1) = 66$  états.

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

## I.7.3 Dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$

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  $M_J$ , d'autant plus que  $M_J$  a pris des valeurs allant de -J à +J. Donc, la dégénérescence totale du multiplet  $^{2S+1}L_J$  est alors  $2J+1$ .

## I.8 Termes spectroscopiques et multiplets de l'ion $Yb^{3+}$

### I.8.1. Dégénérescence de la configuration $4f^{13}$ sous l'effet de différentes interactions

#### a) Dénombrement des états pour la configuration $4f^{13}$ (ytterbium, $Yb^{+3}$ )

- la configuration de l'atome est :  $[Xe] 4f^{14} 6s^2$

- la configuration de l'ion est :  $[Xe] 4f^{13}$

Les valeurs de L et S sont :  $L = 3$  et  $S = 1/2$ .

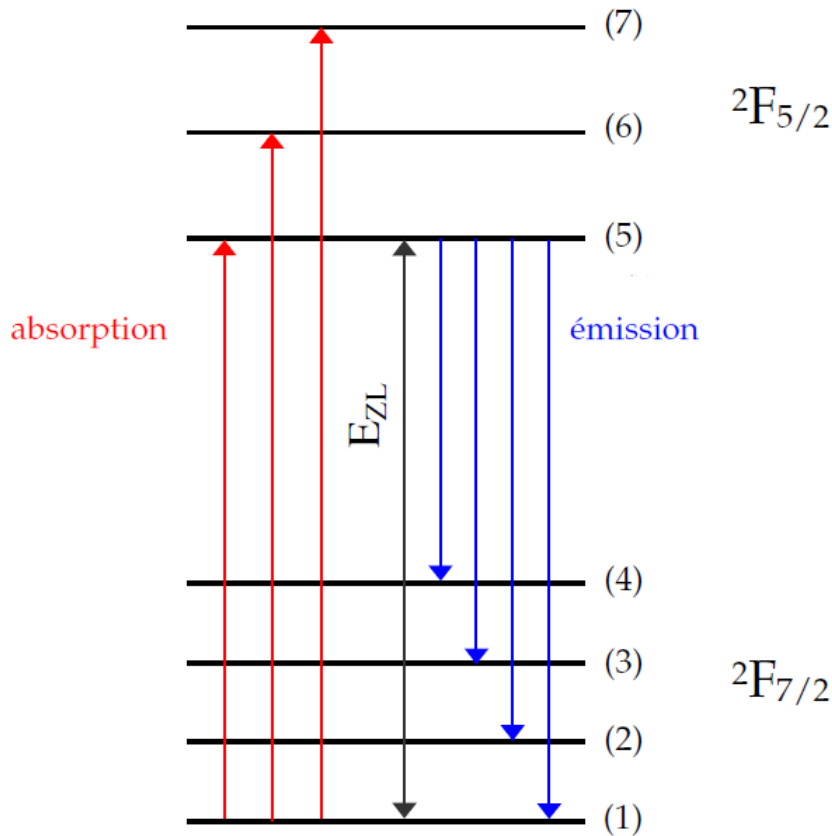
Les termes L-Correspondant à la configuration  $4f^{13}$  sont donc :  $^2F_{5/2}$  et  $^2F_{7/2}$ .

Le niveau fondamental est déterminé par la règle de Hund :

- i. S maximum,
- ii. L maximum,
- iii.  $J = J_{\max} = |L + S|$  pour une couche plus que moitié pleine

Ainsi le niveau fondamental d' $Yb^{3+}$  est :  $^2F_{7/2}$ .

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides



**Figure I.6 :** Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  [11]

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

**Tableau I.5 :** 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 [6, 12].

Configu ration $4f^n$	Ions de terre rare	Termes spectroscopies						
$f^1, f^{13}$	$\text{Ce}^{3+},$ $\text{Yb}^{3+}$	Doublets ( $2S+1=2$ ) terme $^2F$						
$f^2, f^{12}$	$\text{Pr}^{3+},$ $\text{Tm}^{3+}$	Singlets ( $2S+1=1$ )				Triplets ( $2S+1=3$ )		
		S	D	G	I	P	F	H
		1	1	1	1	1	1	1

f <sup>3</sup> , f <sup>11</sup>	Nd <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	Doublets (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											
f <sup>4</sup> , f <sup>10</sup>	Pm <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup>	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	
f <sup>5</sup> , f <sup>9</sup>	Sm <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	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 <sup>6</sup> , f <sup>8</sup>	Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	Doublets (2S+1=2)								Triplets (2S+1=3)															
		S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	Q	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	
		4	1	6	4	8	4	7	3	4	2	2	1	6	5	9	7	9	6	6	3	3	1	1	
f <sup>7</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Doublets (2S+1=2)								Quartets (2S+1=4)															
		S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O	Q	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N
		2	5	7	10	5	9	9	7	5	4	2	1	1	2	3	6	5	7	5	5	3	3	1	1

Dans le but de distinguer les multiplets  $^{2S+1}L_J$  de chaque terme spectroscopique  $^{2S+1}L$ . Nous avons exploité les trois règles de Hund sur l'ion Thulium ( $Dy^{3+}$ ), les résultats obtenus sont rapportées sur le tableau (I-5).

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

**Tableau I.6 :** Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration  $4f^9$  de l'ion  $Dy^{3+}$  (**dégénérescence doublets**) [12]

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

**Tableau I.7 :** Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration  $4f^9$  de l'ion  $Dy^{3+}$  (**suite dégénérescence doublets**) [12]

Dégénérescence	Doublets				
Terme $^{2S+1}L$	I	K	L	M	N
$2S+1$	2	2	2	2	2
S	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
L	6	7	8	9	10

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

$ L - S  \leq J$ $\leq  L + S $	$\frac{11}{2} \leq J \leq \frac{13}{2}$	$\frac{13}{2} \leq J \leq \frac{15}{2}$	$15 \leq J \leq \frac{17}{2}$	$\frac{17}{2} \leq J \leq \frac{19}{2}$	$\frac{19}{2} \leq J \leq \frac{21}{2}$
<b>J=</b>	2	2	2	2	2
<b>Multiplets</b> $^{2S+1}L_J$	$2I_{\frac{11}{2}}$  $2I_{\frac{13}{2}}$	$2K_{\frac{13}{2}}$  $2K_{\frac{15}{2}}$	$2L_{\frac{15}{2}}$  $2L_{\frac{17}{2}}$	$2M_{\frac{17}{2}}$  $2M_{\frac{19}{2}}$	$2N_{\frac{19}{2}}$  $2N_{\frac{21}{2}}$

**Tableau I.8** : Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration  $4f^9$  de l'ion  $Dy^{3+}$  (**Dégénérescence Quartets**) [12]

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

# Chapitre I La Spectroscopie des ions Lanthanides

**Tableau I.9 :** Symboles des termes spectroscopiques et multiplets de Russell-Saunders de la configuration  $4f^9$  de l'ion  $Dy^{3+}$  (**Dégénérescence Sextet**) [12]

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 $^{2S+1}L_J$	$6P_{\frac{3}{2}}$  $6P_{\frac{5}{2}}$  $6P_{\frac{7}{2}}$	$6F_{\frac{1}{2}}$  $6F_{\frac{3}{2}}$  $6F_{\frac{5}{2}}$  $6F_{\frac{7}{2}}$  $6F_{\frac{9}{2}}$  $6F_{\frac{11}{2}}$	$6H_{\frac{5}{2}}$  $6H_{\frac{7}{2}}$  $6H_{\frac{9}{2}}$  $6H_{\frac{11}{2}}$  $6H_{\frac{13}{2}}$  $6H_{\frac{15}{2}}$

# Chapitre I      La Spectroscopie des ions Lanthanides

## Référence chapitre I

- [1] D. Vivien, Ann.Chim.Fr,20 (1995) 211
- [2]M. R. Soulard thèse doctorat Université CAEN 2011.
- [3]S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley and Sons Ltd 1 (2006) 10.
- [4] B. Mercier, thèse doctorat, .Université Claude Bernard - Lyon I (2005).
- [5]G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, Applied Optics, 2(7) (1963) 675
- [6] E.U. Condon, G. H. Shortley The Theory of Atomic Spectra Cambridge University press, (1959).
- [7]W.T. Carnall, P.R. Fields, and K.Rajnak, All The Physics of your journals, 49 (1968) 4424
- [8] B.G. Wybourne, spectroscopic properties of rare earth, Intrscience Publishers (1965)
- [9] C.A. Morrison, R.P. Leavitt, J. Chem. Phys, 71(6) (1979)236
  
- [10] B.M.WALSH, B.D. Bartoloand, O.Forte(eds), Advancesin Spectroscopy for Lasersand Sensing, (2006) 433.
  
- [11] E.C. Crespo, These Doctorate, University Claude Bernard - Lyon 1 (2002)
- [12] H. Riyane, mémoire de master, Université 8 mais 1945 Guelma 2021.



**Chapitre II**

**Les verres**

## II. Les verres

### II.1. Introduction

Depuis longtemps, le verre est considéré comme l'un des matériaux les plus anciens fabriqués par l'homme, ce dernier a l'utilisé dans beaucoup de ses besoins quotidiens tel que la fabrication des matériaux tranchants comme les couteaux, les haches, et des flèches. Ces dernières années, le verre a connu un développement important et continu grâce à sa propre structure qui a attiré l'attention de nombreux scientifiques pour ses propriétés structurelles et physiques qui peuvent être contrôlées. Dans ce chapitre, d'abord, on va présenter des notions générales sur les verres en rappelant les définitions. Ensuite, on va citer les différentes structures du verre et ses classifications. Finalement, on va donner ses multiples propriétés.

### II.2. Définitions des verres

Le mot verre peut prendre des significations variées dans le langage courant. Ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent, bien connu depuis l'antiquité, dans le langage scientifique son sens est plus vaste mais aussi plus difficile à définir avec précision et sujette à évolution. Pour définir un verre on a le choix entre :

#### a) Une définition opérationnelle :

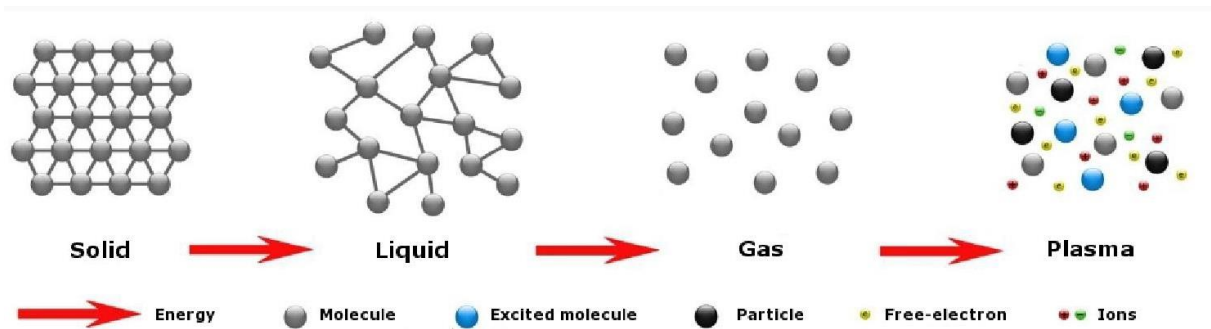
Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé. Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

#### b) Une définition structurale :

Le verre est un solide non cristallin. Suivant cette voie, les termes « solide non cristallin », « solide amorphe » et « verre » sont synonymes. Il nous semble que ni l'une ni l'autre de ces définitions n'est pleinement satisfaisante. Dans les conditions on peut adopter la définition suivante d'un verre : « Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse ». L'état physique correspondant est appelé état vitreux. D'un autre côté cependant, elle met l'accent sur un critère à la fois simple et fondamental, qui est le phénomène de la transition vitreuse.

### II.3. Différents états de la matière

Dans la nature la matière se trouve sous quatre formes : gaz, liquide, solide et plasma, cette différence d'état est due aux forces des liaisons entre les atomes. Dans l'état solide les liaisons sont stables et la structure est forte, contrairement les liaisons de l'état liquide sont facilement fissurées et leur structure est très flexible [1].



**Figure II .1** Différents états de la matière.

À l'état solide, la matière possède une forme propre, au sein de cet état deux groupes peuvent être distingués : les solides amorphes et les solides cristallins [2].

### a) Matière solides cristalline

Les solides cristallins ou les cristaux ont des structures ordonnées et une symétrie, les atomes, molécules ou ions dans les cristaux disposés de manière particulière, donc ordre à long terme, dans ce type de solide il existe un motif régulière et répété, par conséquent, nous pouvons identifier une unité récurrente (exp : le diamant, le chlorure de sodium, le sucre, l'oxyde de zinc... etc.)

### b) Matière solide amorphe

Les solides amorphes sont des solides semi-stables sans structure ordonné, cela signifie que les atomes ou les ions sont disposés sans aucune géométrie spécifique (exp : verres, films minces, plastiques, gels... etc.)

