



THÈSE DE DOCTORAT LMD

Filière : PHYSIQUE

Spécialité : PHYSIQUE DES MATERIAUX ET DES COMPOSANTS

Présentée par :

Melle AMROUCH SAMAH

Sujet :

Élaboration, synthèse et caractérisation des verres de phosphates et de tellures dopés aux terres rares Er^{3+} et Eu^{3+} pour l'amplification optique

Thèse soutenue publiquement le 24/10/2022

Devant le jury d'examen composé de :

BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	Présidente
LAMROUS Omar	Professeur	UMMTO	Rapporteur
VELAZQUEZ Matias	Directeur de recherche CNRS	UGA-CNRS-Grenoble INP, Laboratoire SIMaP, Saint Martin d'Hères -Grenoble -France	Co-Rapporteur
CHELOUCHE Azeddine	Professeur	Université de Bejaïa	Examineur
DEGUICHE Djamel	Professeur	UMMTO	Examineur
CHALAL Mohand	MCB	UMB-Boumerdès	Invité

Année universitaire 2021/2022

Je dédie cette thèse

A mon très cher père,

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es.

Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. J'espère ne jamais te décevoir et que tu seras toujours fier de moi...

Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse...

A ma chère mère,

Je sais que tu as tant attendu cet événement, pour voir enfin l'aboutissement des sacrifices que tu as déployés à mon égard pendant ces années d'études... Tu m'as aidé et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée. Puisse Dieu, tout puissant te combler de santé, de bonheur et te procurer une longue vie....

A ma chère sœur Randa,

A mes frères Akram, Aymen,

A ma chère amie Amira,

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

AMROUCH SAMAH

« L'obstacle ne me fait pas plier. Tout obstacle est détruit par la rigueur. Celui qui a l'œil fixé sur une étoile ne se retourne pas »

Léonard De Vinci

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) de l'UMMTO-Tizi Ouzou -Algérie, le Département de physique de l'UMBB-Boumerdès-Algérie et le Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP)-INP-Grenoble-France.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Mr. Omar Lamrous**, Professeur à l'Université de Tizi Ouzou et à **Mr. Mochand Chahal**, Maître de conférences à l'Université de Boumerdès, qui ont bien voulu encadrer ce travail. Je les remercie pour leurs disponibilités, leurs compétences, et leurs patiences. Aussi, pour leur aide précieuse, leur rigueur et leurs remarques toujours enrichissantes apportées à ce travail de thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements à **Mr. Matias Velázquez** Directeur de recherche au Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP-INP, France), qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, durant une année difficile par la pandémie de COVID-19. Je le remercie pour son soutien, son attention de tout instant sur mes travaux, Ses compétences, ses conseils et son écoute ont été cruciaux pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie, sa gentillesse et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Un grand merci à **Mme Rekia Belhoucif** Maître de conférences à l'Université de Boumerdès, pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé, pour son aide, son soutien, ses compétences et ses conseils toujours très enrichissants.

Je remercie chaleureusement **Mme Nassima Benbrahim** Professeur à l'UMMTO d'avoir accepté d'examiner ma thèse et de présider le jury

Je remercie également **Mr. Deguiche Djamel** Professeur à l'Université de Tizi Ouzou, ainsi **Mr. Chelouche Azeddine** Professeur à l'Université de Bejaïa, pour avoir accepté d'évaluer et d'examiner mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier **Mr GUYOT Yannick**, pour son accueil au sein de son laboratoire de L'ILM-Lyon, sa disponibilité et son aide précieuse pour la réalisation des mesures spectroscopiques.

Ça serait inconcevable de ne pas remercier **Sylvie Champavier**, assistance de direction /Correspondante RH au SIMAP, ainsi **Khadija Rassouli** gestionnaire de SIMAP.

Merci à toute l'équipe SIMAP, ainsi qu'à l'équipe de CMTC, (doctorants(es), chercheurs(es), Ingénieurs(es)), pour leur disponibilité et leur bonne humeur permanente.

Merci à toute l'équipe **Du Département de Physique de l'Université de Boumerdès UMBB**, en particulier le chef département **Mr Oulebsir Allaoua**, **Mr Ali Kadi**, et **Mr Ibrahim Imouchen**.

Enfin, merci à tous ceux dont il m'a été offert l'occasion de croiser la route et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail et que j'ai malencontreusement oubliés ici.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES	3

Chapitre 1 : Les verres de phosphates et de tellures : généralités & spécificités

INTRODUCTION.....	6
1 GENERALITES SUR LE VERRE ET L'ETAT VITREUX.....	6
1.1 Le verre ?.....	6
1.2 Phénomène de transition vitreuse.....	7
1.3 Structure d'un verre	7
1.3.1 Formateur de réseau.....	7
1.3.2 Modificateur de réseau.....	7
1.3.3 Les intermédiaires.....	8
2 THEORIE STRUCTURALE SUR LA FORMATION DU VERRE :	9
2.1 Critère de GOLDSMITH	9
2.1.1 Critère de ZACHARIASEN.....	9
3 GENERALITES SUR LES PHOSPHATES	11
3.1 Approche structurale.....	11
3.2 Entités structurales et classification des phosphates	11
3.3 Particularité des verres phosphatés.....	13
3.4 L'effet de l'ajout des métaux sous forme d'oxyde sur la rigidité mécanique des systèmes vitreux phosphatés.....	13
3.4.1 L'effet du ZnO.....	13
3.4.2 L'effet de l'Al ₂ O ₃	13

3.5 L'effet de l'addition des fluorures ou des chlorures dans les systèmes vitreux phosphatés	14
3.5.1 L'introduction des fluorures aux systèmes phosphatés (ZnF ₂ , MnF ₂ , PbF ₂ ...)	14
3.5.2 L'introduction des chlorures aux systèmes phosphatés (ZnCl ₂ , CuCl, ...)	14
4 VERRES DE TELLURES	14
4.1 Les différentes variétés de TeO₂	15
4.1.1 La variété α – TeO ₂	15
4.1.2 La phase tellurite β – TeO ₂	15
4.1.3 La phase tellurite γ – TeO ₂	15
CONCLUSION :	16

Chapitre 2 : Spectroscopie des ions terres rares dans les Verres, Champ Cristallin, Théorie de Judd-Ofelt

INTRODUCTION	20
1 SPECTROSCOPIE DES TERRES RARES	20
1.1 Introduction sur les terres rares	20
1.2 Structure électronique:	20
1.3 Notation spectroscopique	22
1.4 Niveaux d'énergie des ions terres rares	22
1.4.1 Hamiltonien de l'ion libre	22
1.4.2 Action de champ cristallin :	24
1.4.3 Théorie de champ cristallin	26
2 INTERACTION ION TERRE RARE-LUMIERE	28
2.1 Les règles de sélection	28
2.2 Absorption	29
2.3 Emission	29
2.3.1 Emission spontanée	29
2.3.2 Emission stimulée	30
2.4 Section efficace stimulée	31

Sommaire

2.4.1 La méthode de McCumber	31
2.4.2 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg	31
2.5 Désexcitation non radiative	31
3 MECANISME DE TRANSFERT D'ENERGIE.....	32
3.1 Transfert d'énergie directe.....	32
3.2 Transfert d'énergie assistée par phonon	32
3.3 Phénomène de up-conversion	33
4 LA THEORIE DE JUDD-OFELT	34
4.1 Les hypothèses de Judd-Ofelt.....	34
4.2 Détermination des paramètres Ω_t :	35
4.2.1 Intensité des transitions dipolaires électrique et magnétique	35
4.2.2 Qualité de l'ajustement.....	36
4.2.3 Durée de vie des transitions.....	36
4.2.4 Rapport de branchement	37
REFERENCES.....	38

Chapitre 3 : Synthèse des verres & techniques de caractérisation

1 INTRODUCTION	41
2 SYNTHÈSE DES VERRES.....	42
2.1 Produits de départ	42
2.2 Choix du creuset	42
2.3 Méthode et procédures de synthèse.....	42
3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	43
3.1 Analyses quantitatives et qualitatives de la composition chimique des verres par le MEB WDS/EDS. 43	
3.1.1 Dispositif expérimental :	43
3.1.2 Caractéristiques.....	44

3.2 Caractérisation thermique par la technique d'analyse enthalpie différentielle	45
3.2.1 Dispositif expérimental	45
3.2.2 Critères de stabilité thermique d'un verre	46
3.3 Caractérisation structurale par la Diffraction des rayons X	46
3.3.1 Dispositif expérimental	46
3.4 Mesure de densité	47
3.4.1 Principe et méthode	47
4 CARACTERISATION DES PROPRIETES OPTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES	47
4.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible-NIR	48
4.1.2 Dispositif expérimental	48
4.2 Spectroscopie d'émission visible et NIR	49
4.2.1 Dispositif expérimental	49
5 CONCLUSION	49
REFERENCES	50

Chapitre 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1 VERRES DOPES ER³⁺ : ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, STRUCTURALES ET SPECTROSCOPIQUES.....	53
1.1 Introduction	53
1.2 Etude des propriétés physico-chimiques et structurales	53
1.2.1 Composition chimique des verres Er:TZBO, Er:NKZACl et 2Er:NKZACl mesurés par EPMA/WDS/EDS :	53
1.2.2 Stabilité thermique des verres non traités Er:TZBO, Er:NKZACl et 2Er:NKZACl.....	55
1.3 Propriétés structurales des verres non traités 2Er:TZBO, Er:NKZACl.....	56
1.3.1 Propriété structurale du verre 2Er : NKZACl traité thermiquement.....	57
1.4 Spectroscopie d'absorption des ions d'Er³⁺ dans les verres Er :NKZACl et Er :TZBO	58
1.4.1 Sections efficaces d'absorption	58

Sommaire

1.4.2 Intensité de transition des ions d'Er ³⁺ et paramètres de Judd-Ofelt des matrices Er :TZB et Er:NKZACl.....	61
1.5 Spectres d'émission à 77K des verres Er: NKZACl et Er :TZBO	64
1.6 Déclin de fluorescence des ions d'Er ³⁺ dans les verres TZBO et NKZACl.....	69
1.7 Conclusions :.....	72
2 VERRES DOPES EU³⁺ : ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, STRUCTURALES, OPTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES.	73
2.1 Introduction	73
2.2 Compositions chimiques des verres PNZFEu _{0,5} et PNZCIEu _{0,5} mesurées par EDS/WDS :	73
2.3 Stabilité thermique des verres PNZFEu _{0,5} et PNZCIEu _{0,5}	74
2.4 Propriété structurale des verres PNZFEu _{0,5} et PNZCIEu _{0,5}	75
2.5 Energie de gap et l'énergie d'Urbach	76
2.6 Spectroscopie d'absorption des ions Eu ³⁺ dans les verres PNZFEu _{0,5} et PNZCIEu _{0,5}	77
2.7 Spectroscopie d'émission : étude des spectres d'émission à température ambiante et à basse température (77K)	79
2.7.1 Analyse de Judd-Ofelt des matrices PNZFEu _{0,5} et PNZCIEu _{0,5}	81
2.8 Analyse du champ cristallin	84
2.9 Déclin de fluorescence des ions d'Eu ³⁺ dans les verres PNZFEu _{0,5} et PNZCIEu _{0,5}	86
2.10 Conclusions	88
REFERENCES	89
CONCLUSION GENERALE.....	91
ANNEXE.....	94

Introduction générale

Le développement des lasers et amplificateurs optiques de haute performance nécessite l'utilisation de nouveaux matériaux faciles à synthétiser et qui doivent notamment avoir, en plus de leurs qualités spectroscopiques, des qualités de stabilité chimique et mécanique, ainsi que des qualités optiques et thermomécaniques optimales [1-4]. Les verres dopés aux ions-terres rares TR^{3+} comptent parmi les matrices hôtes les plus recherchées. Leur composition chimique joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés spectroscopiques des ions terres rares. Les verres de phosphate et de tellure dopés TR^{3+} , sont potentiellement de bons candidats pour l'émission laser dans le domaine spectral visible-infrarouge [5-9].