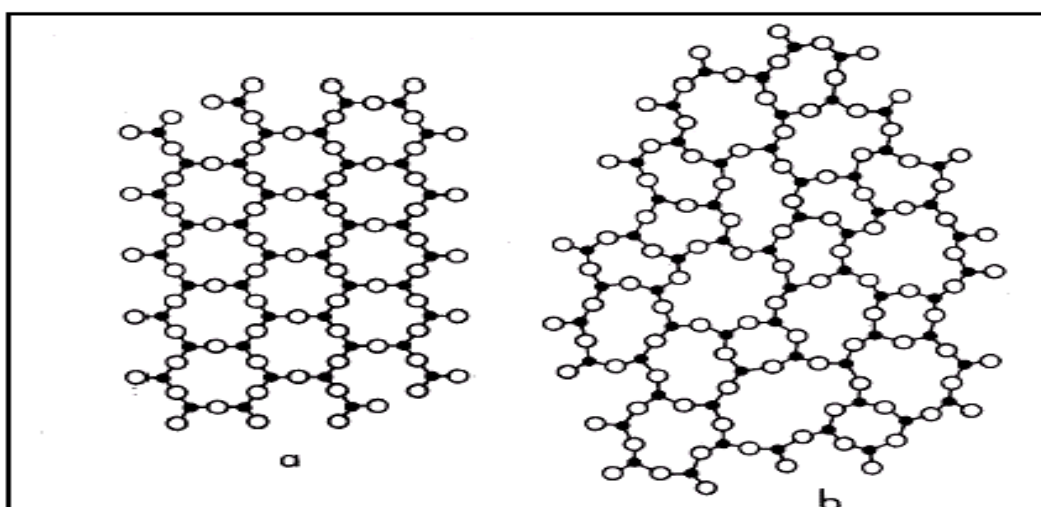
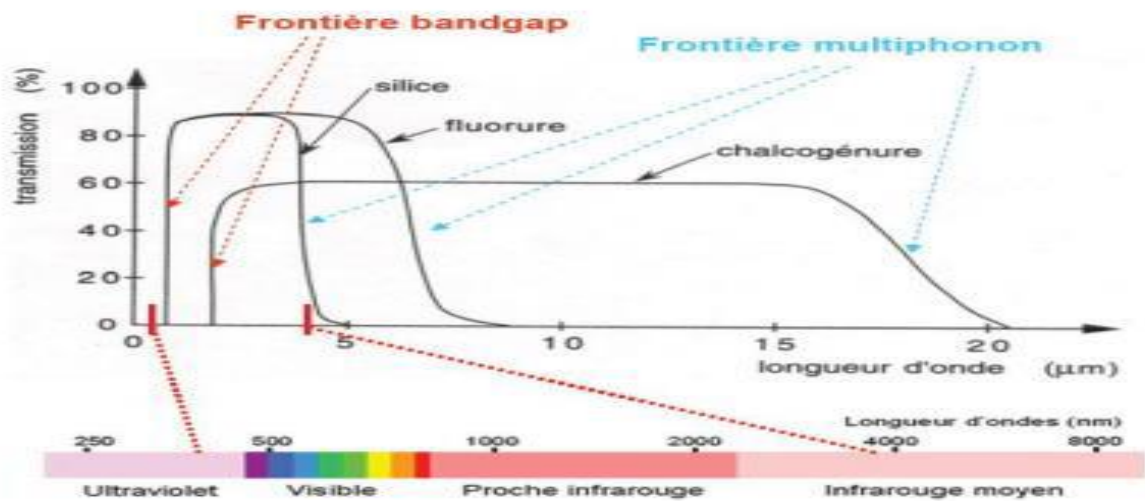


Figure II.2 : Matière solides cristalline (a) et amorphe (b) [3]

## II.1. Les grandes familles de verres pour l'optique

Dans les verres optiques on distingue trois grandes familles : les oxydes, les halogénures et les chalcogénures.



**Figure II. 3** : Spectres de transmission des 3 familles principales de verres : oxydes, halogénures et chalcogénures [4]

### a. Les verres d'oxydes

Le verre oxydé est historiquement le plus ancien et le plus façonné industriellement exploité. Il est généralement constitué de sous-familles de silicates, de germanates et de phosphates, ou de mélanges de ces composantes

### b. Les verres d'halogénures

Il existe des verres à base d'halogénures (Fluorures, Chlorures, Bromures, Iode) qu'ils transmettent en rayonnement infrarouge et dont la distance est plus grande que les verres d'oxydes. La limite spectrale de transparence dépend des énergies de vibration moléculaire du réseau. En remplaçant l'oxygène par des éléments plus lourds tels que le Fluor, le Chlore, le Bore ou l'Iode, la transparence dans l'infrarouge est élargie et les énergies des vibrations moléculaires des réseaux de verre sont réduites (Fig. 3.1.2). Pour la plupart, les coupelles aux halogénures sont chimiquement instables. Seul le verre fluoré présente des propriétés mécaniques et chimiques satisfaisantes [5]. Les composés  $ZrF_4$ ,  $AlF_3$  et  $GaF_3$  sont avérés essentiels pour obtenir du verre lorsqu'ils sont mélangés avec d'autres fluorures. Le verre fluoré le plus commercialisé est le ZBLAN ( $(53ZrF_4, 20BaF_4, 4LaF)$ ). 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 [6].

### II.5. Propriétés optiques des verres

Les propriétés optiques des verres sont basées sur l'interaction de milieu avec l'énergie des ondes électromagnétiques. L'intérêt des verres en optique est lié à certaines caractéristiques : isotropie, possibilité de variations étendues et continuité des propriétés par variation des compositions, possibilité d'obtenir des pièces sans limitation des dimensions (contrairement aux cristaux), degré d'homogénéité élevé.

#### 1. Indice de réfraction et dispersion

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

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  $\lambda$  augmente Cette variation porte le nom de dispersion et elle est définie par la relation :

$$D = \frac{dn}{d\lambda} \quad (\text{II. 1})$$

L'indice de réfraction est lié à la polarisabilité du milieu et dépend de la composition du verre [7].

#### 2. Indice de réfraction d'un verre composé

L'indice de réfraction d'une lentille composée est déterminé par chacun d'eux, Des composants séparés sont pris, car chaque composant ajouté a un effet spécial, et la relation entre La densité, l'indice de réfraction et la composition sont déterminés par Huggins, Sun, Davis et, Cet indice est donné par la formule suivante :

$$n_s = 1 + \left( \frac{\sum a_{NM}}{V} \right) \quad (\text{II. 2})$$

Où :  $n_s$  est l'indice de réfraction.

$a_N$ : décrit la constante de réfraction de l'espèce M.

$M_N$ : nombre d'ions  $m$  par atome d'oxygène (les composés du verre étant de la forme  $MmON$ ).

$V$  : volume occupé par les atomes d'oxygène.

Le volume du verre est égal au volume occupé par les atomes d'oxygène car le rayon atomique de l'oxygène est beaucoup plus grand que celui des cations.

L'indice de réfraction est d'autant plus élevé que la polarisation et la taille sont grandes

La molaire est plus faible (structure dense) [8].

### 3. Transmission de la lumière

Le verre est caractérisé par une transparence claire et uniforme, à travers laquelle tous les rayons lumineux passent de l'ultraviolet à l'infrarouge, et à la propriété de retenir le rayonnement thermique

La transmittance suit la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon \cdot c \cdot X} \quad (\text{II. 3})$$

Où:

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire décimal ( $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) qui a une valeur constante pour une longueur d'onde déterminée.

$c$  : concentration d'ions absorbants en mole par  $dm^3$  de verre.

$x$  : épaisseur du verre en cm.

Le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha = \varepsilon \cdot C$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot X} \quad (\text{II. 4})$$

### Référence de Chapitre II

- [1] الدكتور عبد الفتاح احمد الشاذي . كتاب فيزياء الجوامد الجزء الثاني . جامعة عين شمس
- [2] B. Bouhadjar, Structure des matériaux solides, Université d'Ain-Temouchent, 2015.
- [3] Chaguetmi salem 2010 élaboration et caractérisation de nouveaux verres fluorohofnates de strontium et de phosphosulfates. These , université mohamed khider biskra.
- [4] A. Bréhault, thèse de doctorat, optiques moulées multi-spectrale transparentes dans le visible et l'infrarouge, Université du Rennes1, 2015.
- [5] M. Poulain, J. Lucas, Materials Research Bulletin, 10 -4 (1975) 243.
- [6] M.J. Dejneka, J. Non Cryst, Solids 239 (1998) 149.
- [7] S. Salaün, M. Mortier, J.Y. Gesland, M. Rousseau, B. Hennion, J. Phys. Cond. Matter 5 (1993).

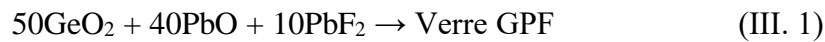
**Chapitre III**  
**Synthèse des verres**



## III. Synthèse des verres

### III.1. Introduction

Le verre fluorogermanate pur élaboré selon la composition ci-dessous :



Dans ce qui suit, nous allons mentionner ce verre en tant que verre GPF.

#### a) Caractéristiques physiques du verre étudié

Les principales caractéristiques physiques de  $50 \text{ GeO}_2 + 40 \text{ PbO} + 10 \text{ PbF}_2$  obtenues à partir de la littérature sont résumées dans (Tableau III.1).

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

Caractéristiques	50GeO <sub>2</sub> -40-PbO-PbF <sub>2</sub> (GPF)
Structure	Amorphe
Température de Fusion (°C)	1055 [1]
Température de cristallisation (°C)	415 [2]
Température de transition vitreuse (°C)	350 [1, 2]
Fréquence de coupure (cm <sup>-1</sup> )	337 [1]
Indice de réfraction	n =1.65 [3, 4] λ= 643.8nm [3]
Domaine de transparence (nm)	200-6000 (ultra transparent)[5]
Energie maximale de phonon (cm <sup>-1</sup> )	500-600 [1]

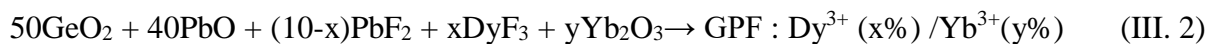
## b) Composition molaire des composés

La composition molaire des composants est ainsi celle indiquée dans le tableau suivant.

Composant chimique	GeO <sub>2</sub>	PbO	PbF <sub>2</sub>
Composition molaire en %	50	40	10

Il s'agit d'une composition chimique basée sur l'œuvre de G. Dantelle dans sa thèse de doctorat. [1]. Il est bien stable et permet de synthétiser facilement ce verre oxyfluoré en respectant scrupuleusement la pesée des différents constituants et le traitement thermique approprié visé à la même référence que nous énonçons.

Lorsque nous dopons cette matrice avec des ions de terres rares (dans notre cas Dy<sup>3+</sup>), nous obtenons un matériel laser sur lequel nous réalisons le travail de cette mémoire la dont la composition est la suivante:



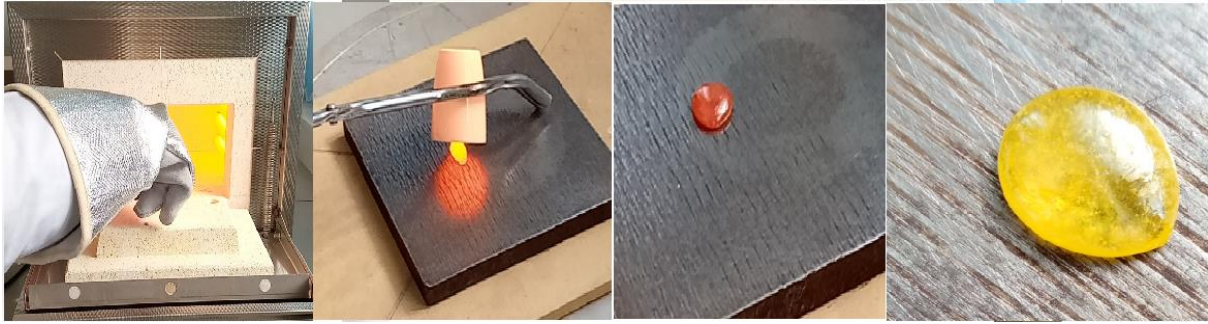
Les compositions molaires en % deviennent comme indiqué dans le tableau ci-après :

**Tableau III.2** : compositions molaires en % de la matrice GPF

Composant chimique	GeO <sub>2</sub>	PbO	PbF <sub>2</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Composition molaire en %	50	40	10-x-y	X

Dans le présent mémoire nous nous sommes intéressés au monodopage (Dy<sup>3+</sup>) et le codopage de verre GPF par des ions Dysprosium (Dy<sup>3+</sup> / Yb<sup>3+</sup>). Dans ce mémoire, nous examinerons le mono dopage et pareillement le codopage des verres GPF par des ions dysprosium (Dy<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>). Les ions de terres rares disponibles au sein de laboratoire (LAPLASO Université ANNABA) sont d'oxydes de terre rares (DY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Nous utilisons l'oxydes de terre rares moyennant une réaction de fluoration avec le bifluorure d'ammonium NH<sub>4</sub>(HF)<sub>2</sub>. Les étapes de la production du verre sont indiquées dans le diagramme suivant :



**Figure III. 1 :** Étapes de la synthèse d'un verre

Après avoir pesé et broyé finement les divers constituants du verre à synthétiser ils sont placés dans un creuset qui est mis dans un four suivi de la coulée du verre en fusion et ensuite de la solidification du verre par un traitement thermique approprié.

## III.2.Procédé de synthèse

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

Le protocole de synthèse consiste initialement 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 monodopé ( $Dy^{3+}$ ), codopé ( $Dy^{3+}/Yb^{3+}$ ) dont les concentrations molaires

Le tableau III.2 ci-dessous décrit la pureté des poudres composant le verre.

**Tableau III.3 :** Puretés des poudres initiales utilisées en synthèse

Poudre initiale	Pureté
$GeO_2$	99.999 (5N)
$PbO$	99,000 (2N)
$PbF_2$	99.997 (4N)
$Dy_2O_3$	99.990 (4N)
$Yb_2O_3$	99.990 (4N)

Nous avons synthétisé notre matériau à partir de mélange stœchiométrique des produits de départ selon la réaction montrée. La charge que l'on souhaite à produire soit 5g. Les masses à peser des différents constituants du verre dopé sont montrées.

**Tableau III.4** : Pesées de différents composants chimiques associés au verre. GPF dopé  $Dy^{3+}$  (1.5 % mol.).

Matrice 1	50% $GeO_2$ + 40% $PbO$ + 9,5% $PbF_2$ + (1.5%) $Dy_2O_3$			
Composants chimiques	$GeO_2$	$PbO$	$PbF_2$	$Dy_2O_3$
% molaire	50	40	10 - x = 9,5	x = 1.5
Masses molaires M (g/mole)	104,6088	223,1994	245,19680	372,9982
masse pesée (g)	1.5564	2.6568	0.6202	0.1665

### b) Choix et description du creuset

Le choix du creuset adéquat dépend de plusieurs paramètres et notamment de la température de fusion des divers éléments du verre à préparer. Par ailleurs la réactivité des produits de départ avec le creuset proprement dit ainsi que sa. En ce qui nous, nous nous somme servis d'un creuset en porcelaine de la firme ISOLAB. Ce creuset est fabriqué avec des matières premières hautement pures et est produit avec une qualité uniforme, une construction compacte, étanche aux fuites gazeuses. Résistance mécanique et chimique, forte notamment aux 'acidités, ainsi qu'aux changements de température, Ils sont ainsi supportés sans rupture, explosion ou déformation, peut supporter des températures allant jusqu'à 1200°C, plus de compatibilité chimique que le verre.