Les verres de phosphate sont intéressants pour plusieurs raisons : ils sont faciles à synthétiser et présentent un point de fusion faible (800 - 900°C) comparativement à celui des silicates (1600 °C). A cela, s'ajoute une grande transparence dans l'ultraviolet (UV) et une faible énergie de phonons. De plus, l'intérêt particulier de ces verres réside dans le fait qu'ils acceptent un dopage avec des concentrations relativement importantes en ions terres rares avant que l'effet de saturation (quenching) ne se manifeste [10-13]. En outre, on note que les verres de phosphates sont caractérisés par une faible durabilité chimique comparée à celle des silicates. La présence d'entités structurales contenant de l'oxygène non pontant est la principale cause de la nature hygroscopique de ces verres, qui est un inconvénient majeur à leur utilisation à long terme dans des conditions normales. Pour obtenir des verres stables, leur composition doit être optimisée par l'introduction d'agents de réticulation modificateurs ou intermédiaires.

L'ajout d'oxydes alcalins tels que (ZnO, BaO, SrO, ...) dans les verres de phosphate augmente la stabilité thermique et la transparence dans les gammes spectrales UV-Visible, et aide également à distribuer les ions TR^{3+} à travers la matrice, empêchant les relaxations non-radiatives, qui augmentent l'émission de fluorescence [13-15]. Des additifs tels que les fluorures (ZnF₂, BaF₂, PbF₂, ...) et des chlorures (ZnCl₂, PbCl₂, ...) peuvent éliminer les hydroxydes, et améliorer la fenêtre de transmission des verres de phosphates. Les combinaisons des constituants ZnO-ZnCl₂ et ZnO-ZnF₂ entraînent d'excellentes performances optiques et spectroscopiques de ces verres.

Les verres à base d'oxyde de tellure TeO₂, s'avèrent être des matériaux prometteurs pour différentes applications, en tant que systèmes photoniques, en raison de leurs propriétés intéressantes. En effet, ces verres possèdent des températures de transition vitreuse plus basses que celles connues pour la silice, ce qui permet d'étirer les fibres optiques à de fortes valeurs d'indice de réfraction linéaire qui favorisent le confinement de la lumière dans les guides d'ondes et une bonne transmission dans le visible et l'infrarouge (350-600 nm). Cependant, l'inconvénient des verres tellurites est leur très faible énergie de phonons (700cm⁻¹) qui limite les transferts non radiatifs et entrave l'inversion de population, comme dans le cas de l'ion Er⁺³, pour une excitation à 980 nm. L'ajout du ZnO et BaO au réseau de verres tellurites peut réduire la possibilité de mécanismes de perte non radiatifs, ce qui peut conduire à des émissions plus efficaces et à large bande tout en assurant l'amélioration de la stabilité et de la résistance chimique du verre [16-18].

Un choix judicieux de la combinaison verre hôte/ion TR^{3+} doit être réalisé afin d'optimiser les propriétés spectroscopiques du matériau dans la gamme spectrale voulue pour une application donnée. Le présent travail porte sur l'exploration, la synthèse et l'élaboration de nouveaux verres à base de phosphate et de tellure dopés aux ions trivalents de (Er³⁺, Eu³⁺). Notre choix s'est porté sur l'Erbium Er⁺³ qui émet particulièrement dans le domaine infrarouge 1530-1570 nm particulièrement intéressant dans les télécommunications, et l'utilisation de l'ion Eu³⁺ en raison de

ses nombreuses transitions et surtout pour ses faibles taux d'absorption dans le visible et l'infrarouge.

Nous nous intéressons donc à l'étude des différentes propriétés des verres de phosphates et de tellure dopés-terres rares. Nous abordons la réalisation d'une composition optimale permettant d'avoir d'une part de meilleures propriétés physicochimiques et optiques, et d'autre part, des matrices pouvant conférer des propriétés spectroscopiques remarquables aux ions terres-rares d' Er^{3+} et d' Eu^{3+} . Des valeurs élevées de sections efficaces d'absorption et d'émission stimulée, des rapports de branchement et des rendements quantiques élevés corroborent cette étude. Nous présentons alors les résultats que nous avons obtenus sur différents matériaux ainsi élaborés.

L'articulation de ce mémoire de thèse suit par conséquent le cheminement que nous venons de donner :

Nous consacrons le premier chapitre à une revue des différents types de verres de phosphate et de tellures. Nous y exposons quelques notions importantes sur l'étude des verres et de leurs propriétés dont nous avons besoin dans ce travail de thèse.

Le chapitre 2 est dédié à la spectroscopie des ions de terres rares, en particulier l'ion trivalent Er^{3+} et Eu^{3+} . Nous y présentons quelques notions sur les processus d'interaction rayonnement-matière et les mécanismes de transfert d'énergie de terres rares dans une matrice vitreuse. Nous passons en revue la théorie du Judd-Ofelt et du champ cristallin.

Le chapitre 3 décrit les différentes étapes de synthèse des verres, ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de ces matériaux. Elles concernent l'analyse enthalpique différentielle (DSC), la microscopie EPMA/WDS, la diffraction des RX (DRX), la spectroscopie d'absorption UV-Visible-IR et la spectroscopie d'émission UV-Visible-IR. La méthode de mesure des déclins de fluorescence clôt ce chapitre.

Enfin, nous consacrons le chapitre 4 aux différents résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur différentes matrices vitreuses ainsi élaborées. Il s'agit d'interpréter et de discuter les différents résultats de caractérisations thermique, structurale, optique et spectroscopique. Notre démarche s'est appuyée respectivement sur les points suivants :

- Étude des températures caractéristiques et du critère de stabilité thermique.
- Description des structures des verres et des verres traités thermiquement.
- Étude des spectres d'absorption et d'émission des ions trivalents d' Er^{3+} dans les matrices phosphatées et tellurites, et des ions trivalents d' Eu^{3+} dans les matrices phosphatées et calcul des paramètres d'intensité $\Omega_{t=2,4,6}$ et des paramètres spectroscopiques β , τ_{rad} , A_{DE} , A_{DM} par la formalisme de Judd-Ofelt. Détermination de l'énergie des sous-niveaux du champ cristallin en se basant sur les spectres d'émission à 77K, et enfin des déclins de fluorescence des ions d' Er^{3+} et d' Eu^{3+} dans les matrices vitreuses.

Le mémoire se termine par une conclusion générale qui mettra en exergue les résultats les plus pertinents obtenus au cours de ce travail de thèse.

Références

- [1] Y. Wang, W. Chen, J. Cao, J. Xiao, S. Xu and M. Peng, *J. Mater. Chem. C*, 38 (2019) 11824–11833.
- [2] L. R. P. Kassab and M. J. V. Bell, *Lanthanide-Based Multifunct. Mater. From OLEDs to SIMs*, (2018), pp. 263–289.
- [3] A. Miguel, R. Morea, J. Gonzalo, M. A. Arriandiaga, J. Fernandez and R. Balda, *J. Lumin.*, 140 (2013) 38–44.
- [4] R. Kaur and A. Khanna, *J. Lumin.*, 225 (2020) 25–27.
- [5] Y. Ledemi, M. El Amraoui, J. L. Ferrari, P. L. Fortin, S. J. L. Ribeiro and Y. Messaddeq, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (2013) 825–832.
- [6] E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, V.V. Dorofeev, A.V. Kim, V.V. Koltashev, G. Leuchs, S.E. Motorin, S.V. Muravyev, A.D. Plekhovich, *J. Non. Cryst. Solids*, 525 (2019) 77–79.
- [7] Z. A. Said Mahraz, M. R. Sahar, S. K. Ghoshal and M. Reza Dousti, *J. Lumin.*, 144 (2013) 139–145.
- [8] I. Soltani, S. Hraiech, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet and M. Férid, *Opt. Mater.*, 46 (2015) 454–460.
- [9] S. Chenu, U. Werner-Zwanziger, C. Calahoo, J.W. Zwanziger, *Journal of Non-Cryst Solids* 358 (2012) 1795-1805.
- [10] J.H Campbell and T.I Suratwala, *Journal of Non Cryst Solids*, 263-264 (2000) 318-341
- [11] D. Ehrt and W. Seeber, *Journal of Non-Cryst Solids*, 129 (1991) 19-30.
- [12] R.K. Brow, *J. Non-cryst. Solids* 263 (2000) 1-28.
- [13] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, *Physica B* 454 (2014) 148–156.
- [14] V. Hegde, A. Wagh, H. Hegde, C.S.D. Vishwanath, S.D. Kamath, *Appl. Phys. A* 302 (2017) 1–13.
- [15] P.Y. Shih, S.W. Yung, C.Y. Chen, H.S. Liu, T.S. Chin, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 63-69.
- [16] H. Zanane, M. Velazquez, D. Denux, J.-R. Duclère, J. Cornette, A. Kermaoui, H. Kellou, M. Lahaye, S. Buffière, *Opt. Mater.*, 100 (2020) 1–8.
- [17] S. Dai, T. Xu, Q. Nie, X. Shein, X. Wang, *Journal of Rare Earths*, 26 (6) (2008) 915–918.
- [18] A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo, *Electronics Letters*, 33 (1997) 863.