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

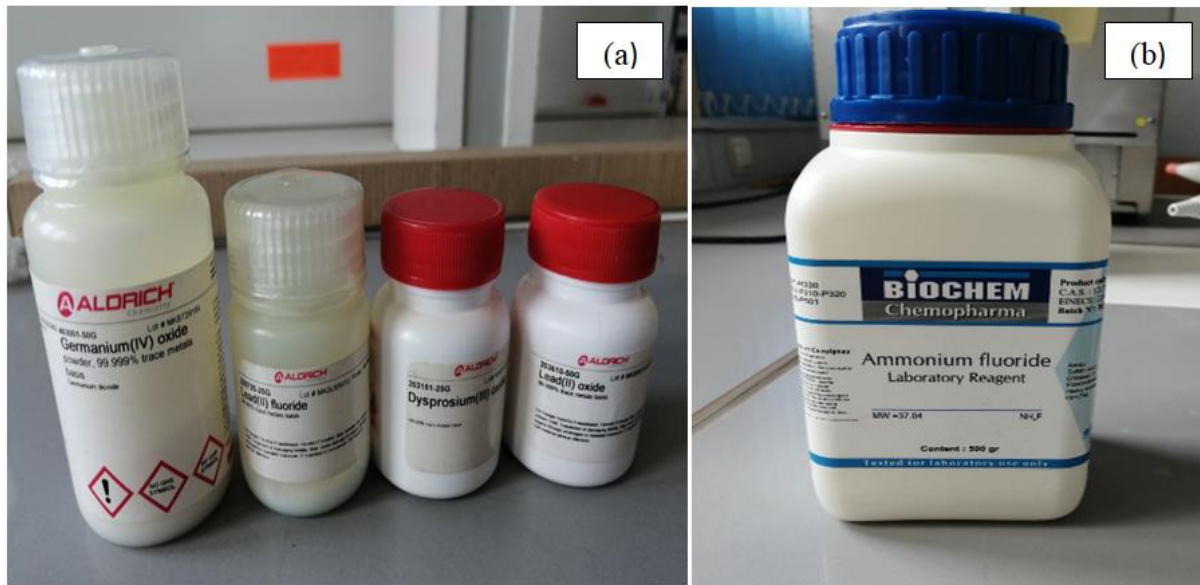
### c) Processus de synthèse du verre

Le pesage des divers produits est effectué avec une précision afin d'obtenir une charge totale de 5 g. Ces produits sont parfaitement reconstruits et mélangés dans un mortier d'agate (figure III.3).



**Figure III.3 :** Balance de marque METTLER TOLEDO utilisée dans le but de peser les différents composés construisant le verre dopé

Ensuite, nous rajoutons 100 mg de bifluorure d'ammonium  $\text{NH}_4(\text{HF})_2$  (figure III. 4). Ce composé fluoré est ajouté en excès afin d'ajuster la diminution du fluor durant la période de chauffage, leur disponibilité au marché est sous forme d'une poudre cristallisée blanche qui fond à 125 °C. Au-delà de cette température, il se dissocie en fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  et en acide fluorhydrique HF. Avec l'augmentation de la température, le fluorure d'ammonium se décompose en ammoniac  $\text{NH}_3$  et en acide fluorhydrique HF [6]. Les vapeurs de HF formées limitent l'oxydation du  $\text{PbF}_2$ .



**Figure III.4.(a)** : Flacons contenant les poudres disposés à la synthèse du verre

**(b)** : Flacon contenant la poudre de bifluorure d'ammonium  $NH_4HF_2$  utilisée lors de la réaction de fluoration

Après que nous placions le mélange en poudre dans le creuset en porcelaine, nous le mettons dans le four à moufle de marque Nabertherm pouvant atteindre la température de 1200 °C. Ces deux actions sont schématisées.



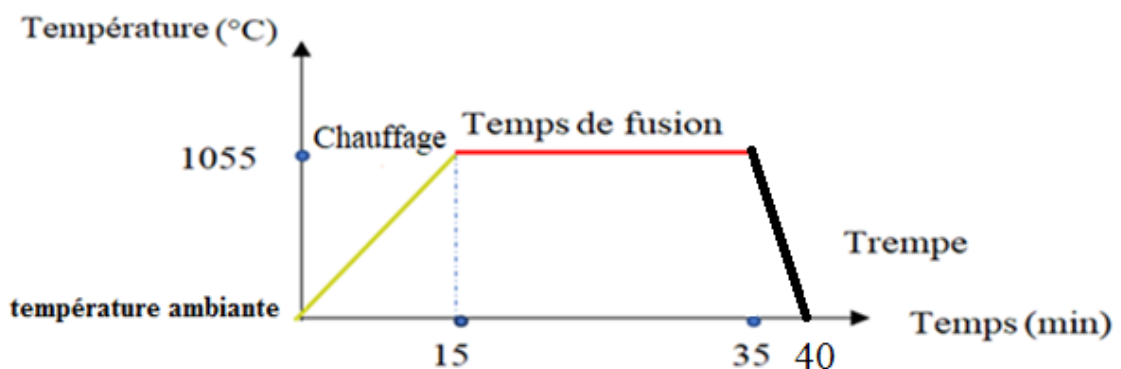


**Figure III. 5 :** Photographie du creuset et mortier contenant les différentes poudres de départ broyées et bien mélangées



**Figure III.6 :** Placement du creuset dans la chambre du four à moufle à température ambiante

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

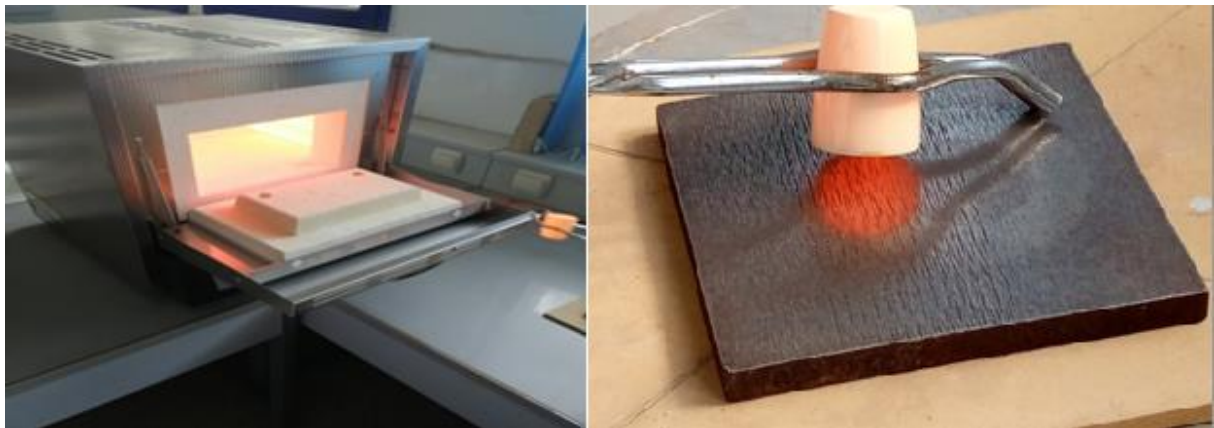


**Figure III.7 :** Diagramme du traitement thermique devant être suivi pendant la production du verre GPF

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. Par conséquent, la température augmente à 1055 °C pendant 30

minutes, puis on ajuste le four dans le but de conserver la température à 1050 °C pendant 30 minutes. Ce protocole thermique est relevé de la thèse de G. Dantelle [1].

Grâce à cette température, il est possible d'obtenir un bain fondu dans le creuset. Puis on passe à un moulage rapide et habile du liquide (trempe) à l'intérieure d'une bague en cuivre placée sur un bloc en acier préalablement chauffé à 150 °C dans une étuve (Figure III. 8) fournit une circulation d'air forçant et une excellente uniformité de température (figure III.9). Juste après la trempe, nous avons mis sur la bague une deuxième plaque d'acier également préchauffé à 150°C [1] dans la perspective d'aplatir le haut de la « boule » de verre qui s'est formée.



**Figure III.8 :** Photographie du creuset chauffé à 1055 °C.



**Figure III.9 :** Photographie de l'Etuve disposé dans la synthèse du verre (marque Nabertherm) utilisée pour chauffer les plaques et la bague en cuivre en acier.



### d) Etat du verre obtenu par trempe

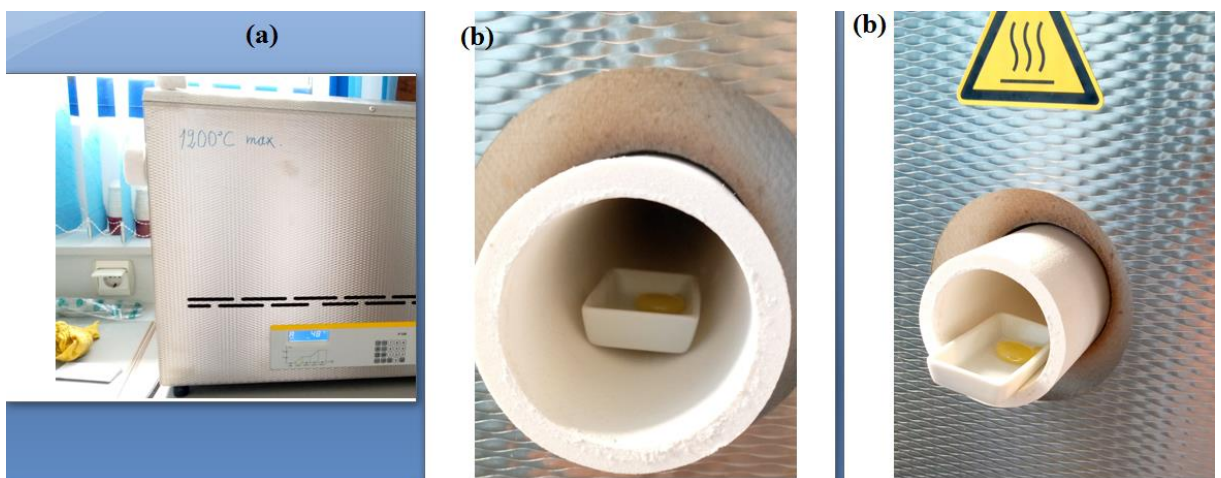
Juste après coulée du verre sur le bloc en acier, il nous arrive de ne pas être habile en se précipitant de déposer la deuxième plaque en acier sur le dessus de la boule de verre qui formée.



**Figure III. 10 :** Aspect du verre obtenu juste après trempe (avant recuit)

### e) Solidification du verre par recuit

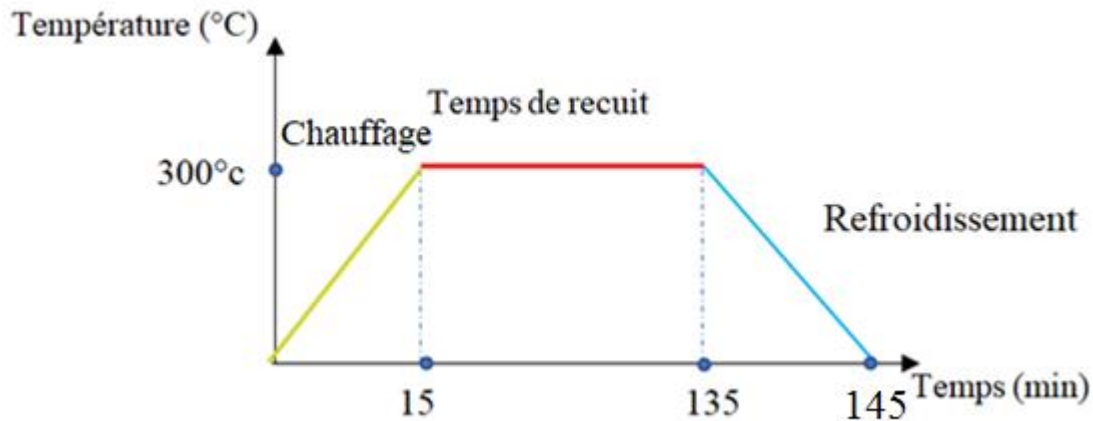
Etant donné que la trempe introduit des contraintes thermiques internes, les verres obtenus juste après coulée sont toujours recuits à 300 °C pendant 2 h dans un four tubulaire de marque Nabertherm programmable de 20° à 1200°C (Figure III. 11).



**Figure III.11 (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. 12 ci-après. L'étape de refroidissement se fait après arrêt du four à 300 °C.



**Figure III. 12 :** Schéma représentant les étapes du programme de recuit

### f) Polissage du verre pour obtenir deux faces parallèles

Comme les mesures spectroscopiques au moyen d'un spectrophotomètre ont besoin de connaître l'épaisseur de l'échantillon. Dans l'intention de désigner l'épaisseur de l'échantillon on doit obtenir un verre à deux faces parallèles. Pour aboutir cet objectif, nous polissons le verre synthétisé jusqu'à avoir une lame à face parallèle. Pour cela, nous disposons une polisseuse de marque Metkon Forcipol 1V (figure III. 13) par utilisations successives de papiers abrasifs 600, 1200 et 1600 pour assurer un bon ponçage de la surface, par la suite nous utilisons des draps de polissage (figure III. 14. b), ceux-ci dépendent fortement du matériau préparé et des exigences de l'analyse finale, par conséquent, il existe un drap pour chaque application. Chaque opération de polissage effectué doit accompagner par la pâte à diamant (figure III. 14. a). Dans le but d'offrir un échantillon solide fournissant des résultats fiables.



**Figure III.13 :**(a) Photographie de la polisseuse de marque Metkon Forcipol 1V,(b)verre Obtenu après le recuit et polissage, son forme analogue à une lame à face parallèle.



**Figure III.14 :**(a) Photographie de la polisseuse alimenté par un drap sur lequel on met la pate à diamant, (b) différents draps utilisés.

## III. 3 Technique de caractérisation

### III. 3. 1 Enregistrement des spectres d'absorption et d'émission

#### III. 3 .1. 1 Spectres d'absorption à température ambiante

Le spectre d'absorption est enregistré en utilisant d'un spectrophotomètre type Cary 500 de VARIAN. A cause de l'indisponibilité de cette appareil, l'enregistrement de spectre d'absorption a été effectué par L. Garbouze directeur de Laboratoire centre de recherche Nucléaire d'Alger (CNRA) Alger

#### III. 3. 1. 2 : Description de l'appareille d'absorption

Ce spectrophotomètre (Cary 500) est équipé d'un double monochromateur à double faisceau avec une forme spectrale comprise entre 175 nm et 3300 nm. (UV-Visible-PIR) L'installation de Littrow de monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière perdue et

offre une excellente résolution. Les largeurs de bande sont parfaitement maîtrisées et vont de 0,01 à 5 nm en UV-Visible et de 0,04 à 20 nm en P.I.R.

Cet instrument optique permet également l'obtention de mesures très précises à des niveaux de transmission faibles. (Signaux de faible intensité). [7]

Le spectrophotomètre Cary 500 est équipé de deux capteurs, deux détecteurs, l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm<sup>2</sup> de surface.

Il est doté de deux sources lumineuses, une lampe à arc au deutérium pour les UV (190 à 400 nm) et une lampe halogène de tungstène pour la région Visible – PIR. Le spectrophotomètre repose sur un cadre flottant en fonte d'aluminium qui isole tous les éléments optiques des vibrations extérieures. Les signaux détectés sont respectivement  $I_s(\lambda)$  pour la voie de mesure et  $I_0(\lambda)$  pour la voie de référence. Les deux signaux permettent de calculer la densité optique via la formule ci-après.

$$I_T = I_0(\lambda) * e^{-DO(\lambda)} \quad (II.1)$$



**Figure III. 15 :** Spectrophotomètre Cary 500 [7]

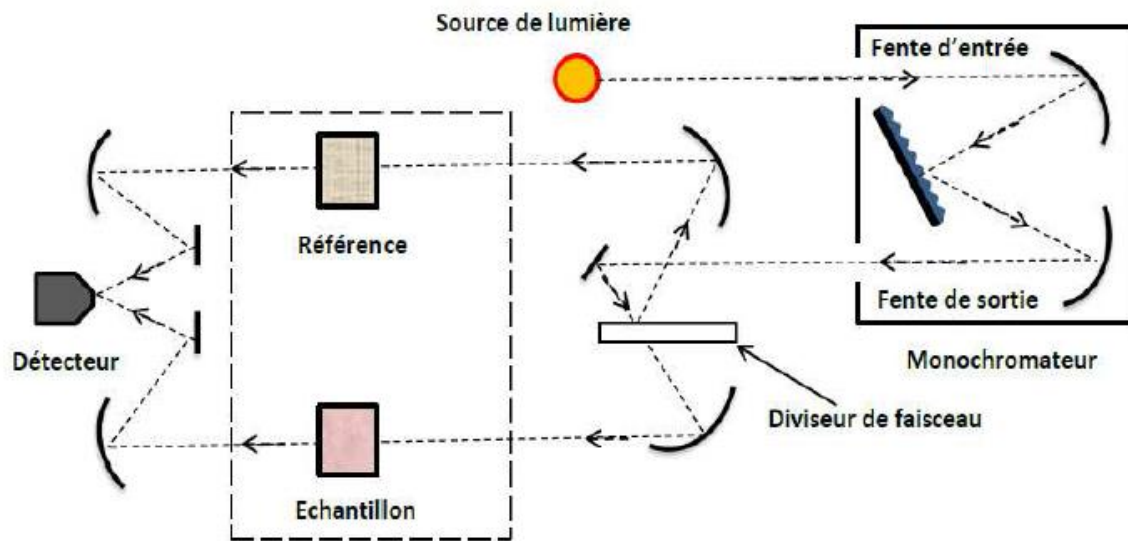


Figure III.16 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [7]

### III. 3. 2 : Enregistrement des spectres d'émission

#### III. 3. 2. 1 : Caractérisation par enregistrement de spectres d'émission à température ambiante

Nous pouvons enregistrer les spectres d'émission en utilisant spectrofluorimètre de luminescence Horiba couvrant le domaine spectrale 200 – 900 nm. Nous avons effectué les mesures de la fluorescence au sein de laboratoires de physique de laser, spectroscopie et Optoélectronique à l'Université de Badji Moukhtar Annaba.

#### III. 3. 2. 2 : Description de spectrofluorimètre Horib

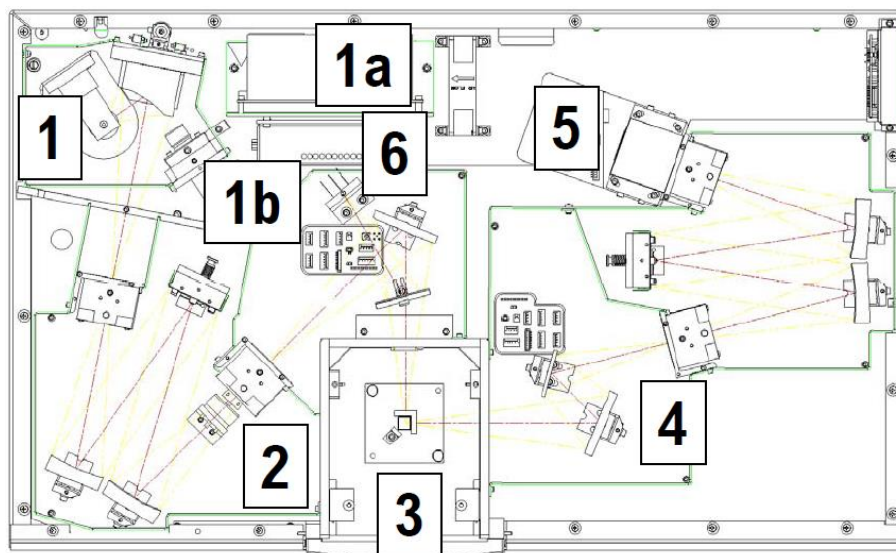
La source de lumière continue éclaire un monochromateur d'excitation, qui sélectionne une bande de longueurs d'onde. Cette lumière d'excitation monochromatique est dirigée sur un échantillon qui émet de la luminescence. La luminescence est dirigée dans un second monochromateur à émission, qui sélectionne 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.17** : Photographie de spectrofluorémètre de marque Horiba Fluoromax-4 disponible au sein de laboratoire LAPALSO ANNABA

**a) Disposition optique**



**Figure III.18** : Schéma descriptif de spectrofluorémètre 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).
- [7] Djellab-Sihem, thèse de doctorat, université badji mokhtar – annaba, 2014



**Chapitre IV :**  
***Résultats et interprétations***

## IV.1.Introduction

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation physique et spectroscopique du verre ternaire de composition  $50\text{GeO}_2-40\text{PbO}_2-10\text{PbF}_2$  dopé par des ions de terres rares trivalentes  $\text{Dy}^{3+}$ . Il a été effectué au sein du Laboratoire de Physique des Lasers, de Spectroscopie Optique et d'Optoélectronique (LAPLASO) de l'Université Badji Moukhtar Annaba. Après l'étape de synthèse et de traitement thermique, nous avons réalisé une étude spectroscopique sur cette phase vitreuse dopée à différentes concentrations d'ions luminescents  $\text{Dy}^{3+}$ . Nous avons subdivisé la présente étude en trois rubriques. La première concerne la spectroscopie d'absorption dans laquelle nous distinguerons les paramètres spectroscopiques des ions  $\text{Dy}^{3+}$  dopant la matrice choisie en exploitant la théorie de Judd-Ofelt (J-O), ensuite nous investiguons la photoluminescence de ces mêmes ions  $\text{Dy}^{3+}$  à travers la spectroscopie d'émission pour les différentes phases synthétisées. Par ailleurs, au moyen des spectres d'excitation et d'émission, nous explorons les grandeurs optiques et en premier lieu la section efficace d'émission et la qualité de la lumière émise. En dernier lieu nous achevons ce chapitre en effectuant une étude comparative entre les résultats expérimentaux et ceux calculés théoriquement.

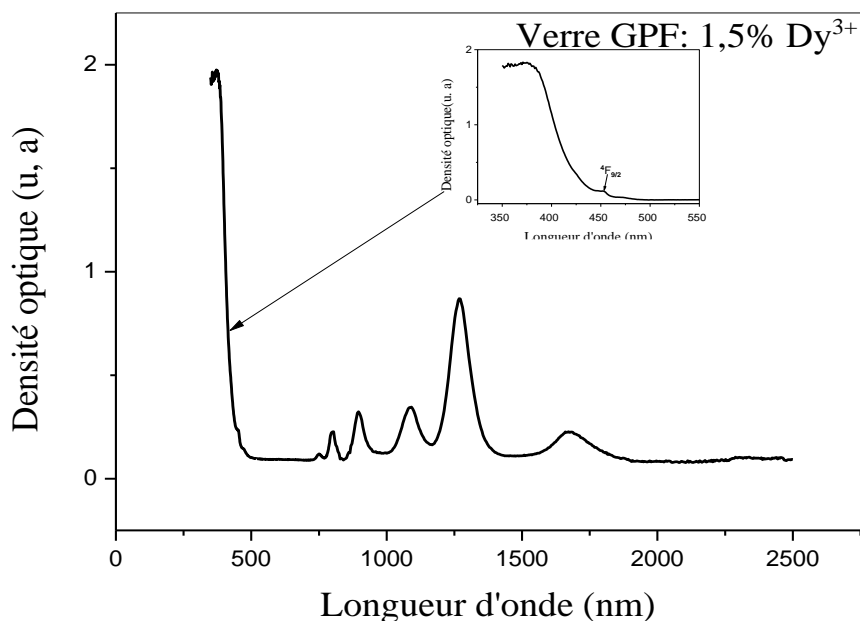
## IV.2. Propriétés spectroscopiques d'absorption

### IV.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible et proche infrarouge

Dans le but d'effectuer l'étude de la spectroscopie d'absorption inhérentes aux transitions intra-configurationnelle  $4f^m-4f^m$  des ions  $\text{Dy}^{3+}$  insérés dans la matrice vitreuse GPF, il y a lieu d'enregistrer le spectre d'absorption à température ambiante dans une large gamme spectrale allant de l'UV ( $\sim 250\text{nm}$ ) jusqu'au proche infrarouge ( $\sim 2500\text{nm}$ ). Il est intéressant de rappeler que l'ion trivalent  $\text{Dy}^{3+}$  possède des niveaux excités situés dans le domaine énergétique  $3200 - 40000\text{cm}^{-1}$ . C'est la raison pour laquelle nous effectuons toutes les mesures spectroscopiques dans ce domaine spectral. Aussi, rappelons que l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  possède la configuration électronique suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^9 5s^2 5p^6$ .

Il y a lieu de constater que seule la couche  $4f^9$  n'est qu'à moitié pleine par conséquent, c'est la seule couche optiquement active. Du moment que cette couche incomplète  $4f$  est plus interne que les couches complètes  $5s^2$  et  $5p^6$ , l'action du champ cristallin dans le cas d'un cristal ou de l'environnement constitué d'ions chargés dans le cas d'un verre sur cette couche active est faible, il s'ensuit que les positions des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  ne diffèrent pas notablement par rapport à ceux du même ion à l'état libre. D'ailleurs, Dieke [1] a tabulé les

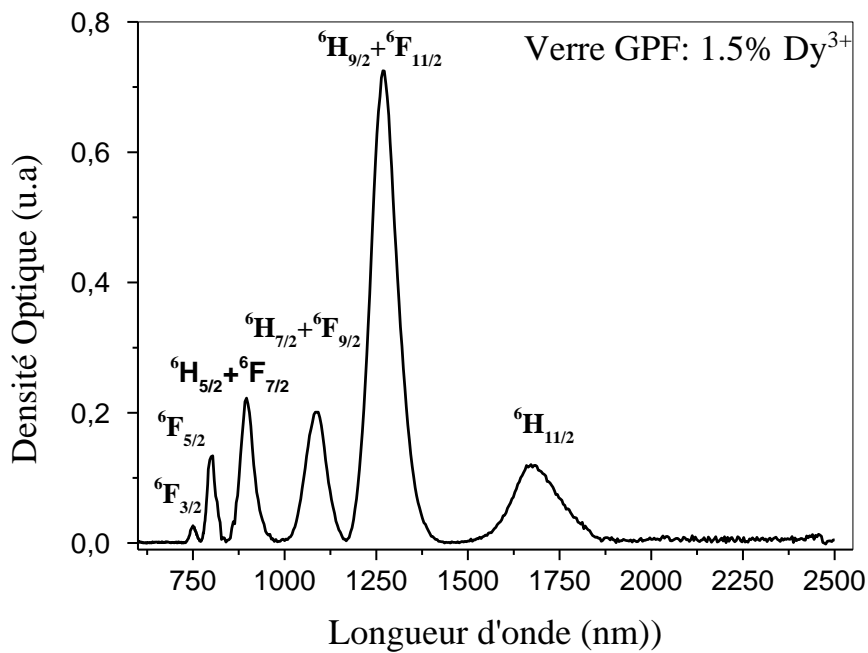
positions des niveaux d'énergie de l'ensemble des terres rares libres, donc on connaît d'avance la position d'un niveau quelconque d'un ion donné à partir du travail de Dieke [1]. En ce sens nous avons enregistré le spectre d'absorption de l'ensemble des matrices vitreuses GPF dopées à différentes concentrations d'ions  $Dy^{3+}$  à température ambiante. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure IV. 1 le spectre d'absorption de l'échantillon GPF :  $Dy^{3+}$  (1.5%) en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau (Perkin Elmer Lambda 650) disposant d'une sphère d'intégration, ceci dans le domaine spectral 250 – 2500 nm. Ce spectre est marqué par la présence des bandes d'absorption dans trois régions spectrales UV, visible et proche Infrarouge. Aussi, il y a lieu de constater que la matrice hôte vitreuse GPF absorbe dont la partie UV et le début du visible jusqu'à presque 500 nm, région marquée par un bruit de fond assez élevé par rapport au reste du spectre. Les bandes d'absorption enregistrées semble assez résolues sur tout le spectre.



**Figure IV.1 :** Spectre d'absorption enregistré à température ambiante du verre GPF :  $Dy^{3+}$  (1,5 mol. %) dans la gamme spectrale UV visible et PIR

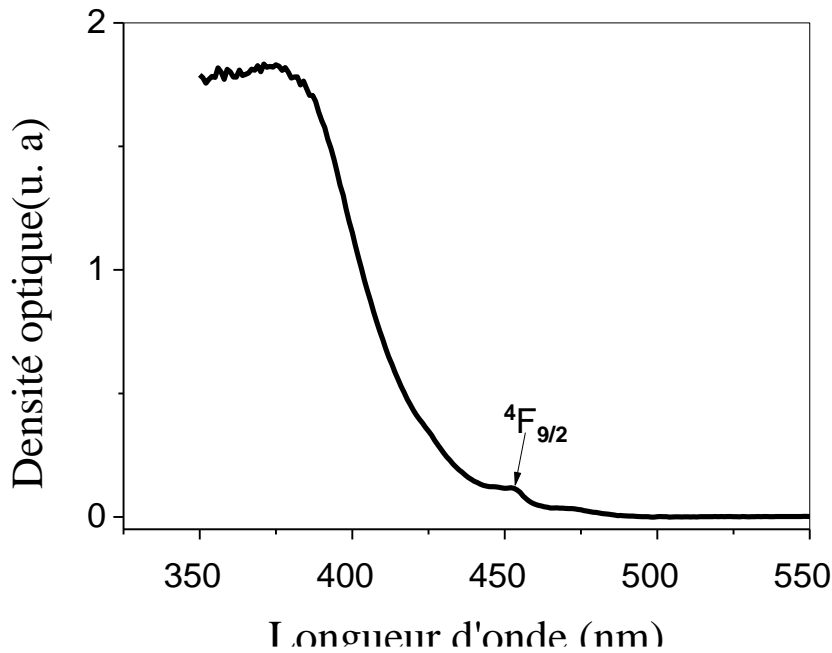
Nous avons retranché du spectre, la partie où il y a absorption de la matrice vitreuse. Nous n'avons gardé que pratiquement la partie infrarouge du spectre. Cette partie du spectre est formée de raies plus ou moins fines bien structurées et assez distinctes les unes des autres. En se basant sur le diagramme des niveaux d'énergie établi par Dieke et Cross white dans le cas des ions  $Dy^{3+}$  à l'état [1,2], nous avons pu indexer toutes les raies d'absorption observées dans le domaine proche infrarouge PIR.