Chapitre 1

Les verres de phosphates et de tellures : généralités & spécificités

INTRODUCTION	6
1 GENERALITES SUR LE VERRE ET L'ETAT VITREUX	6
1.1 Le verre ?.....	6
1.2 Phénomène de transition vitreuse	7
1.3 Structure d'un verre.....	7
1.3.1 Formateur de réseau.....	7
1.3.2 Modificateur de réseau.....	7
1.3.3 Les intermédiaires.....	8
2 THEORIE STRUCTURALE SUR LA FORMATION DU VERRE :.....	9
2.1 Critère de GOLDSMITH.....	9
2.1.1 Critère de ZACHARIASEN.....	9
3 GENERALITES SUR LES PHOSPHATES	11
3.1 Approche structurale	11
3.2 Entités structurales et classification des phosphates	11
3.3 Particularité des verres phosphatés.....	13
3.4 L'effet de l'ajout des métaux sous forme d'oxyde sur la rigidité mécanique des systèmes vitreux phosphatés	13
3.4.1 L'effet du ZnO	13
3.4.2 L'effet de l'Al ₂ O ₃	13
3.5 L'effet de l'addition des fluorures ou des chlorures dans les systèmes vitreux phosphatés	14
3.5.1 L'introduction des fluorures aux systèmes phosphatés (ZnF ₂ , MnF ₂ , PbF ₂ ...)	14
3.5.2 L'introduction des chlorures aux systèmes phosphatés (ZnCl ₂ , CuCl, ...)	14
4 VERRES DE TELLURES	14
4.1 Les différentes variétés de TeO ₂	15
4.1.1 La variété α – TeO ₂	15
4.1.2 La phase tellurite β – TeO ₂	15
4.1.3 La phase tellurite γ – TeO ₂	15

CONCLUSION :.....16

INTRODUCTION

Le verre est considéré parmi l'une des plus anciennes et étonnantes créations de l'homme. Il fut inventé pendant l'Age du Bronze, il y a 4500 ans environ, cinq millénaires après d'autres matériaux à base d'oxydes (céramiques, chaux et plâtre) en suivant de peu les premiers métaux (cuivre et plomb), mais en précédant le fer [1]. L'obsidienne est la première roche qui constitue le verre naturel. L'étude scientifique des verres a commencé depuis le début du 19^{ème} siècle. Le développement de la science et la technologie a promu le verre au rang de matériau noble pour diverses applications [2].

Actuellement le verre est présent partout autour de nous. Il est utilisé dans les différents secteurs stratégiques à savoir le bâtiment, le transport, la médecine, les énergies renouvelables, les télécoms, les systèmes de détection de rayonnements, les optiques de laboratoire,

Dans ce chapitre, on se propose de présenter quelques définitions de base sur les verres de phosphates et de tellures, ainsi que les différentes propriétés de ces matériaux.

1 GENERALITES SUR LE VERRE ET L'ETAT VITREUX

1.1 Le verre ?

Un verre est une substance inorganique portée à une température élevée puis refroidie jusqu'à sa forme solide, sans cristallisation. C'est donc un matériau thermodynamiquement instable, mais sa cinétique de cristallisation est très lente.

On adopte alors la définition suivante, donnée par Zarzycki [3] : le verre est un solide non cristallin obtenu par figeage d'un liquide surfondu présentant le phénomène de transition vitreuse. Lors du refroidissement, cette substance acquiert les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin à longue distance. La Figure 1.1 présente un schéma explicitant la place de verre par rapport à d'autres formes de la matière condensée.

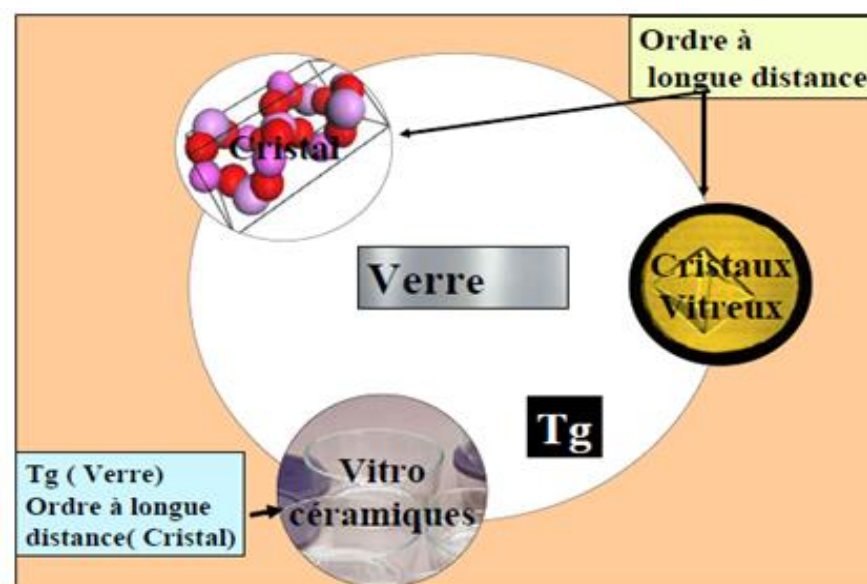


Figure 1.1 : Schéma explicitant la place de l'état vitreux par rapport à d'autres formes de la matière condensée [4].

1.2 Phénomène de transition vitreuse

La transition vitreuse mentionnée par Zarzycki dans sa définition est un phénomène caractéristique qui peut présenter la variation du volume spécifique V ou de l'enthalpie H en fonction de la température telle que montrée dans la Figure 1.2 [4].

En partant d'un liquide stable aux températures élevées, lors du refroidissement, le volume V décroît. Lorsqu'on atteint le point de solidification à la température de fusion T_F , deux phénomènes peuvent se produire selon la vitesse de refroidissement. Si cette dernière est faible, le volume V subit une discontinuité en se contractant pour devenir plus faible que celui du liquide surfondu et le liquide se cristallise. Dans le cas où la vitesse de refroidissement est élevée, le liquide peut se trouver dans un état de surfusion, thermodynamiquement métastable dans un domaine de températures inférieur à T_F , indiqué par une portion de la courbe prolongeant celle du liquide. Au-delà de la température de transition vitreuse T_g , le liquide va progressivement se figer pour donner naissance à un verre hors équilibre. Schématiquement, pour $T < T_g$, le verre se comporte comme un solide, et pour $T > T_g$ comme un liquide de viscosité variable [4-5].

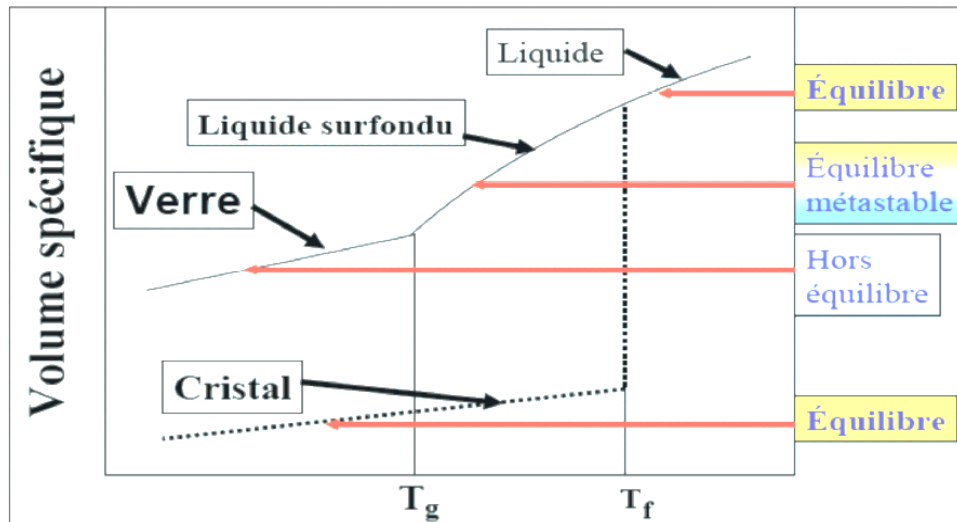


Figure 1.2 : Variation en fonction de la température du volume spécifique V (enthalpie H) en fonction de la température T : phénomène de transition vitreuse [4].

1.3 Structure d'un verre

Pour les oxydes, selon Zachariasen [6], il existe une classification qui permet la formation d'un verre, basée sur trois catégories, qui sont présentés dans le Tableau 1.1 : formateurs de réseau, modificateurs de réseau et éventuellement, les composés intermédiaires ou mixtes. La Figure 1.3 montre un exemple de verre Sodalime montrant ses différents caractères.

1.3.1 Formateur de réseau

Ce sont des oxydes qui peuvent former un réseau vitreux à eux seuls. Il s'agit principalement :

- SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 : formation directe de réseau
- As_2O_3 , Sb_2O_3 : formation de réseau en cas de refroidissement rapide.
- TeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , V_2O_3 : formateurs de réseau une fois mélangés.

1.3.2 Modificateur de réseau

- Les oxydes d'alcalins : Na_2O , K_2O , qui diminuent le point de fusion.

- Métaux bivalents: CaO, BaO, PbO, MgO, qui augmentent la stabilité chimique.
- Métaux trivalents : Fe_2O_3 , Al_2O_3 qui augmentent la résistance aux agents chimiques

Ces oxydes ne peuvent former un verre à eux tous seuls. Leur introduction dans le réseau du verre a pour conséquence de dépolymériser le réseau vitreux en rompant des ponts pour former des entités. Ils sont habituellement plus volumineux (rayon ionique plus important) que les formateurs de réseau faiblement chargés, et donnent des polyèdres de grande coordinence. Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont plus ioniques que celle établies par les formateurs

1.3.3 Les intermédiaires

Les oxydes intermédiaires les plus connus sont les suivants : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO, TiO_2 , ZnO, MoO_3 , WO_3 . Selon la composition du verre, ils se comportent, soit comme des formateurs de réseau par la présence des compensateurs de charge, soit comme des modificateurs en l'absence des compensateurs de charge [8].

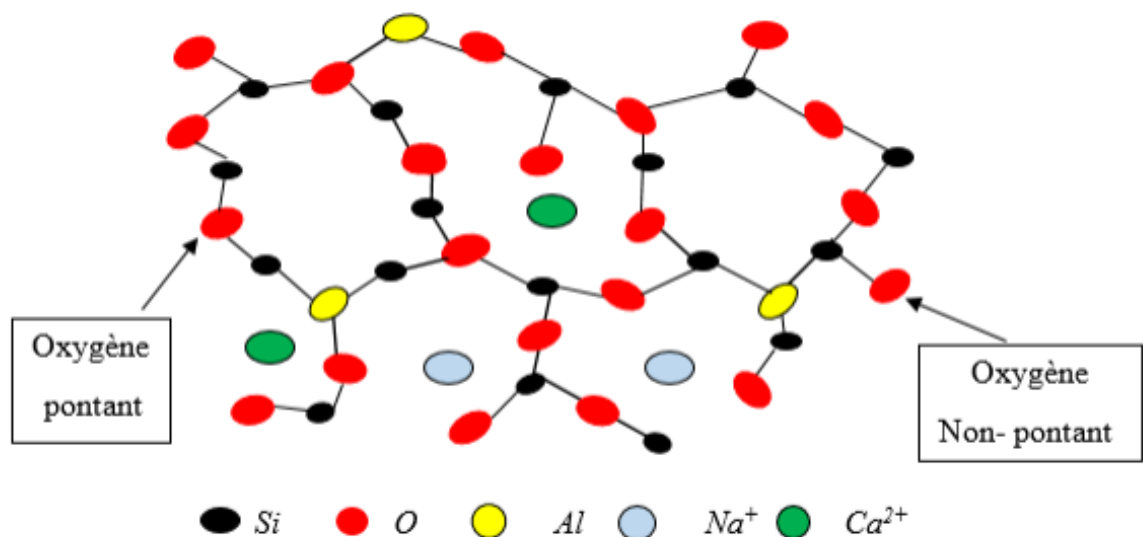


Figure 1.3 : Les différents constituants du verre Sodalime : Si : formateur, Na : modificateur, Ca :compensateur et Al :intermédiaire.