Il s'agit des neuf bandes d'absorption des multiplets  ${}^6F_{3/2}$ ,  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6H_{5/2}+{}^6F_{7/2}$ ,  ${}^6H_{7/2}+{}^6F_{9/2}$ ,  ${}^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$  et  ${}^6H_{11/2}$  (Figure IV.3). Nous n'avons pas pu enregistrer la bande d'absorption du niveau  ${}^6H_{13/2}$  positionné autour de 3000 nm sur le diagramme de Dieke étant donné que ce multiplet se positionne à la limite du domaine spectral permis du spectrophotomètre utilisé. Les bandes d'absorption observées se positionnent aux longueurs d'onde respectives suivantes : 744.56, 802.61, 898.80, 1081.42, 1275.54, 1671.17 nm (Tableau IV. 1). Il y a lieu de rappeler que l'absorption a eu lieu à partir du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$  de l'ion  $Dy^{3+}$ . Comme nous pouvons l'observer nettement sur le spectre de la figure IV. 2, la bande d'absorption IR  ${}^6H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$  positionnée autour de 1275 nm présente une forte absorption comparée aux autres bandes qui sont bien séparées et présentent une absorption bien acceptable. Le spectre d'absorption de notre échantillon est typique à ceux déjà cités dans la littérature [3-5].



**Figure IV.2 :** Spectre d'absorption à température ambiante du verre GPF : Dy<sup>3+</sup> (1,5 Mol %)

La seule bande d'absorption enregistrée dans le domaine UV-visible autour de 450 nm correspond à l'absorption du niveau  ${}^4F_{9/2}$  comme le montre la partie du spectre enregistré sur la figure IV. 3.



**Figure IV.3 :** Spectre d'absorption à température ambiante du verre GPF : Dy<sup>3+</sup> (1,5 mol. %) dans le domaine UV-Visible.

**IV.2. 2 Formules standards de la théorie de Judd-Ofelt**

**a) Préambule**

La théorie de Judd-Ofelt [6,7] sert à examiner les probabilités de transition des niveaux émetteurs ainsi que l'impact de l'environnement de la matrice hôte sur le dopant. Judd et Ofelt ont simultanément mis l'accent sur une théorie semi-empirique, servant comme une étude spectroscopique prédictive focalisée sur les probabilités de transitions possibles d'émissions spontanées moyennant certaines approximations. Dans la présente étude, ces transitions ne concernent que celles liées à la couche 4f<sup>n</sup>. A partir des probabilités de transitions, nous déduisons les durées de vie radiatives ( $\tau_R$ ) des niveaux émetteurs, ainsi que les rapports de branchement entre deux niveaux d'une transition donnée ( $\beta_{ij}$ ). Ces deux paramètres sont nécessaires à connaître pour déterminer certaines grandeurs spectroscopiques très utiles dans la sélection d'une émission laser, telle que la section efficace d'émission ( $\sigma_{em}$ ) des transitions permises.

La mise en œuvre du formalisme de J-O requiert des conditions expérimentales bien définies pour justifier les approximations sur lesquelles repose cette théorie. En premier lieu, les spectres

d'absorption doivent être enregistrés à température ambiante pour justifier le fait que cette théorie suppose que :

- les sous-niveaux Stark du niveau fondamental sont équilibreés,
- les multiplets excités de l'ion de terre rare sont totalement dégénérés.

### b) Exploitation de l'analyse de Judd-Ofelt

#### 1) Paramètres de Judd-Ofelt.

La théorie de J-O permet d'offrir des paramètres  $\Omega_t$  dits de J-O ( $t = 2, 4$  et  $6$ ) qui sont directement reliés à l'intensité des bandes d'absorption. Ces paramètres permettent aussi de prédire l'intensité des pics d'un spectre d'émission et offrent des informations sur la covalence entre les ions composant le verre ainsi que d'autres informations telles que la dureté et la viscosité [8]. Nous exploitons cette théorie afin de déterminer les grandeurs spectroscopiques inhérentes aux ions  $Dy^{3+}$  incorporés dans la matrice faisant l'objet de la présente étude. On cherche tout d'abord à déterminer les valeurs des trois paramètres phénoménologiques  $\Omega_t$  vérifiant un système de six équations de la forme [9].

$$S_{JJ'}^{mes} = S_{JJ'}^{DE cal} \quad (IV. 1)$$

$$S_{JJ'}^{mes} - \left( \frac{9n^2}{(n^2+2)^2} \right) S_{JJ'}^{DM} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \|U^t\| \rangle|^2 \quad (IV. 2)$$

Pour ce faire, nous avons mis en évidence un programme de calcul en utilisant le logiciel Excel qui traite un système de six équations à trois inconnues par la méthode de moindres carrés. Les valeurs des paramètres de JO ainsi dégagées sont tirées à partir des valeurs des grandeurs reportées sur le tableau IV.1, à savoir en premier lieu, la longueur d'onde moyenne de la transition en question et la section efficace intégrée correspondante. Nous utilisons ces grandeurs afin de calculer les forces de transitions associées aux transitions entre états excités supérieurs et ceux inférieurs.

Tout d'abord, nous calculons la longueur d'onde moyenne de chaque bande d'absorption observée via la formule IV. 3 suivante [10] qui se base sur le spectre d'absorption enregistré pour un multiplet excité donné après avoir soustrait le fond continu approprié :

$$\bar{\lambda} = \frac{\int \lambda \cdot DO(\lambda) \cdot d\lambda}{\int DO(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (IV. 3)$$

Concernant les intégrales figurant au numérateur et dénominateur de la formule IV.3 sont mesurées par le logiciel graphique Origin [10]

### c) Section efficace d'absorption intégrée

Après avoir mesuré les longueurs d'onde moyenne  $\bar{\lambda}$  de chaque bande d'absorption, nous calculons les sections efficaces intégrées  $\sigma_{int}$  moyennant l'expression donnée par la formule IV. 4[10].

$$\sigma_{abs} = \frac{Ln 10}{N.L} \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} D O d\lambda \quad (IV. 4)$$

Où N étant la concentration en ion de terre rare, L est l'épaisseur de l'échantillon.

L'ensemble des valeurs trouvées aussi bien pour la longueur d'onde moyenne que pour la section efficace intégrée correspondante sont reportées dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Longueurs d'onde moyennes  $\bar{\lambda}$  et sections efficaces intégrées  $\sigma_{int}$  des six bandes d'absorption nettes sur le spectre de l'ion Dy<sup>3+</sup>dopant la matrice vitreuse GPF.

Multiplet	E (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\lambda}$ (nm)	$\int_j^{j'} \lambda. D O d\lambda$	$\int_j^{j'} D O. d\lambda$	$\sigma_{int} = \int_j^{j'} \sigma_{abs}. d\lambda$
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>3/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>1/2</sub>	13430,66	744,56	0,53915609	401,436743	9,44923.10 <sup>-21</sup>
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	12459,34	802,61	3,82549	3070,37724	6,70454.10 <sup>-20</sup>
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	11125,94	898,79	10,42788	9372,57504	1,82759.10 <sup>-19</sup>
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>	9247,11	1081,41	14,36846	15538,3243	2,51821.10 <sup>-19</sup>
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	7839,77	1275,54	65,6669726	83761,2672	1,15088.10 <sup>-18</sup>
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub>	5983,81	1671,17	19,5304269	32638,7582	3,42289.10 <sup>-19</sup>

### d) Forces de transitions

Les transitions optiques observées entre les niveaux énergies d'un ion de terre rare sont de natures dipolaires électriques, magnétiques ou quadripolaires.

## i) Forces de transitions dipolaires électriques forcées calculées.

Les transitions entre les niveaux d'énergie suivent des règles de sélections qui dépendent de la nature des dipôles. Prenons le présent cas, les transitions dipolaires électriques forcées respectent les règles de sélections suivante [11]  $\Delta S = \Delta L = 0$ ,  $\Delta J \leq 2l$  c'est à dire  $\Delta J \leq 6$  car ici  $l = 3$ .

$J = J' = 0 \leftrightarrow J$  impair interdite et la formule utilisée pour calculer les valeurs des forces de transition est la suivante [9] :

$$S_{JJ'}^{DE \text{ cal}} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle 4F^N \alpha[S, L]J \mid \mid U^{(t)} \mid \mid 4F^N \alpha'[S', L']J' \rangle \right|^2 \quad (\text{III. 5})$$

Où les coefficients  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) représentent les paramètres de J-O,

$\left| \langle 4F^N \alpha[S, L]J \mid \mid U^{(t)} \mid \mid 4F^N \alpha'[S', L']J' \rangle \right|^2$  sont les éléments de matrices réduits de l'opérateur tensoriel irréductible, de rang  $t$  ( $t = 2, 4, 6$ ). Les valeurs des éléments de matrices dépendent de l'ion de terre rare et de la transition considérée (Tableau IV.2). Prenons le cas du Dysprosium  $Dy^{3+}$  : les valeurs utilisées dans le programme de calcul sont tabulées dans le tableau IV.2 et extraites de la référence [12].

## ii) Forces de transitions dipolaires magnétiques calculées

Les transitions de nature dipolaires magnétiques respectent les règles de sélection ci-après :

$\Delta J \leq 1$  où  $\Delta J = 0, \pm 1$  (mais la transition avec  $J = 0 \leftrightarrow 0$  est interdite).

Les forces de transition dipolaires magnétiques sont calculées en utilisant l'expression suivante [11] :

$$(S_{JJ'}^{dm})^{cal} = \left(\frac{h}{4\pi mc}\right)^2 \sum_{MM'} \left| \langle JM \mid \vec{L} + 2\vec{S} \mid JM' \rangle \right|^2 \quad (\text{IV. 6})$$

Sachant que  $h$  est la constante de Planck,  $m$  est  $c$  sont respectivement la masse de l'électron et la célérité de la lumière dans le vide.  $\left| \langle JM \mid \vec{L} + 2\vec{S} \mid JM' \rangle \right|^2$ , représente les éléments de matrice de l'opérateur  $(\vec{L} + 2\vec{S})$ . L'obtention de ces valeurs sont calculés via les formules IV.7, 8 et 9 ci-après [13]. Nous avons employé les différents nombres quantique  $S, L, J$  dans les relations (IV. 7, 8 et 9) afin d'avoir les valeurs des carrés de éléments de matrice réduits de l'opérateur magnétique. Retenons que les éléments de matrice réduits magnétiques sont nulles dans le cas de l'absorption de l'ion  $Dy^{3+}$  et ce à partir du niveau fondamental  ${}^6H_{15/2}$  vers les



niveaux excités apparaît sur le spectre d'absorption (figure IV.1). Certes à cause des règles des sélections [13].

$$\checkmark \text{ Quand } J - J' = \left[ \frac{J^2 - (L-S)^2}{4J} \right]^{1/2} [3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] \quad (\text{IV.7})$$

$$\checkmark J = J' - 1 = \left[ \frac{J^2 - (L-S)^2}{4J} \right]^{1/2} [(S+L+1)^2 - J^2] \quad (\text{IV.8})$$

$$\checkmark J = J' + 1 = \left| \langle \vec{L} + 2\vec{S} \rangle \right|^2 = \left[ \frac{(J+1)^2 - (L-S)^2}{4(J+1)} \right]^{1/2} [(S+L+1)^2 - (J+1)^2] \quad (\text{IV.9})$$

Le tableau IV.3 rassemble les valeurs des carrés des éléments de matrice réduits  $U(t)$  de rang  $t(t=2,4,6)$  obtenus entre les différents multiplets  $^{2S+1}L_J$  de la configuration  $4F^n$  de l'ion  $Dy^{3+}$ .

**Tableau IV.2 :** Carrés des éléments de matrice réduits  $\left| \langle 4F^9 \alpha[S, L] J \right| \left| U^{(t)} \right| \left| 4F^9 \alpha'[S', L'] J' \right\rangle \right|^2$  pour les transitions entre les différents

multiplets  $^{2S+1}L_J$  de l'ion  $Dy^{3+}$  extraits de la référence [14].

Niveaux $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_{J'}$	$\langle U_2 \rangle^2$	$\langle U_4 \rangle^2$	$\langle U_6 \rangle^2$
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{1/2}$	0,0000	0,0000	0,0000
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{3/2}$	0,0000	0,0000	0,0000
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$	0,0062	0,0008	0,0004
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$	0,0002	0,0043	0,0029
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	0,0000	0,0035	0,0011
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	0,0008	0,0079	0,0067
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{9/2}$	0,0007	0,0055	0,0004
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$	0,0032	0,0032	0,0024
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	0,0021	0,0024	0,0032
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	0,0039	0,0018	0,0033
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$	0,0490	0,0164	0,0545
$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	0,0000	0,0046	0,0292
$^6F_{1/2} \rightarrow ^6F_{3/2}$	0,0175	0,0000	0,0000
$^6F_{1/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$	0,0100	0,0000	0,0000
$^6F_{1/2} \rightarrow ^6F_{5/2}$	0,0000	0,0294	0,0000

${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	0,1918	0,0000	0,0000
${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	0,0000	0,1394	0,0000
${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6f_{9/2}$	0,0000	0,0060	0,0000
${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6f_{11/2}$	0,0000	0,0000	0,0050
${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	0,0000	0,1512	0,0000
${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	0,0000	0,0000	0,3478
${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	0,0000	0,0000	0,1001
${}^6F_{1/2} \rightarrow {}^6H_{15/3}$	0,0000	0,0000	0,0000
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	0,0439	0,0033	0,0087
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	0,0379	0,2727	0,0000
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	0,1943	0,0583	0,4192
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	0,0095	0,0333	0,0301
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	0,0000	0,0503	0,0898
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	0,3358	0,1045	0,0390
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	0,0000	0,1971	0,1557
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	0,0000	0,2103	0,2852
${}^6F_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	0,0000	0,0000	0,3446
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	0,0044	0,1315	0,4393
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	0,0511	0,2930	0,0000
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	0,0630	0,0052	0,0435
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	0,0344	0,0344	0,0843
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	0,2267	0,1387	0,2508
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	0,4449	0,0503	0,2521
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	0,0000	0,4217	0,0000
${}^6F_{7/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	0,0000	0,1352	0,7138
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	0,2143	0,1919	0,0758
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	0,0000	0,0182	0,3551
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	0,0000	0,0031	0,0177
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	0,0237	0,1300	0,3127
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	0,0000	0,0236	0,2993
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	0,0000	0,0012	0,0590

${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	0,0000	0,0000	0,0026
${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$	0,0039	0,1255	0,4498
${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$	0,0004	0,0306	0,1438
${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	0,3035	0,1534	0,0132
${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	0,0348	0,1465	0,3426
${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	0,0000	0,0309	0,2763
${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	0,0000	0,0006	0,0393
${}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{f}_{11/2}$	0,0239	0,0190	0,0154
${}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	0,0424	0,3327	0,1716
${}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	0,2561	0,3942	0,0114
${}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	0,6670	0,0236	0,3778
${}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	0,0000	0,5746	0,7186
${}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	0,0037	0,1159	0,4969
${}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	0,0021	0,1919	0,8336
${}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	0,2518	0,4248	0,7751
${}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	0,9394	0,8299	0,2061
${}^6\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	0,3446	0,1662	0,0137
${}^6\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	0,0338	0,1712	0,3921
${}^6\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	0,0000	0,0166	0,2017
${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$	0,2547	0,4933	0,0300
${}^6\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	0,0912	0,0369	0,6392
${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$	0,2454	0,4136	0,6834

### iii) Forces de transitions dipolaires électriques et magnétiques mesurées

On parle de forces de transitions mesurées car elles dépendent des sections efficaces d'absorption intégrées mesurées à partir du spectre d'absorption enregistré.