Formateur	Modificateur	Intermédiaire
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
V ₂ O ₅	-	-

Tableau 1.1 : Classification des oxydes selon leur caractère : formateur, modificateur, et intermédiaire [6]

2 THEORIE STRUCTURALE SUR LA FORMATION DU VERRE :

2.1 Critère de GOLDSMITH

En 1926, Goldschmidt a étudié la structure des verres d'oxydes inorganiques [9]. Il a développé sa théorie sur la formation vitreuse pour un oxyde simple de type A_mO_n où A désigné le cation. Il a considéré que la formation vitreuse d'un oxyde A_mO_n n'est possible que si $0.2 < \frac{R_a}{R_c} < 0.4$, où R_a et R_c sont les rayons ioniques de l'anion et du cation, respectivement [2]. Cependant, cette condition n'est pas suffisante, puisque dans certains cas comme le BeO, ce rapport vaut 0,22, mais ce composé ne forme pas de verre [2].

2.1.1 Critère de ZACHARIASEN

Un peu plus tard, en 1932, Zachariasen et al. ont développé la théorie structurale de Goldschmidt, et ont établi un ensemble de règles présentées dans la Figure 1.4, dites règles de ZACHARIASEN permettant d'obtenir une structure vitreuse [6].

- Aucun oxygène ne peut être lié à plus de deux cations.
- Les oxygènes qui entourent un cation forment un polyèdre qui ne comporte qu'un petit nombre de sommets (3 : triangle ou 4 : tétraèdre).
- Les polyèdres ont en commun des sommets mais pas d'arêtes ou de faces.

La Figure 1.5 rapporte la structure de la silice cristalline et celle d'un verre silicaté selon Zachariasen.

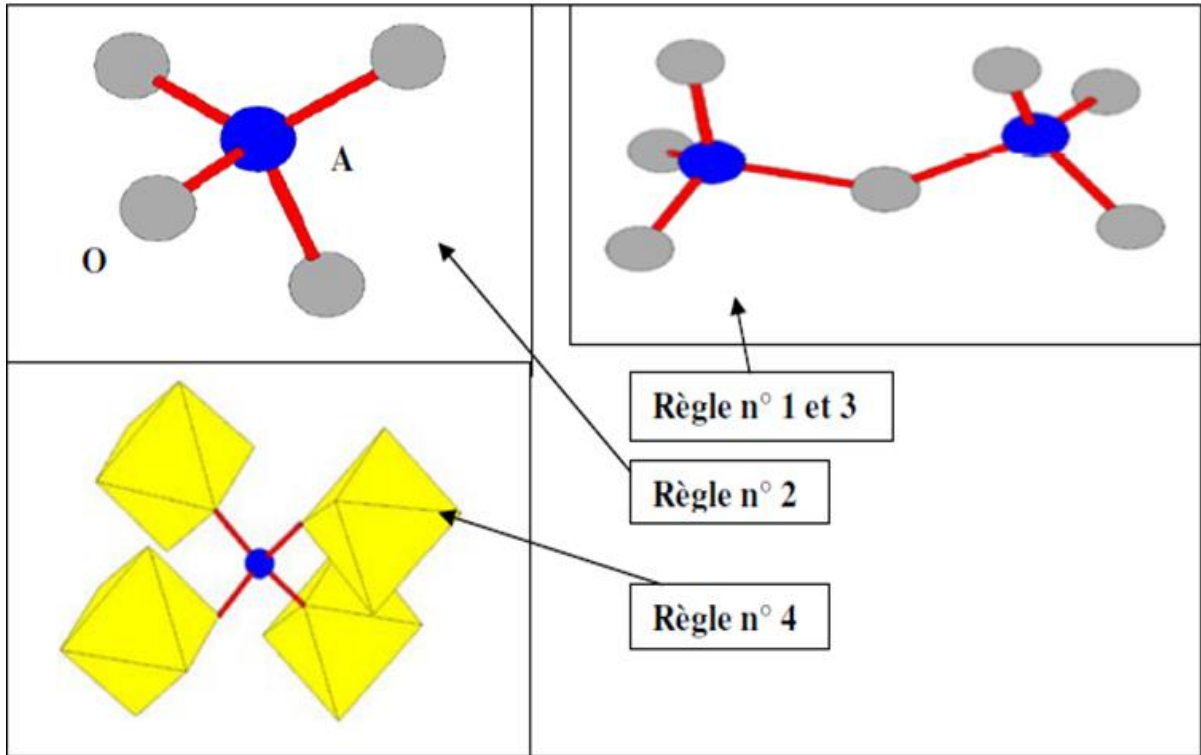


Figure 1.4 : Schémas illustrant chacune des règles de Zachariasen [4]

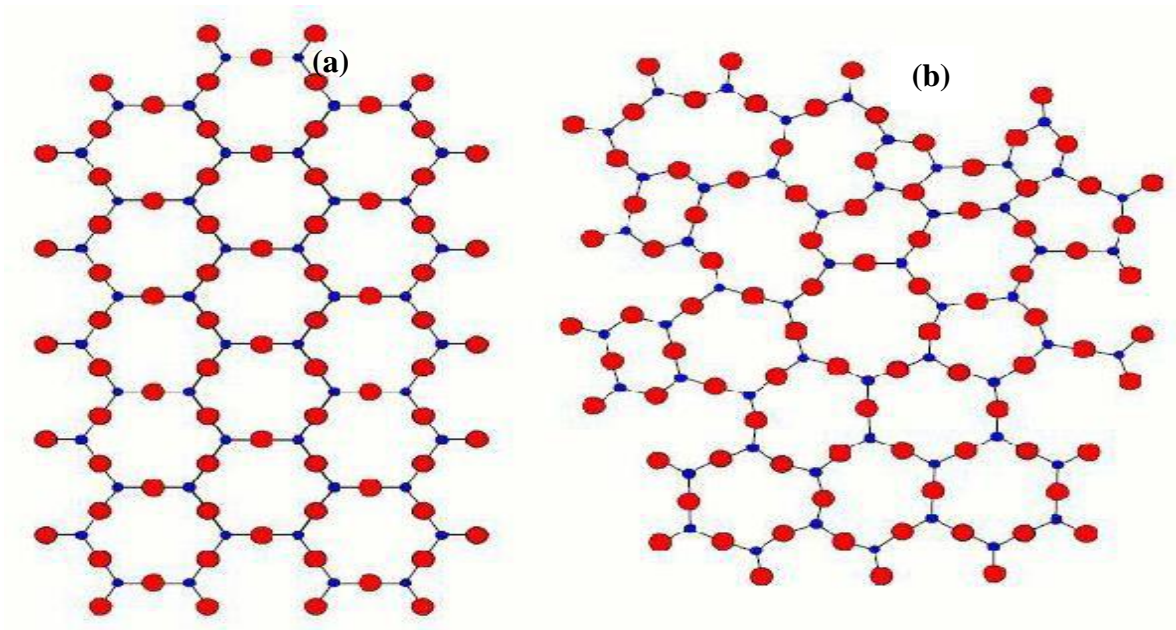


Figure 1.5 : Représentation bidimensionnelle : (a) la structure de la silice cristalline et (b) un verre silicaté selon Zachariasen [4]

3 GENERALITES SUR LES PHOSPHATES

3.1 Approche structurale

Les verres de phosphates font l'objet de plusieurs études en raison de leurs propriétés physicochimiques intéressantes, qui les qualifient de bons candidats pour différentes applications, en particulier dans le domaine de l'amplification optique. La structure électronique du phosphore P est $(\text{Ne})3s^23p^3$. Il adopte une conformation tétraédrique en raison de son hybridation sp^3 dans l'oxyde P_2O_5 qui est formateur de verre au même titre que SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 ,... dans la classification de Zachariasen [6].

L'anhydride phosphorique P_2O_5 , possède une structure beaucoup moins rigide que SiO_2 , puisqu'au maximum trois oxygènes sont pontant et dont l'entité structurale est le tétraèdre PO_4 , soit un de moins que dans la silice. La pentavalence du phosphore requiert l'existence, dans chaque tétraèdre PO_4 , d'au moins un oxygène non pontant pour satisfaire l'électro-neutralité. Ceci va engendrer une différence importante des propriétés physicochimiques (voir figure 1.6) [4].

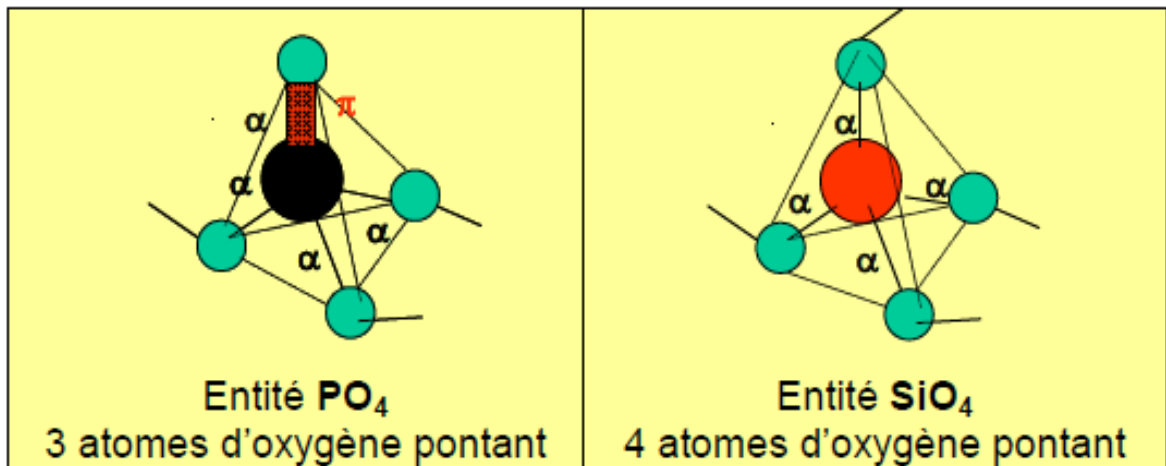


Figure 1.6 : Entités structurales de base de PO_4 et de SiO_4 [4]

3.2 Entités structurales et classification des phosphates

D'après Van Wazer [10], l'entité structurale de l'anhydride phosphorique est appelée "groupe de branchement" et constitue l'une des quatre entités structurales élémentaires permettant ainsi de décrire toutes les configurations possibles des atomes de phosphore et d'oxygène. En effet, Lippma et al [11], ont proposé une notation de type Q^n , permettant de rendre compte du degré de polymérisation de chaque tétraèdre PO_4 . Dans cette notation, n représente le nombre d'atomes d'oxygène pontant par tétraèdre Q. La Figure I.7 donne la correspondance entre la notation de Lippma et les entités définies par Van Wazer.

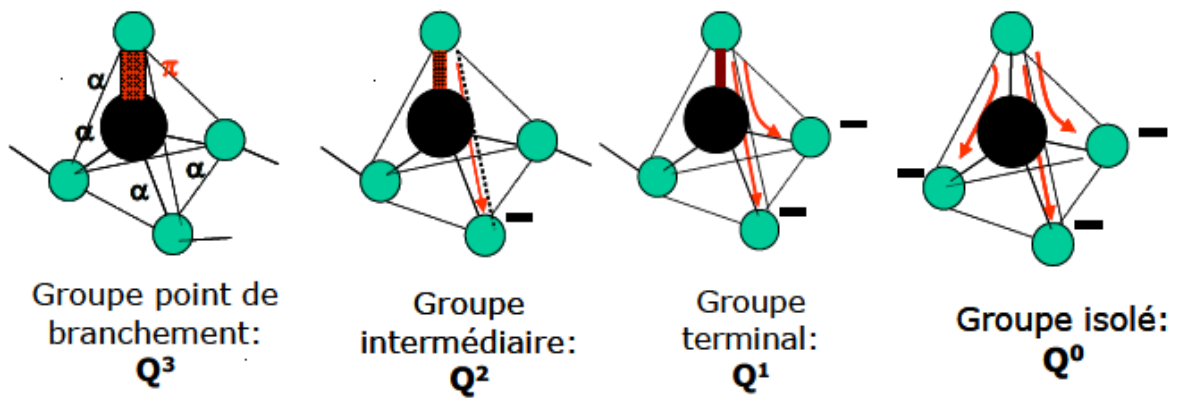


Figure 1.7 : Approche structurale des phosphates.

Les phosphates sont actuellement classés en quatre familles présentés dans la Figure 1.8 [12-13] :

- A. **Les monophosphates** : il s'agit de composés constitués de groupements PO_4^{3-} isolés qui présentent un réseau complètement dépolymérisé.
- B. **Les phosphates condensés** : cette famille est définie comme des sels constitués d'anions phosphatés condensés où chaque anion contient un ou plusieurs types de liaisons $P - O - P$.
- C. **Les adduits** : ce sont des composés contenant des anions phosphatés et d'autres anions formant des unités indépendantes.
- D. **Les Hétéropolyphosphates** : ce sont des associations d'anions phosphatés condensés formant des enchainements (finis ou infinis) pour lesquels les tétraèdres partagent soit des sommets soit des arêtes. Pour la description de l'enchainement des tétraèdres, il est devenu conventionnel, d'utiliser le terme Q^n , où n est le nombre d'atomes d'oxygène pris par tétraèdre, ce qui revient à considérer également le nombre d'atomes de phosphore proches voisins d'un phosphore donné. L'objectif des études structurales dans les verres phosphatés est d'identifier les différents anions phosphatés, de calculer les quantités Q^n en fonction du rapport atomique O/P (figure 1.8), de distinguer les liaisons pontantes et non pontantes et de déterminer l'environnement des ions modificateurs.

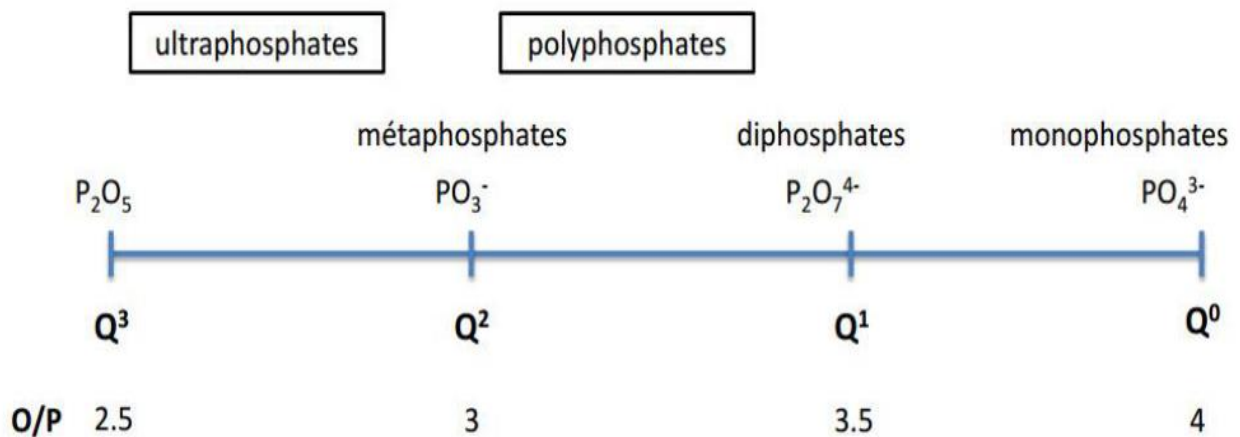


Figure 1.8 : Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites Q^n .

3.3 Particularité des verres phosphatés

Les verres phosphatés s'avèrent être d'excellents candidats pour différentes applications, particulièrement dans le domaine de l'optique, et ce grâce à leur faible température de fusion (800 - 900°C) comparées à celles des verres de silicates, leur grande transparence dans l'UV et leur faible énergie de phonons. Un intérêt particulier des verres de phosphates réside dans le fait qu'ils permettent un dopage avec des concentrations relativement importantes d'ions de terres rares (sans effet de saturation ou de Quenching), pour des applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts). Ces verres sont complémentaires des silicates car ils peuvent aboutir à des matériaux transmettant dans l'UV en les associant à des fluorures ou des chlorures [14-15].

Cependant, les verres de phosphates sont caractérisés par une faible durabilité chimique comparée à celle des silicates. La présence d'entités structurales contenant des oxygènes non pontant est la principale cause de la nature hygroscopique de ces verres. En effet, ces atomes vont interagir avec l'humidité environnementale pour former des groupements d'acide phosphorique [16-17].

L'aspect hygroscopique relatif à la présence du phosphate dans les systèmes vitreux phosphatés présente un inconvénient majeur. Pour obtenir des verres stables, leur composition peut être optimisée par l'introduction des agents de réticulation sous forme d'oxyde pour renforcer le réseau. L' Al_2O_3 , le Fe_2O_3 , le ZnO et le PbO seuls ou associés, sont ceux qui suscitent le plus d'intérêt comme agents de renforcement structural, probablement pour leurs performances en matière d'insolubilité des verres qu'ils composent.

3.4 L'effet de l'ajout des métaux sous forme d'oxyde sur la rigidité mécanique des systèmes vitreux phosphatés

3.4.1 L'effet du ZnO

De nombreux travaux ont été consacrés aux systèmes vitreux binaires phosphatés de Zinc de type $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{ZnO}$ [18-20]. Ces derniers ont montré un bon compromis pour permettre une température de transition vitreuse assez élevée et une haute durabilité chimique. Ces verres sont utilisés dans un nombre important d'applications technologiques, telles que la fabrication des composites de verre-polymères, les guides d'ondes optiques et les sources lasers [21-22], et ce grâce à leur faible coefficient d'expansion thermique qui est semblable à celui de beaucoup de métaux. En résumé, l'addition d'oxyde de zinc dans les matrices vitreuses phosphatées, accroît la résistance aux chocs thermiques et mécaniques.

3.4.2 L'effet de l' Al_2O_3

L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , doit être un excellent agent réticulant pour pallier à l'effet hygroscopique des verres phosphatés, et permettre ainsi de renforcer ces systèmes afin d'améliorer la connectivité du réseau vitreux. Les travaux de Brow et al [23] sur l'amélioration de la durabilité des verres phosphatés, ont mis en évidence l'intérêt de l'ajout d'un réticulant afin de rigidifier la structure. Ainsi, ces travaux montrent que l'addition d'alumine dans les verres de composition $(1-x)\text{NaPO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$, est réputée d'avoir un effet important en comparaison avec d'autres réticulant comme le B_2O_3 .

En effet, l' Al_2O_3 accroît de façon significative la durabilité chimique des verres phosphatés d'une part et peut provoquer une diminution de T_g d'autre part, en fonction de sa proportion molaire dans la composition précédente.

3.5 L'effet de l'addition des fluorures ou des chlorures dans les systèmes vitreux phosphatés

3.5.1 L'introduction des fluorures aux systèmes phosphatés (ZnF_2 , MnF_2 , PbF_2 ...)

L'ajout de fluorures dans un système phosphaté a plusieurs avantages tels que :

- L'élimination des hydroxydes est assez facilement réalisée, ce qui n'est pas le cas pour les verres d'oxydes.
- Les propriétés mécaniques et chimiques sont satisfaisantes telle que l'aptitude de ces matériaux à recevoir des dopants sans que cela ne perturbe leur stabilité thermique.
- Les propriétés optiques intéressantes ouvrent un champ d'application très large car ces verres peuvent avoir un faible indice de réfraction non linéaire et une faible dispersion [2].

3.5.2 L'introduction des chlorures aux systèmes phosphatés (ZnCl_2 , CuCl , ...)

De nombreux travaux ont été orientés vers l'addition des chlorures aux matrices phosphatés et ce afin d'améliorer la fenêtre de transmission des verres phosphatés [2]. L'addition d'ions chlorures aux systèmes vitreux engendre des températures de transition vitreuse plus basses et des indices de réfraction plus élevés en comparaison aux verres fluorés purs. Ce comportement est dû principalement aux faibles liaisons $M - Cl$ et à la forte polarisabilité des ions Cl^- .

4 VERRES DE TELLURES

Les verres inorganiques à base de métaux lourds sont très recherchés pour différentes applications, en tant que systèmes photoniques qui requièrent une réponse optique non linéaire rapide et une faible absorption. Parmi ces verres inorganiques on trouve ceux à base d'oxyde de tellure TeO_2 . En effet, ces verres possèdent des températures de transition vitreuse plus basses que celles connues pour la silice, ce qui permet d'étirer les fibres optiques à nettement plus basse température, de fortes valeurs des indices de réfraction linéaire qui favorisent le confinement de la lumière dans les guides. De plus, ils présentent une susceptibilité non linéaire d'ordre trois (χ^3), qui est parmi les plus élevées pour un verre d'oxyde. A ce titre, des valeurs expérimentales de χ^3 ont été tabulées par S.A Kim [24] et R. Adair [25]. Elles valent 0,28.10⁻¹³ et 14,1.10⁻¹³ esu pour SiO_2 et TeO_2 , respectivement. Dans le cas des verres de TeO_2 , l'ajout des modificateurs sous forme d'oxyde (alcalins, alcalino-terreux ou métaux de transition) est indispensable parce qu'il est très difficile de former un verre sous forme massive de TeO_2 pur par les méthodes de synthèse conventionnelles (trempe-coulée) [26].