Selon la théorie de JO, les forces de transitions mesurées sont obtenues en appliquant la formule ci-après [15]

$$S_{JJ'}^{\text{mes}} = \left( \frac{9n}{(n^2+2)^2} \right) \left( \frac{3hc\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right) \frac{1}{\lambda} (2J+1) \int \sigma_{\text{asb}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{IV. 9})$$

Où n est l'indice de réfraction de la matrice hôte et h, e, c,  $\varepsilon_0$  sont des constantes universelles bien connues par leurs notations et leurs valeurs.

Connaissant, les forces de transitions dipolaires magnétiques (DM) qui sont indépendantes de la matrice hôte (formule IV. 5), on peut déduire les forces de transitions dipolaires électriques (DE) mesurées (tableau IV. 4) moyennant la formule ci-dessous [15].

$$S_{JJ'}^{DEmes} = S_{JJ'}^{mes} - \left(\frac{9n^2}{(n^2+2)^2}\right)S_{JJ'}^{DM} \quad (IV.10)$$

Où  $n$  étant l'indice de réfraction de la matrice hôte,

Dès que nous avons les différentes valeurs des forces de transitions DE mesurés et calculées en effectuant l'ajustement entre ces forces de transitions dipolaires électriques ajustées par la méthode de moindre carrée. Les valeurs obtenues correspondent à un écart type  $\delta_{rms}$  très acceptable (rms est l'acronyme de l'expression en anglais root mean square qui veut dire moyenne des racines carrées). Cet écart type est calculé par la formule IV. 11 ci-après [15] :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q-p}} \quad (IV.11)$$

Où  $q = 3$  et  $p$  est le nombre de meures. Dans notre travail, la valeur obtenue est  $\delta = 0,19 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Nous avons regroupé dans le tableau IV.4, les valeurs des forces de transitions dipolaires électriques mesurées et celles calculées de six transitions observées et ce à partir du niveau fondamental  ${}^6H_{15/2}$  vers les niveaux excités de l'ion  $Dy^{3+}$  (Figure IV.1).

**Tableau IV.3** : Forces de transitions dipolaires électriques (DE) mesurées et calculées pour six transitions d'absorption des ions  $Dy^{3+}$

Transition	$\bar{\lambda}(\text{nm})$	Energies ( $\text{cm}^{-1}$ )	Résiduels ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	Force de transition ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	
				$S_{mes}^{DE}$	$S_{cal}^{DE}$
${}^6H_{15/2} \rightarrow$					
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{3/2} + {}^6F_{1/2}$	744,56	13430,66	0,017	0,14	0,16
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	802,61	12459,35	0,032	0,92	0,89
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2} + {}^6H_{5/2}$	898,80	11125,95	0,241	2,25	2,01
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$	1081,42	9247,11	0,074	2,58	2,66
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$	1 275,55	7839,78	0,021	10,01	9,99
${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	1 671,17	5 983,81	0,210	2,27	2,48

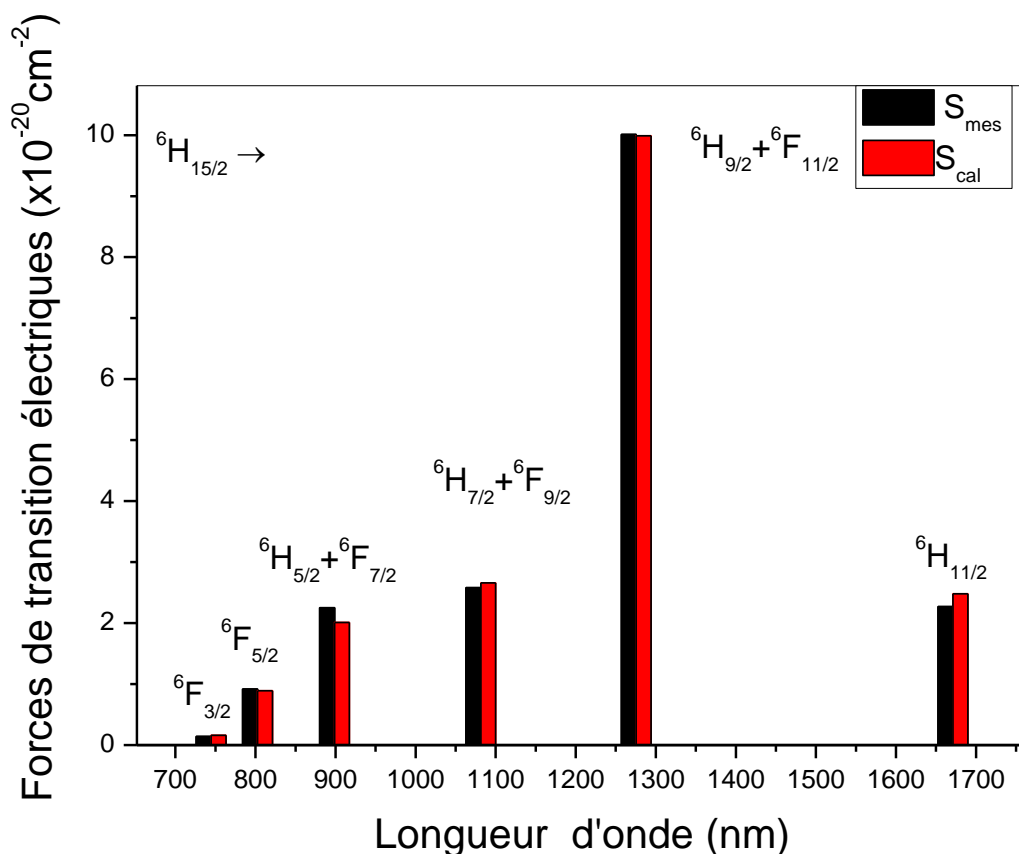


Figure IV.4 : Comparaison entre les forces de transitions mesurées et calculées des multiplets de l'ion  $Dy^{3+}$  dopant la matrice vitreuse GPF correspond le multiplet  ${}^4F_{9/2}$

iv) Déterminations des paramètres de J-O

Les valeurs des trois paramètres  $\Omega_t$ , appelés paramètres de J-O, ainsi déterminées sont reportées sur le tableau IV.4. A partir de ces valeurs, les forces de transitions ont été calculées et comparées aux valeurs expérimentales (tableau IV. 3) (figure IV. 4). La divergence entre les forces de transitions expérimentales et calculées est exprimée par l'écart quadratique moyen (formule IV. 11) [9].

D'après la figure IV. 4 et les résiduels des forces de transitions, on peut remarquer que l'ajustement dans cette étude est effectué avec un écart quadratique moyen très acceptable

[9, 11].

**Tableau IV. 4 :** Paramètres d'intensité  $\Omega_t$  (ou paramètres de J-O) des ions  $Dy^{3+}$  insérés dans la matrice vitreuse GPF

Paramètres de JO	Valeurs (en $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$\delta_{rms}$ (en $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$\Omega_2/\Omega_4$
$\Omega_2$	8,451	0,19	0,15
$\Omega_4$	1,196		
$\Omega_6$	2,591		

Cette valeur montre qu'il y a un bon accord entre les valeurs issues des mesures expérimentales et celles calculées selon la théorie de JO (figure IV. 4). Les paramètres  $\Omega_t$  obtenus dans le cas des ions  $Dy^{3+}$  dopant la matrice vitreuse GPF, ainsi les valeurs du facteur de qualité spectroscopique  $\Omega_4/\Omega_6$ , sont tabulées dans le tableau IV. 5, avec d'autres valeurs extraites de littérature à titre de comparaison. Toutes les valeurs trouvées suivent la tendance  $\Omega_2 > \Omega_6 > \Omega_4$  [16- 18].

**Tableau IV. 5 :** Paramètres de Judd-Ofelt trouvés dans le cas du verre GPF comparés à ceux d'autres matrices vitreuses

Verre	$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$\Omega_6$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$\delta_{rms}$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$\Omega_4 / \Omega_6$	référence
GeO <sub>2</sub> -PbO-PbF <sub>2</sub> : Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,451	1,196	2,591	0,19	0,461	Présent travail
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -PbO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,92	2,55	2,99		0,602	[16]
ZBLALi : Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,70	1,80	2,0	0,191	0,90	[17]
SrO-ZnO-Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,78	0,28	1,72	0,29	0,16	[18]

Dans le tableau IV. 5 nous comparons les valeurs des paramètres  $\Omega_{2, 4}$  et  $\Omega_6$  de la matrice vitreuse GPF dopée  $Dy^{3+}$  avec celles d'autres verres. Le paramètre  $\Omega_2$  mesure le degré de covalence de liaisons chimiques entre l' $Dy^{3+}$  et les atomes proches voisins.

Nous constatons que la valeur de ce paramètre est élevée, indiquant que l'ion  $Dy^{3+}$  dans la matrice GPF possède un environnement du réseau vitreux asymétrique élevé et une haute covalence avec les atomes ligands [18-20].

Notons aussi qu'une faible valeur de  $\Omega_2$  prédit que la nature de la liaison est plus ionique [11].

À partir de ce tableau, il a été observé que les valeurs des paramètres  $\Omega_4$  et  $\Omega_6$  du verre GPF sont supérieures à celles des autres systèmes traduisant le fait que la viscosité et la rigidité sont plus élevées dans le cas de notre échantillons [21-23].

### v) Probabilité de transition spontanée

Etant donné que nous disposons des paramètres de Judd-Ofelt sachant que les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel soient disponibles (tableau IV. 3), on peut en déduire les probabilités des transitions (dipolaires électriques et magnétiques) pour l'émission spontanée via la formule IV. 12 suivante [15]:

$$A_{JJ'}^{Tot} = A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0\lambda^3} \left( \frac{n(n^2+1)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (IV.12)$$

Le calcul des probabilités de transition pour toutes les transitions sont indiquées dans le tableau IV.6

### vi) Duré de vie radiative d'un niveau émetteur et rapport de branchement

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

La durée de vie radiative d'un niveau est donnée par la formule [15].

$$\tau_{R,J} = \frac{1}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}} = \frac{1}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}^{DE} + A_{JJ'}^{DM}} \quad (IV. 13)$$

Quant au rapport de branchement qui est lié aux probabilités de transitions par la formule [15] :

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{JJ'} A_{JJ'}} = \tau_R \cdot A_{JJ'} \quad (IV. 14)$$

Après avoir déterminé les probabilités de transitions nous avons pu mesurer les durées de vie radiatives pour les principaux niveaux émetteurs des ions  $Dy^{3+}$  et les rapports de branchement des différentes transitions d'émission. L'ensemble des valeurs trouvées sont présentées sur le tableau IV. 6.

**Tableau IV.6 :** Probabilités de transition (dipolaires électriques DE, et dipolaires magnétiques DM), rapports de branchement et durées de vie radiatives des différentes transitions des ions  $Dy^{3+}$  dopant la matrice vitreuse GPF



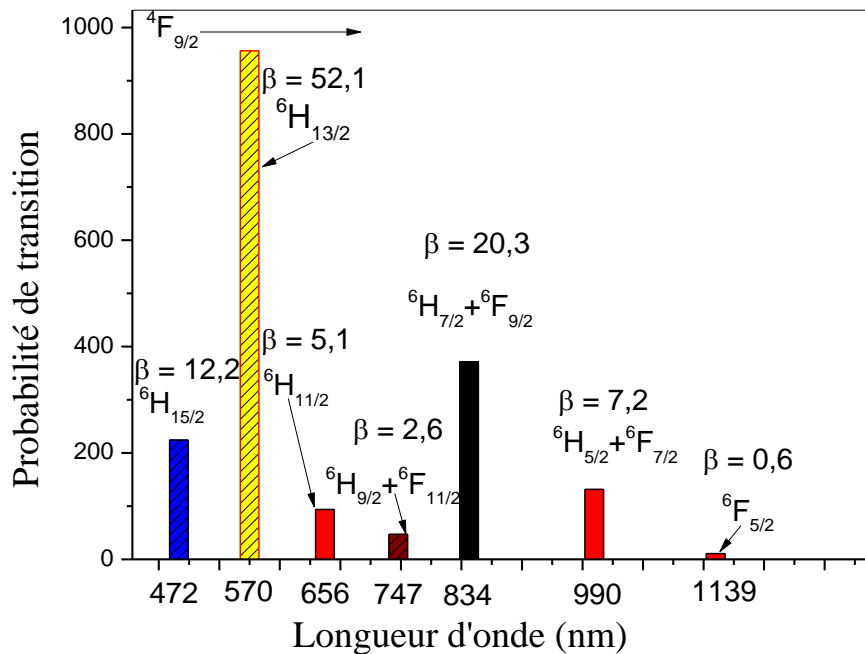
Transitions	$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_{JJ'}^{de}$ (s <sup>-1</sup> )	$A_{JJ'}^{dm}$ (s <sup>-1</sup> )	$A_{JJ'}^T, A_{JJ'}^{J'}$ (s <sup>-1</sup> )	$\beta_{JJ'}$ (%)	$\tau_{rad}$ (ms)
<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	3052,50	<b><u>3276,00</u></b>	32,239	<b>4,978</b>	<b><u>37,217</u></b>	<b><u>100,0</u></b>	<u>26,870</u>
<sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	3948,15	2532,83	11,296	<b>0,000</b>	11,296	08,6	7,650
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	1721,52	<b><u>5808,83</u></b>	119,415	<b>0,000</b>	<b><u>119,415</u></b>	<b><u>91,4</u></b>	
<sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub>	5388,04	1855,96	10,504	<b>0,000</b>	10,504	1,7	1,633
<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	2278,54	4388,78	153,780	<b>0,000</b>	<b><u>153,780</u></b>	<b><u>25,1</u></b>	
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	1304,67	7664,78	447,930	<b>0,000</b>	<b><u>447,930</u></b>	<b><u>73,2</u></b>	
<sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	7105,64	1407,33	3,721	<b>1,915</b>	5,636	0,4	0,778
<sup>6</sup> H <sub>11/2</sub>	3064,39	3263,30	47,839	<b>0,000</b>	47,839	3,7	
<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	1725,30	5796,11	231,345	<b>0,000</b>	<b><u>231,345</u></b>	<b><u>18,0</u></b>	
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	1102,28	9072,11	1000,261	<b>0,000</b>	<b><u>1000,261</u></b>	<b><u>77,8</u></b>	
<sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>9/2</sub>	5322,43	1878,84	9,380	<b>5,591</b>	14,970	10	0,688
<sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	3043,05	3286,17	58,930	<b>26,807</b>	85,737	5,9	
<sup>6</sup> H <sub>11/2</sub>	1944,72	5142,14	264,919	<b>0,000</b>	<b><u>264,919</u></b>	<b><u>18,2</u></b>	
<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	1302,94	7674,95	109,931	<b>0,000</b>	109,931	7,6	
<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	913,16	10950,95	978,374	<b>0,000</b>	<b><u>978,374</u></b>	<b><u>67,3</u></b>	
<sup>6</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	7499,62	1333,40	1,220	<b>1,231</b>	2,451	0,2	0,666
<sup>6</sup> F <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>	3113,09	3212,24	60,772	<b>17,209</b>	77,982	5,2	
<sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> + <sup>6</sup> F <sub>11/2</sub>	2164,70	4619,57	163,155	<b>0,000</b>	163,155	10,9	
<sup>6</sup> H <sub>11/2</sub>	1544,27	6475,54	85,573	<b>0,000</b>	85,573	5,7	