4.1 Les différentes variétés de TeO_2

4.1.1 La variété $\alpha - \text{TeO}_2$

La structure de la paratellurite $\text{TeO}_{2-\alpha}$ a été résolue pour la première fois en 1949 par diffraction des rayons X, et c'est la seule variété thermodynamiquement stable. Thomas en 1988 [27] indique que cette phase cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace $P41212$ ($n^\circ 92$), D_{44} et les paramètres de maille sont : $a = b = 4,8082(3) \text{ \AA}$ et $c = 7,612(1) \text{ \AA}$. Sa structure est montrée dans la Figure 1.9 ci-dessous [26].

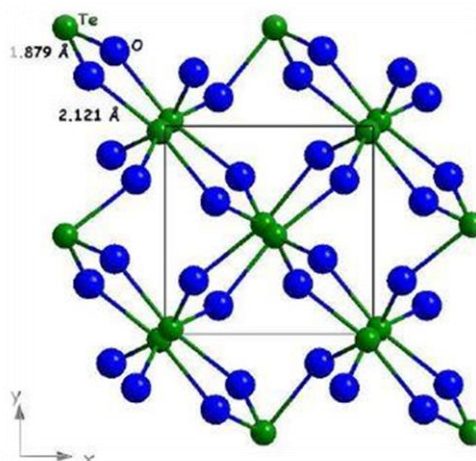


Figure 1.9 : Projection de la structure de la paratellurite $\alpha - \text{TeO}_2$ selon le plan xoy

4.1.2 La phase tellurite $\beta - \text{TeO}_2$

Cette forme naturelle métastable du dioxyde de tellure appelée la paratellurite, se cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pbca$ ($n^\circ 61$), $D_{2h} 15$, et les paramètres de maille sont : $a = 12,035(6) \text{ \AA}$, $b = 5,464(3) \text{ \AA}$ et $c = 5,607(3) \text{ \AA}$. En effet, cette structure peut également être décrite à partir du disphénoïde TeO_4 [26,28].

4.1.3 La phase tellurite $\gamma - \text{TeO}_2$

Une variété métastable, une étude structurale sur poudre a montré que cette phase cristallise dans un système orthorhombique selon le groupe d'espace $P212121$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 4,898(3) \text{ \AA}$, $b = 8,576(4) \text{ \AA}$ et $c = 4,351(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$. L'atome de tellure se trouve au centre d'une bipyramide trigonale très déformée, les deux liaisons équatoriales et les deux liaisons axiales sont très différentes (voir la Figure 1.10) [26,29].

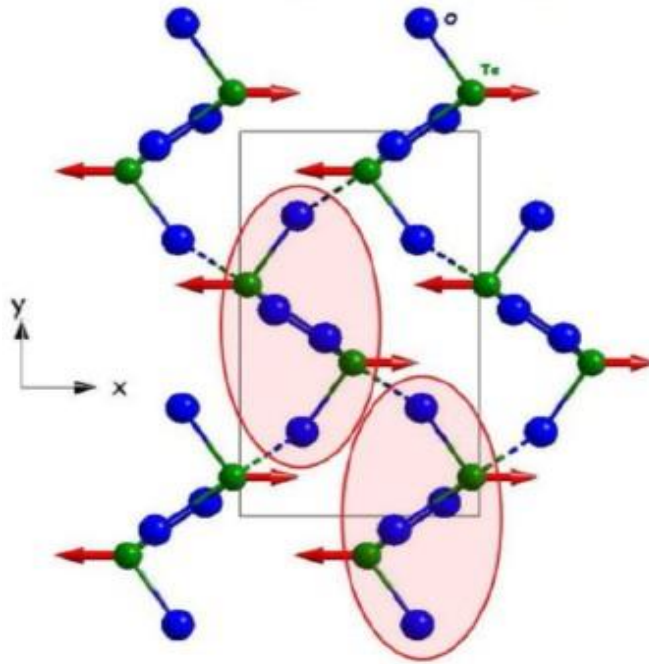


Figure 1.10 : Représentation tridimensionnelle de la phase $\gamma - \text{TeO}_2$.

CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons présenté des notions de base sur le verre et l'état vitreux ainsi des généralités sur les verres de phosphates et de tellures. Nous avons présenté aussi les différentes propriétés de ces matériaux. Le prochain chapitre sera consacré à la spectroscopie des terres rares dans les matrices vitreuses.

REFERENCES

- [1] P. Richet, l'âge du verre Gallimard Paris (2000).
- [2] M. Baazouzi, thèse de doctorat, université de Biskra Algérie (2014).
- [3] J. Zarzycki, Les Verres et l'Etat Vitreux (Ed : Masson), Paris, (1982).
- [4] J-J.Videau, Gilles Le Flem, Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux, 3^{ème} cycle Université de Bordeaux, 2009, pp.66.
- [5] C. Zerwick, A Short History of Glass, H. N. Abrams Inc, New York, (1990).
- [6] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass". J. Am. Chem. Soc. 54. 3841-3851, (1932).
- [7] T. Djouama, Thèse de doctorat, université de Biskra, Algérie (2007).
- [8] J. Barton et C. Guillement, le verre science et technologie, France, (2005).
- [9] H. Rawson, Vol 2, 1st ed. London: Academic Press, (1967).
- [10] J. R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Inter-science, New York, 1, (1958).
- [11] E. Lippma, M. Magi, A. Samosan and al, Structural Studies by Solid State High Resolution Si NMR", J. Amer. Chem. Soc 102(1980) p 4889.
- [12] H. LARGOT, Thèse de doctorat Université KASDI MERBAH, OUARGLA, (2020).
- [13] M.A. HASSAIRI, Thèse de doctorat-Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, (2015).
- [14] S. Chenu, U. Werner-Zwanziger, C. Calahoo, J.W. Zwanziger, Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 1795-1805.
- [15] J. H. Campbell and T.I Suratwala, Journal of Non Crystalline Solids, 263-264 (2000) 318-341.
- [16] D. Ehrt, W. Seeber, Journal of Non-Crystalline Solids, 129 (1991)19-30.
- [17] A. K Varshneya, Fundamentals Of Inorganic Glasses, Academic press, New York, 1(1994)112.
- [18] B. C. Tischendorf, T.M. Alam, R.T. Cygan, J.U. Otaigbe, The structure and properties of binary zinc phosphate glasses studied by molecular dynamics simulations", Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 2993–3001.
- [19] L. Montagne, G. Palavit, R. Delaval, Effect of ZnO On the properties of (100-x)NaPO₃-xZnO glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 223 (1998) 43–47.
- [20] A. El Hadrami, M. Mesnaoui, A. Maazaz, J. J. Videau, « Physical properties and chemical durability of zinc-lead-iron phosphate glasses », Phys. Chem. News 35 (2007) 138.
- [21] B. J. Allan, B.V. Hiremath (Eds.), Solid State Optical Materials, Vol. 28, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1992.
- [22] C. J. Quinn, P. D. Frayer, G. H. Beall, in: J.C. Salamone (Ed.), Polymeric Materials Encyclopedia, vol. 4, CRC, 1996.
- [23] R. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, Local structure of xAl₂O₃-(1-x)NaPO₃ glasses: An NMR and XPS Study, J. Am. Ceram. Soc., 73 [8] (1990) 2293.
- [24] S. H. Kim, T. Toko, S. Sakka, Journal of the American Ceramic Society 1993, 76, pp. 2486-2492.
- [25] R. Adair, L. L. Chase, S.A. Payne, J. of the Optical Society of America 1987, B 4 (6): pp. 875-881.
- [26] N. Ghribi, Thèse de doctorat, Université de Limoges –Sfax, (2015).
- [27] P. A. Thomas, J.of Phys C: Solid State Physics 1988. 21(25): pp. 4611-4627.
- [28] B., S.B.a.B., Crystal structure of tellurium dioxide. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1949. 116: p. 595-607.
- [29] J. Leciejewicz, The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction. Zeitschrift für Kristallographie, 1961. 116 : p. 345-353.

Chapitre 2

Spectroscopie des ions terres rares dans les Verres, Champ Cristallin, Théorie de Judd-Ofelt

Introduction	20
1 Spectroscopie des terres rares.....	20
1.1 Introduction sur les terres rares	20
1.2 Structure électronique:	20
1.3 Notation spectroscopique	22
1.4 Niveaux d'énergie des ions terres rares	22
1.4.1 Hamiltonien de l'ion libre.....	22
1.4.2 Action de champ cristallin :.....	24
1.4.3 Théorie de champ cristallin	26
2 Interaction ion terre rare-Lumière.....	28
2.1 Les règles de sélection	28
2.2 Absorption	29
2.3 Emission	29
2.3.1 Emission spontanée	29
2.3.2 Emission stimulée.....	30
2.4 Section efficace stimulée	31
2.4.1 La méthode de McCumber	31
2.4.2 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg.....	31
2.5 Désexcitation non radiative	31
3 Mécanisme de transfert d'énergie.....	32
3.1 Transfert d'énergie directe.....	32
3.2 Transfert d'énergie assistée par phonon	32
3.3 Phénomène de up-conversion	33
4 La théorie de Judd-Ofelt	34
4.1 Les hypothèses de Judd-Ofelt.....	34
4.2 Détermination des paramètres Ω_t :	35
4.2.1 Intensité des transitions dipolaires électrique et magnétique.....	35
4.2.2 Qualité de l'ajustement.....	36
4.2.3 Durée de vie des transitions.....	36
4.2.4 Rapport de branchement	37

Références..... 38

INTRODUCTION

La composition chimique de la matrice hôte des ions TR^{3+} , joue un rôle très important dans la détermination des propriétés optiques et spectroscopiques des ions terre rare. Dans ce chapitre, nous avons choisi de présenter les différentes caractéristiques spectroscopiques des ions trivalents de terre rare et particulièrement, l'Erbium Er^{3+} et l'euporium Eu^{3+} comme éléments de dopage des matrices vitreuses que nous avons synthétisées. On décrit brièvement la structure et les différentes configurations électroniques des terres rares, les processus d'interaction des rayonnements photoniques avec la matière. Les processus de transfert d'énergie ion-ion ou matrice-ion, ainsi que les théories de Champ cristallin et de Judd-Ofelt clôturent ce chapitre.

1 SPECTROSCOPIE DES TERRES RARES

1.1 Introduction sur les terres rares

Les terres rares appelés aussi Lanthanides, correspondent aux 15 éléments de la première période du bloc f, dont le numéro atomique est compris entre $Z=57$ (Lanthane) et $Z=71$ (Lutécium) tel que montré dans la Figure 2.1. Le vocable « terres rares » n'implique pas vraiment que ces éléments sont rares dans la nature. En effet, ce terme provient plutôt du fait que ces éléments sont en général retrouvés sous forme d'oxydes mixtes et sont par conséquent cachés dans des minéraux [1].