## Chapitre IV

## Résultats et interprétations

${}^6\text{H}_{13/2}$	1110,08	9008,35	357,033	0,000	<b><u>357,033</u></b>	<b><u>23,8</u></b>	
${}^6\text{H}_{15/2}$	814,04	12284,35	816,239	0,000	<b><u>816,239</u></b>	<b><u>54,3</u></b>	
${}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{F}_{1/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$	10294,39	971,40	0,966	0,600	1,566	0,1	0,491
${}^6\text{H}_{5/2} + {}^6\text{F}_{7/2}$	4338,77	2304,80	29,463	0,000	29,463	1,4	
${}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$	2390,26	4183,64	133,714	0,000	133,714	6,6	
${}^{16}\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$	1788,60	5590,97	58,350	0,000	58,350	2,9	
${}^6\text{H}_{11/2}$	1342,83	7446,94	180,771	0,000	180,771	8,9	
${}^6\text{H}_{13/2}$	1002,03	9979,75	1415,036	0,000	<b><u>1415,036</u></b>	<b><u>69,5</u></b>	
${}^6\text{H}_{15/2}$	814,04	12284,35	217,087	0,000	217,087	10,7	
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$	1281,93	7800,76	0,000	0,000	0,000	0,000	<b><u>0,545</u></b>
${}^6\text{F}_{5/2}$	1139,98	8772,07	10,861	0,000	10,861	0,6	
${}^6\text{H}_{5/2} + {}^6\text{F}_{7/2}$	989,56	10105,47	6,528	0,000	131,571	07,2	
${}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$	834,42	11984,31	23,982	0,000	<b><u>371,650</u></b>	<b><u>20,3</u></b>	
${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$	746,73	13391,64	46,889	0,000	46,889	02,6	
${}^6\text{H}_{11/2}$	655,84	15247,61	93,644	0,000	93,644	5,1	
${}^6\text{H}_{13/2}$	562,42	17780,42	0,00	928,062	956,062	52,1	
${}^6\text{H}_{15/2}$	474,91	21056,42	229,185	0,000	229,185	12,2	

En premier lieu, nous avons représenté graphiquement les probabilités de transitions des transitions issues du niveau émetteur principal  ${}^4F_{9/2}$  des ions  $Dy^{3+}$  en respectant leurs positions en longueurs d'ondes (Figure IV. 5).



**Figure IV.5 :** Probabilités de transitions en fonction de la longueur d'onde de l'ensemble des transitions émanant du niveau émetteur principal  ${}^4F_{9/2}$  des ions  $Dy^{3+}$  dopant la matrice vitreuse GPF (50GeO<sub>2</sub>-40PbO-8.5PbF<sub>2</sub>-1.5 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Ce graphe est, en quelque sorte, une simulation du spectre d'émission réel à partir de ce niveau. Il y a lieu de constater sur la figure IV. 5 que l'émission jaune associée à la transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  a lieu avec une forte probabilité de transition ( $A_{J'J} = 956.1 \text{ s}^{-1}$ ), un rapport de branchement très acceptable (puisque'il dépasse les 50 %) et est le plus élevé parmi toutes les transitions émanant du niveau  ${}^4F_{9/2}$  et une durée de vie radiative presque métastable (0.545 ms). L'ensemble de ces paramètres permettent 'd'élire' cette transition comme une transition laser. En outre, les émissions bleue et rouge s'établissent aussi avec des paramètres lasers très acceptables. Il y a lieu aussi de constater que la durée de vie radiative du niveau  ${}^4F_{9/2}$  est du même ordre de grandeur que celle donnée pour un bon nombre de matrices vitreuses [23-26] comme le montre les valeurs portées sur le tableau IV. 6.

**Tableau IV. 7:** Comparaison de la durée de vie radiative et de la probabilité de transition totale du niveau  $^4F_{9/2}$  avec celles tirées de la littérature pour ce même niveau

Matrice d'accueil	Durée de vie radiative $\tau_r$ (ms)	Probabilité de transition totale $A_T$ ( $s^{-1}$ )	Référence
GeO <sub>2</sub> -PbO-PbF <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,545	1834	Présent travail
CaZnPbP Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,540	-	[23]
SrZnP Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,510	-	[24]
PPBGa Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,560	-	[25]
CaSb Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,519	1924	[26]
MgSb Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,508	1966	[26]

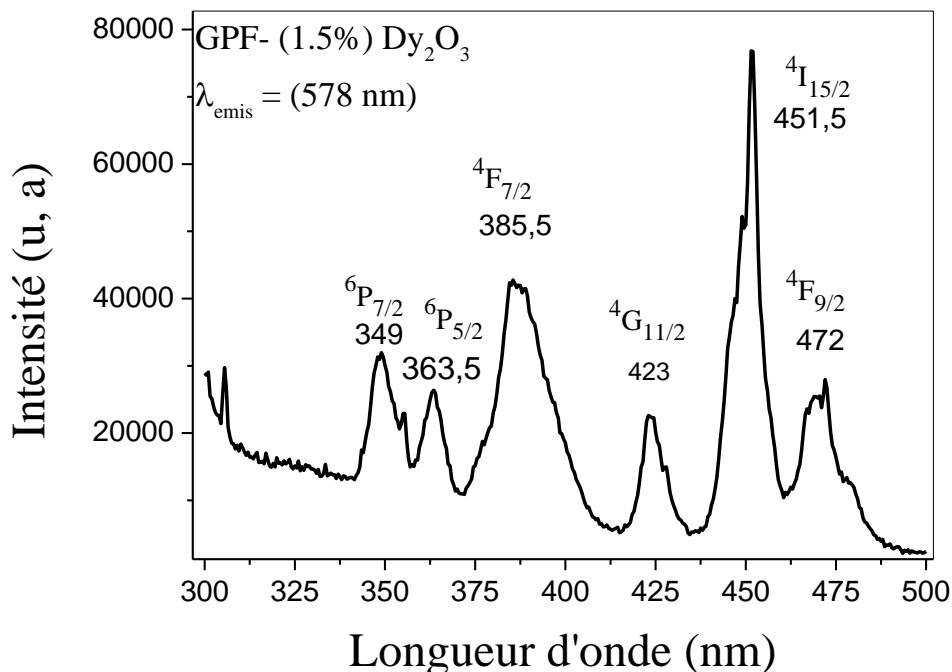
Nous avons également l'opportunité d'explorer l'environnement des atomes entourant l'ion de terre rare ainsi que le taux de fréquence vibrationnelle en connaissant la durée de vie radiative. La faible valeur de la durée radiative fournit des informations sur la plus covalente de l'environnement et indique que la fréquence vibrationnelle est plus élevée [26].

### IV. 3. Spectroscopie d'émission de l'ion Dy<sup>3+</sup> dopant la matrice vitreuse GPF

#### IV. 3. 1 Spectre d'excitation

Afin d'étudier les propriétés de luminescence des ions Dy<sup>3+</sup>, le spectre d'excitation de l'émission jaune à 577 nm a été enregistré dans la région spectrale 300–500 nm. On sait bien que le Dysprosium produit une émission jaune émanant du niveau  $^4F_{9/2}$  dont le niveau terminal est le niveau excité  $^6H_{13/2}$  (577 nm). Pour atteindre cette émission probable dans le visible, on bloque le monochromateur de sortie sur l'émission jaune (577 nm) ensuite on excite l'échantillon par toutes les longueurs d'ondes variant entre 300 nm jusqu'à 540 nm. Nous obtenons le spectre représenté sur la figure IV. 6. Les bandes d'excitation centrées à 353, 367, 389, 428, 454 et 474 nm correspondent respectivement aux transitions à partir du niveau fondamental  $^6H_{15/2}$  vers les niveaux excités  $^6H_{15/2}$ ,  $^6P_{7/2}$ ,  $^4P_{3/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ ,  $^4I_{15/2}$  et  $^4F_{9/2}$ . Il y a lieu de constater que la bande d'excitation centrée autour 451.5 nm sur le spectre s'avère la plus

intense. Par la suite, nous choisirons cette longueur d'onde pour exciter l'échantillon et obtenir le spectre d'émission.



**Figure IV.6 :** Spectre d'excitation de l'émission jaune enregistré à température ambiante du verre GPF :  $Dy^{3+}$  (1.5% mol)

### IV. 3. 2 Spectre de fluorescence avec excitation Stokes

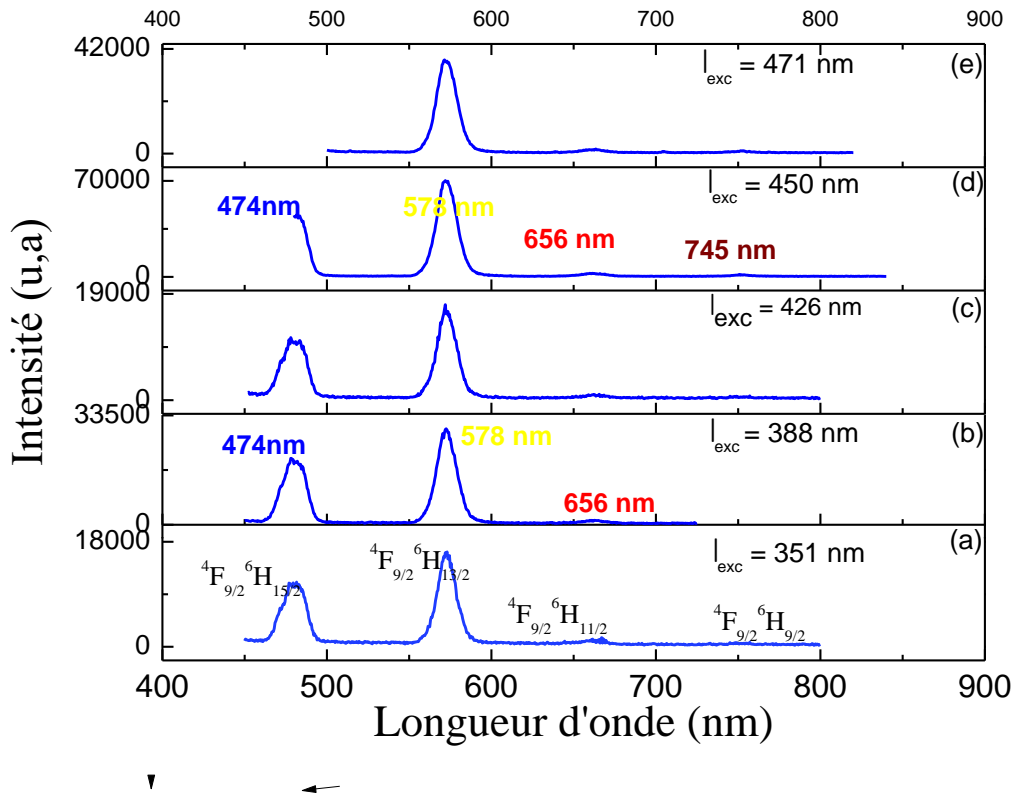
Il est utile de rappeler que parmi les divers ions de terres rares, le dysprosium trivalent est l'un des plus importants pour produire de la lumière blanche qui devrait être maintenue par la combinaison appropriée de ses deux principales émissions jaune et bleue intenses. En effet, on trouve dans la littérature que le spectre de photoluminescence de l'ion dysprosium contient deux bandes d'émission intenses dans le domaine de longueur d'onde de 470 - 500 nm (émission bleue de type dipolaire magnétique associée à la transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ) par ailleurs dans le domaine 570 - 600 nm (émission jaune de type dipolaire électrique associée à la transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ) en plus d'une faible bande d'émission enregistrée dans le domaine 640 - 690 nm (émission rouge associée à la transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ) [27]. La transition  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  générant l'émission jaune est hypersensible et peut être affectée par le milieu environnant provoquant des altérations du rapport intensité de la raie jaune/intensité de la raie bleue (Y/B : Y pour Yellow et B pour bleue somme c'est noté sur la littérature internationale). Par conséquent, par des valeurs appropriées du rapport Y/B, les ions  $Dy^{3+}$  peuvent générer une émission de lumière blanche. Il est alors nécessaire de trouver la bonne longueur d'onde d'excitation pour avoir cette

émission tant recherchée pour de multiples applications. En ce sens, nous avons effectué une série de mesures de photoluminescence sous diverses longueurs d'onde d'excitation sur notre échantillon. Les longueurs d'onde d'excitation utilisées sont, respectivement : 351, 388, 426, 450 et 471 nm (Figure IV. 6). Les spectres enregistrés ont la même allure en exhibant deux bandes intenses bleue et jaune en plus d'une bande rouge de faible intensité mais les rapports d'intensité Y/B diffèrent d'un spectre à un autre. Il y a lieu de remarquer que l'excitation avec une longueur d'onde de 450 nm génèrent une forte émission pour les trois couleurs (Tableau IV. 9).