1H														
1Li	4Be													
^{19}K	^{20}Ca	^{21}Sc								^{22}Ti				
^{37}Rb	^{38}Sr	^{39}Y								^{40}Zr				
^{55}Cs	^{56}Ba	^{57}La								^{72}Hf				

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

Figure 2.1 : Tableau périodique qui désigne le classement des terres rares.

1.2 Structure électronique:

Les éléments de terres rares perdent facilement trois électrons pour devenir des ions trivalents. La configuration électronique de l'ion terre rare trivalent correspond à celle du xénon est : $[Xe]4f^n5d^06s^2$, avec $n=0$ à 14, en allant du lanthane (La^{3+}) au lutécium (Lu^{3+}), correspondant au remplissage progressif de la sous couche 4f du système périodique des éléments. Le Tableau 2.1

présente la configuration électronique des éléments terres rares ainsi leurs ions trivalents (TR^{3+}) avec leurs rayons ioniques. On peut remarquer que le rayon ionique des lanthanides, diminue au fur et à mesure qu'il y a une augmentation du nombre d'électrons. Ce phénomène est appelé « contraction des lanthanides » et s'explique par le fait que l'orbitale $4f$ est plus profonde que les orbitales $5s$ et $5p$. La sous-couche $4f$ interne est responsable des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares. Les transitions issues des niveaux d'énergie de cette configuration incomplète $4f$, engendrent des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Nous avons choisi l'ion d'Erbium (Er^{3+} , $Z = 68$), ainsi l'Europium (Eu^{3+} , $Z = 63$) comme dopants de nos matrices vitreuses, la configuration électronique de l'ion trivalent d' Er^{3+} est donnée par : $[Xe] 4f^{11}$ et celle de l' Eu^{3+} est : $[Xe] 4f^6$.

Numéro atomique	Elément	Configuration électronique	Configuration électronique Ln^{3+}	Rayon ionique $Ln^{3+}(A^\circ)$
57	Lanthane (La)	$[Xe] 6s^2 4d^1$	$[X_e] 4f^0$	1.061
58	Cérium (Ce)	$[Xe] 6s^2 4f^1 5d^1$	$[X_e] 4f^1$	1.034
59	Praséodyme (Pr)	$[Xe] 6s^2 4f^3$	$[X_e] 4f^2$	1.013
60	Néodyme (Nd)	$[Xe] 6s^2 4f^4$	$[X_e] 4f^3$	0.995
61	Prométhium (Pm)	$[Xe] 6s^2 4f^5$	$[X_e] 4f^4$	0.979
62	Samarium (Sm)	$[Xe] 6s^2 4f^6$	$[X_e] 4f^5$	0.964
63	Europium (Eu)	$[Xe] 6s^2 4f^7$	$[X_e] 4f^6$	0.950
64	Gadolinium (Ga)	$[Xe] 6s^2 4f^7 5d^1$	$[X_e] 4f^7$	0.938
65	Terbium (Tb)	$[Xe] 6s^2 4f^9$	$[X_e] 4f^8$	0.923
66	Dysprosium (Dy)	$[Xe] 6s^2 4f^{10}$	$[X_e] 4f^9$	0.908
67	Holmium (Ho)	$[Xe] 6s^2 4f^{11}$	$[X_e] 4f^{10}$	0.894
68	Erbium (Er)	$[Xe] 6s^2 4f^{12}$	$[X_e] 4f^{11}$	0.881
69	Thulium (Tm)	$[Xe] 6s^2 4f^{13}$	$[X_e] 4f^{12}$	0.869
70	Ytterbium (Yb)	$[Xe] 6s^2 4f^{14}$	$[X_e] 4f^{13}$	0.858
71	Lutécium (Lu)	$[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[X_e] 4f^{14}$	0.848

Tableau 2.1 : Configurations électroniques des lanthanides ainsi de leurs ions trivalents et les rayons ioniques de chacun d'eux

1.3 Notation spectroscopique

A chaque niveau énergétique, correspond un terme spectroscopique noté $^{2S+1}L_J$, où S représente le moment résultant des couplages entre spins ($\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$), L (correspondant au sous couches $S, P, D, F, G\dots$), représente le moment résultant des couplages entre orbitales ($\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$) et J le moment cinétique totale ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). Chaque couple (L, S) définit un terme spectroscopique qui correspond à un niveau d'énergie pour chaque configuration électronique. On trouve donc autant de valeurs de l'énergie qu'il y a de couples (L, S) [2].

1.4 Niveaux d'énergie des ions terres rares

1.4.1 Hamiltonien de l'ion libre

L'ion terre rare où lanthanide libre (Ln^{3+}) est soumis à plusieurs interactions, dont l'interaction électron-noyau, la répulsion coulombienne, le couplage spin-orbite. Les niveaux d'énergie de la configuration fondamentale $4f^n$ de l'ion Ln^{3+} peuvent être supposés comme indépendants du réseau cristallin, du fait que les interactions entre les électrons $4f$ et les ligands sont faibles. On peut donc introduire un hamiltonien, regroupant toutes les interactions entre les électrons $4f$ et son environnement. Le hamiltonien de l'ion TR^{3+} libre, de charge nucléaire Ze possédant N électrons sur la couche $4f$, s'écrit [3-4] :

$$H = H_{conf} + H_{ee} + H_{so} \quad (2.1)$$

Afin de comprendre comment sont obtenues les positions des niveaux d'énergie, nous devons analyser le rôle joué par les différents termes qui composent le hamiltonien H décrivant les niveaux d'énergie d'un ion de terre rare, qui se met sous la forme suivante :

$$H = - \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i \quad (2.2)$$

- $\sum_i (\dots)$: ce terme se rapporte à l'énergie cinétique des électrons et à l'interaction électron-noyau (énergie potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau).

- $\sum_{i,j,i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$: ce terme reflète les interactions coulombiennes entre les électrons. Sa valeur dépend de la distance entre les électrons i et j .
- $\sum_i \lambda_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$: Ce terme décrit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron i . Ce terme, que l'on note H_{SO} est connu sous le nom de couplage spin-orbite donnant naissance à la structure fine. Ces interactions lèvent la dégénérescence des niveaux électroniques $4f$ en terme spectroscopique noté $^{2S+1}L_J$ [1].

Une présentation schématique de ces trois perturbations est présentée sur la Figure 2.2. A titre d'exemple, la Figure 2.3 montre la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion libre Eu^{3+} [1].

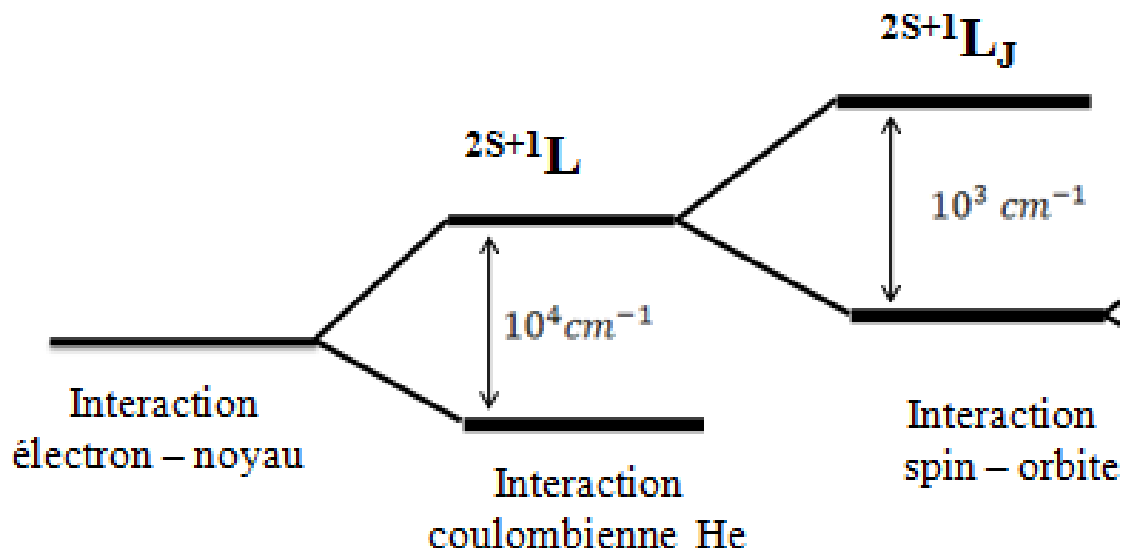


Figure 2.2 : Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux interactions électrostatiques et au couplage spin – orbite des ions Ln^{3+}

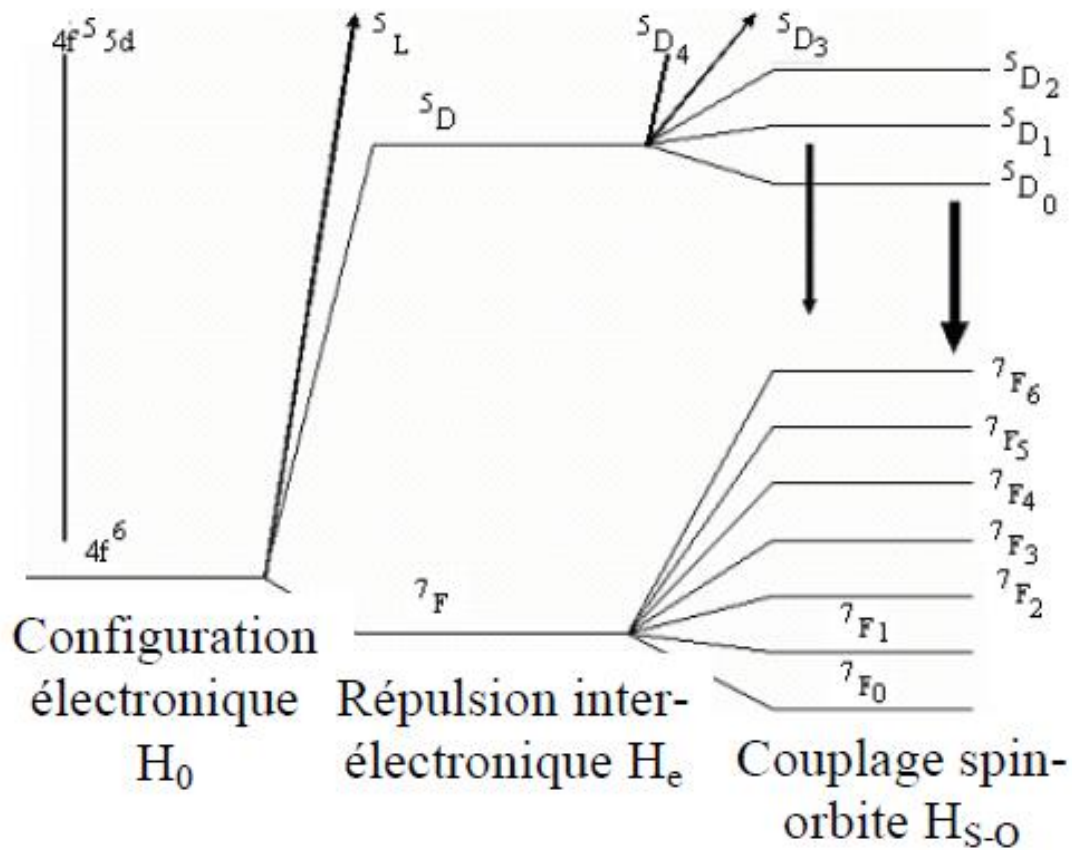


Figure 2.3 : Levée de dégénérescence due aux interactions électrostatiques et au couplage spin – orbite des niveaux d'énergie de l'ion libre Eu^{3+}

1.4.2 Action de champ cristallin :

L'incorporation d'un ion Ln^{3+} dans une matrice hôte cristalline ou verre, crée un champ électrostatique appelé champ cristallin, provoqué par les ions qui l'entourent. L'effet du champ cristallin, conduit les multiplets ${}^{2S+1}L_j$ à s'éclater en sous-niveaux Stark comme montre la Figure 2.4. La levée de dégénérescence dépend fortement de la symétrie du site occupé par l'ion Ln^{3+} . Elle est quasi-complète dans le cas des verres, en général (faible symétrie du site). En changeant le matériau, la position des niveaux Stark est modifiée et par conséquent l'énergie des transitions change aussi [5-6]. La Figure 2.5 présente le diagramme des levées de dégénérescence dues aux différentes interactions de l'ion Er^{3+} .