**Tableau IV. 8 :** Intensités relatives des trois couleurs présentes sur le spectre d'émission du verre GPF : Dy<sup>3+</sup> (1.5 mol. %) et rapports Y/B pour différentes longueurs d'onde d'excitation

$\lambda_{exc}$ Excitation	Intensité de luminescence (u, a) de chaque couleur			Rapport intensité lumineuse Y/B
	Bleue (B) $\lambda_{ém} = 474 \text{ nm}$	Jaune (Y) $\lambda_{ém} = 571 \text{ nm}$	Rouge (R) $\lambda_{ém} = 656 \text{ nm}$	
351 nm	11080	16280	1570	1.47
388 nm	20360	29410	1290	1.45
426 nm	11200	17060	1020	1.52
450 nm	45250	70240	2610	1.55
471 nm	-	37600	1820	-

Il ressort de ce tableau que les valeurs du rapport Y/B obtenues pour le verre GPF : Dy<sup>3+</sup> (1.5 mol %) montrent une légère variation avec la longueur d'onde d'excitation et sont de 1.47, 1.45, 1.52 et 1.55 correspondant à une excitation de 351, 388, 426 et 450 nm, respectivement. Le spectre net en émission avec des intensités relatives importantes pour les trois couleurs est celui de l'excitation avec la longueur d'onde de 450 nm comme, d'ailleurs, le montre le spectre d'excitation pour une émission jaune à 578 nm. D'autres auteurs dans le cas de verres oxydes trouvent des valeurs du rapport Y/B autour variant de 1.29 à 3.4 [27].



**Figure IV. 7 :** Evolution du spectre d'émission visible en fonction de la longueur d'onde d'excitation: (a), (b), (c), (d) et (e) : Spectres d'émission des fluorescences excitées respectivement avec 351, 388, 426, 450 et 472 nm de l'ion  $Dy^{3+}$  (1.5% mol) dopant la matrice verre GPF enregistrés à température ambiante .

Le rapport d'intensité de fluorescence intégré entre les transitions DE et DM, c'est-à-dire le rapport est un critère permet d'estimer plusieurs facteurs physiques et optiques, en l'occurrence, l'asymétrie, la covalence de liaison entre l'ion activateur  $Dy^{3+}$  et les ions proches voisins ainsi que la qualité de la lumière émise par un échantillon donné [28]. En effet, une valeur plus élevée du rapport Y/B indique un environnement d'asymétrie plus élevé autour des ions  $Dy^{3+}$  [29,30] Les valeurs évaluées du rapport Y/B telles que présentées dans le tableau IV.9. Une telle valeur plus élevée du rapport Y/B pour le verre GPF indique qu'il y a plus de désordre dans le réseau vitreux. Lorsque le rapport de l'intensité des transitions jaune et bleue augmente. Un tel comportement indique une plus grande désagrégation des ions  $Dy^{3+}$  [31].

IV. 3. 3. Mécanismes d'excitation des fluorescences émanant du niveau  $^4F_{9/2}$

Nous avons représenté sur la figure IV. 8, le mécanisme permettant d'obtenir les différentes bandes d'émissions qui apparaissent sur le spectre de la figure IV.7. Toutes les émissions illustrées sont des émissions Stokes.

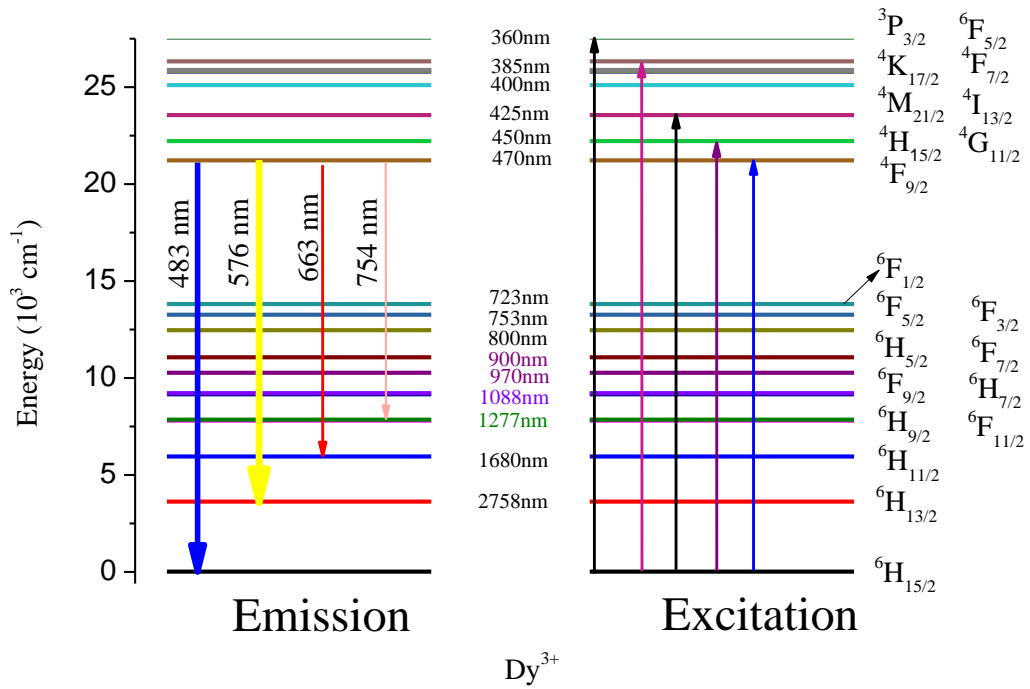


Figure IV. 8 : Diagrammes énergétiques montrant la dépendance entre les transitions d'émission et les longueurs d'ondes d'excitation

IV. 4. Etude comparative entre les probabilités de transitions radiatives spontanées calculées moyennant la théorie de Judd-Ofelt et les émissions enregistrées expérimentalement

En raison de la gamme spectrale dans laquelle le spectrofluorémètre Fluoromax-4 de marque Horiba fonctionne (200 à 900 nm) et l'absence d'utilisation de filtres optiques pour éviter les harmoniques supérieures, nous sommes limités dans le domaine d'enregistrement d'un spectre donné. Normalement, on devait observer entièrement et sur un même spectre les quatre bandes d'émission visibles qui sont dans l'ordre croissant des longueurs d'onde :  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (Bleu),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (jaune),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  (rouge) et  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2} + ^6F_{11/2}$  (limite du rouge). Par ailleurs, les émissions à partir du niveau  $^4F_{9/2}$  vers les niveaux inférieurs  $^6F_{3/2} + ^6F_{1/2}$ ,  $^6F_{5/2}$ ,  $^6H_{5/2} + ^6F_{7/2}$  et  $^6H_{7/2} + ^6F_{9/2}$  ne sont pas présents sauf si nous utilisons d'autres appareillages de mesures de fluorescence (montage de fluorescence)-qui n'est pas disponible localement.



En se référant souvent aux résultats inhérents aux différentes émissions et obtenues par la théorie de J-O, nous trouvons que le rapport de branchement  $\beta$  est nul pour ces émissions et de là obtenir une section efficace de fluorescence nulle conformément à la formule de Füchtbauer – Ladenburg notée [15] :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_R \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (IV.15)$$

Le niveau  ${}^4F_{9/2}$  se situe juste en dessous des niveaux  ${}^3P_{7/2+5/2}$ ,  ${}^7F_{7/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$ ,  ${}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$  est peuplé par ces niveaux d'une manière non radiative par désexcitation en cascade. Mais une part de sa population se désexcite d'une manière radiative sur le niveau fondamental donnant lieu à une émission bleue avec un rapport de branchement relativement limité de l'ordre de 12 et sur le premier niveau excité, en l'occurrence,  ${}^6H_{13/2}$  avec une intensité lumineuse la plus intense reflétant un bon accord avec les résultats de la théorie de Judd-ofelt, puisque cette émission possède un rapport de branchement très appréciable de 52%. Le niveau  ${}^4F_{9/2}$  se désexcite également d'une manière radiative sur le deuxième niveau excité ( ${}^6H_{11/2}$ ) par un rayonnement de longueur d'onde de 663 nm car cette transition a un rapport de branchement qui n'est pas négligeable ( $\beta = 5,1\%$ ). De même, ce niveau se désexcite vers les deux niveaux chevauchés  ${}^4H_{9/2}+{}^6F_{11/2}$  donnant des émissions autour de 750 nm en conformité avec la valeur de rapport de branchement donnée par l'analyse J-O qui ne est pas nulles ( $\beta = 2,6\%$ ), Un tel jugement reflète bien les résultats expérimentaux. Concernant le multiplet  ${}^4F_{9/2}$  qui est peuplé d'une manière non radiative à partir des niveaux supérieurs se désexcite à la fois sur le niveau inférieur comme nous l'avons décrit précédemment. Le formalisme de Judd-ofelt que nous l'avons exploité dans la présente étude estime et prédire les émissions dans le domaine spectral proche infrarouge en raison de ces valeurs de rapports de branchement extraits des calculs (Tableau IV.5) (Figure IV.9).

### Références du Chapitre IV

- [1] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *Applied Optics*, 2(7) (1963) 675
- [2] W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 4424
- [3] V.R. Kumar, G. Giridhara, N. Veeraiah, *Luminescence*, 32 (2017) 71–77.
- [4] V.K. Rai, S.B. Rai, D.K. Rai, *Opt. Commun.*, 257 (2006) 112–119.
- [5] F. Ahmadi, R. Hussin, S.K. Ghoshal, *J. Non-Cryst. Solids* 452 (2016) 266–272.
- [6] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys Rev.* 127 (1962) 750
- [7] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511.
- [8] R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, 1987, In *Handbook on Physics and Chemistry of rare Earth*, Edited by K. A. Gschneider, L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, Chap 58.
- [9] S. Khiari, F. Bendjeda, M. Diaf, *Optics and Photonics Journal*, 3 (2013) 13-17
- [10] A. Bitam, S. Khiarib, M. Diaf, H. Boubekri, E. Boulma, C. Bensalem, L. Guerbous, J.P. Jouart, *Optical Materials*, 82 (2018) 104–109.
- [11] R. Fartas, M. Diaf, H. Boubekri, L. Guerbous, J.P. Jouart, *Journal of Alloys and Compounds*, 606 (2014) 73–80
- [12] W.T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Energy and intensities in the solution Absorption spectra of the trivalent lanthanides, U. S Departement of Commerce springfield Virginia 1968
- [13] J. F. Wu, Z. D. Yao, J. Zong, S. B. Jiang, *Opt. Lett.*, 32 (2007) 38.
- [14] W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, Energy and intensities in the solution Absorption spectra of the trivalent lanthanides, U. S Departemnt of Commerce spring field Virginia 1968
- [15] S. Djellab, M. Diaf, K. Labbaciand L Guerbous, *Phys. Scr.* 89 (2014) 045101
- [16] F. Bougradja, M. Diaf, R. Fartas, H. Boubekri, S. Khiari, *Optical Materials* 108 (2020) 110143
- [17] G. C. Ram, T. Narendrudu, S. Suresh, A. S. Kumar, M.V. Sambasiva Rao, V. R. Kumar, D. K.Rao, *Optical Materials*, 66 (2017) 189-196
- [18] V. R. Kumar, G. Giridhar *journal of luminescence* (2016) DOI 10.1002/bio.3150
- [19] P. Babu, C.K. Jayasankar, *Optical Materials*, 15 (2000) 65-79.
- [20] J. Hormadaly, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, 30 (1979) 337-348.
- [21] W.T. Carnall, The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution, in: K.A. Gscheneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, New York, (1979) 171-208.

- [22] N. Wantana, O. Chamlek, N. Chanthima, C.K. Jayasankar, H.J. Kim, M. Djamal, J. Kaewkhao, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) 389-392
- [23] K. Linganna, Ch. Srinivasa Rao and C.K. Jayasankar, *J. Quant. Spectrosc. Ra*, 118 (2013) 40-48
- [24] C.R. Kesavulu and C.K. Jayasankar, *Mater. Chem. Phys*, 130 (2011)10781085.
- [25] V. R. Kumar, G. Giridhar, N. Veeraiah, *Opt. Mater*, 60 (2016) 594–600.
- [26] V. R. Kumar, G. Giridhara, N. Veeraiah, *Luminescence*, 32 (2017) 71–77.
- [27] G. C. Ram, T. Narendrudu, S. Suresh, A. S. Kumar, M.V. Sambasiv Rao, V. R. Kumar, D. Krishna Rao, *Opt. Mater*, 66 (2017) 189 – 196.
- [28] V.R. Kumar, G. Nagaraju, M. V. Elizabeth and D.U. Keerthi, *Materials Today: Proceedings 5* (2018) 26372–26379.
- [29] M. Gokce, D. Kocyigit, *Optical Materials*, 89 (2019) 568 – 575.
- [30] G. Chinna Ram, T. Narendrudu, S. Suresh, A. SuneelKumar, M.V. Sambasiva Rao, V. Ravi Kumar, D. Krishna Rao, *Opt. Mater*, 66 (2017) 189 –196.
- [31] F Wang, B. Chen, E. Yue-Bun Pun, Hai Lin, *J. Non-Cryst. Solids*, 391 (2014) 17- 22.

# **Conclusion**

## **Conclusion générale**

# Conclusion

## Conclusion

Dans la présente étude, des verres transparents  $50\text{GeO}_2\text{-}40\text{PbO}\text{-}8.5\text{PbF}_2\text{-}1.5\text{Dy}_2\text{O}_3$ , dopés au  $\text{Dy}^{3+}$  ont été préparés par la technique de trempe à l'état fondu. Des études d'absorption optique, de photoluminescence sur ce verre ont été réalisées. Les trois paramètres J-O  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) ont été calculés à partir de la force de transitions ( $S_{\text{exp}}$ ) des spectres d'absorption. Sur les trois paramètres J-O, la valeur de  $\Omega_2$ , qui est liée aux changements structurels au voisinage de l'ion  $\text{Dy}^{3+}$ , indique l'environnement est plus covalent que être ionique de l'ion  $\text{Dy}^{3+}$ . Les probabilités de transition radiative, le rapport de branchement et les durées de vie radiatives correspondent aux transitions luminescentes observées dans les spectres de luminescence de verre. Le spectre PL enregistré d'ions  $\text{Dy}^{3+}$  dans la matrice GPF présentait deux fortes émissions intenses dans les régions bleue et jaune. Raisonnablement, A partir des résultats obtenus, il est conclu que le verre synthétisé est également utiles pour la génération de lumière blanche.