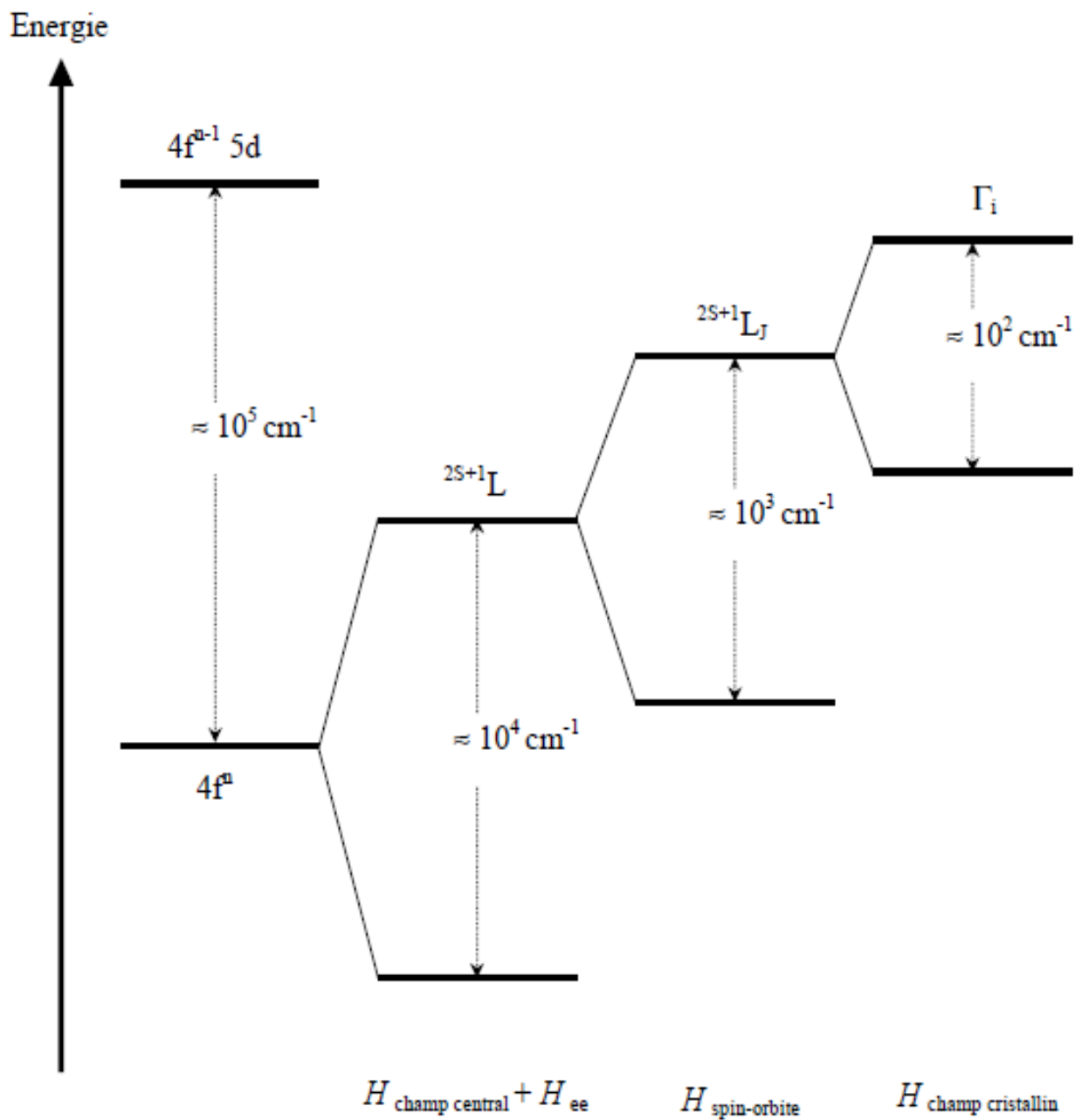


Figure 2.4 : Ordre de grandeur des hamiltoniens principaux et éclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions [5]

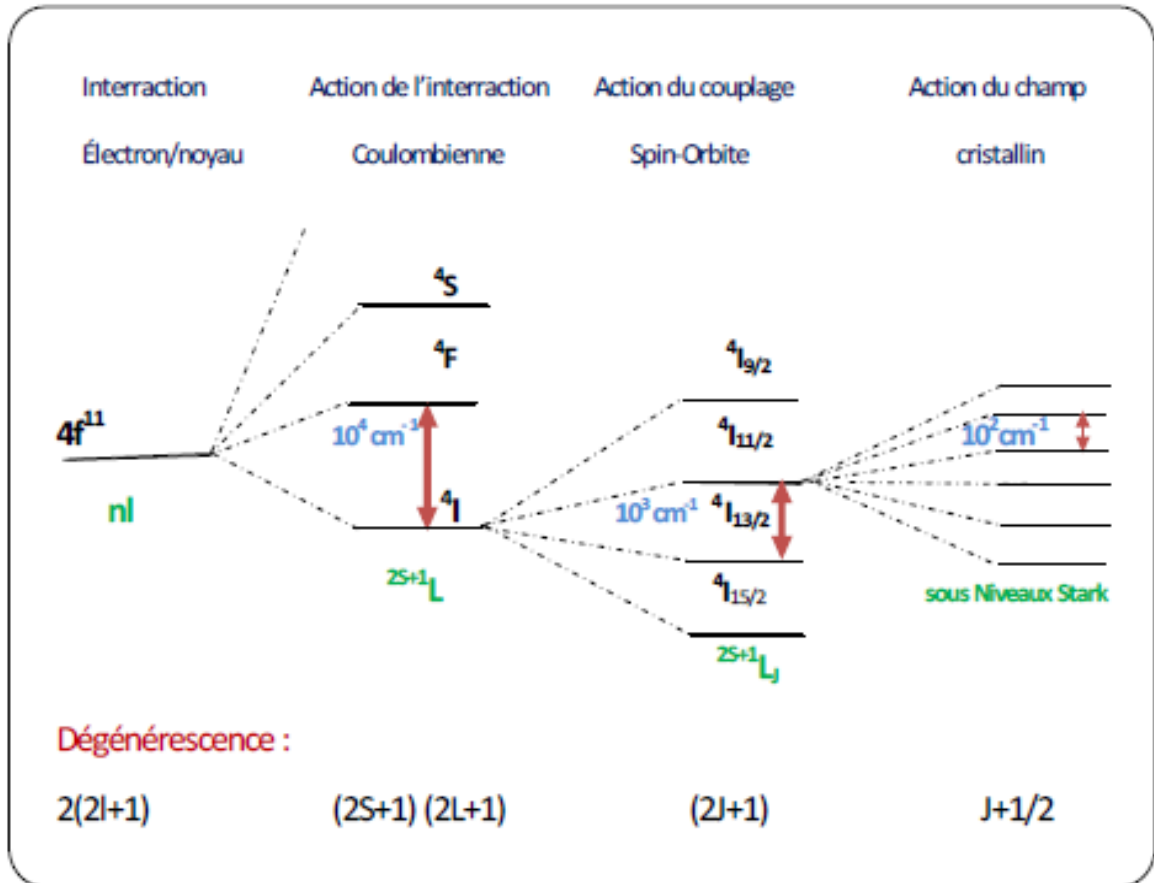


Figure 2.5 : Représentation schématique des levées de dégénérescence dues aux différentes interactions de l'ion Er^{3+}

1.4.3 Théorie de champ cristallin

L'effet du champ cristallin sur l'ion libre est par le hamiltonien H_{CC} qui vient s'ajouter à l'hamiltonien de l'ion libre H_{libre} . On peut ainsi écrire [5] :

$$H = H_{libre} + H_{CC} \quad (2.3)$$

Où $H_{CC} = \sum eV_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ représente l'hamiltonien d'interaction des ions ligands, $V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ est le potentiel électrostatique créé par les ions ligands au point occupé par le $i^{ème}$ électron et situé à la distance r_i . Chaque ion ligand j a une charge ponctuelle $Z_j e$ située à la distance R_j dans le réseau cristallin, le potentiel $V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ est donné par :

$$V_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_j \frac{Z_j e}{|R_j - r_i|} \quad (2.4)$$

Cette relation peut-être développée sur la base des harmoniques sphériques $Y_k(\theta_i, \varphi_i)$ et s'exprime en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel $C^{(k)}$ de composantes:

$$(C_q^k)_i = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} Y_k^q(\theta_i, \varphi_i) \quad (2.5)$$

H_{cc} s'écrit sous la forme [5] :

$$H_{cc} = \sum_k \sum_q B_q^k C_q^k \quad (2.6)$$

Les paramètres B_q^k sont appelés paramètres du champ cristallin. Morrison et Leavitt [7] ont décrit les paramètres B_q^k , à partir du modèle des charges ponctuelles (PCEM), par la relation :

$$B_q^k = A_q^k (1 - \sigma) \langle r^k \rangle \tau^{-k} \quad (2.7)$$

- $\langle r^k \rangle$, représentent les intégrales radiales électroniques, supposées indépendantes de la matrice hôte, dépendant uniquement de la nature de l'ion de terre rare.
- A_q^k sont des termes associés à la fois à la structure du cristal et la nature du site.
- σ_k et τ sont des grandeurs correctives indépendantes de l'ion de terre rare. Ils sont introduits par Morrison et tabulés dans son article [7].

Les paramètres B_q^k sont des paramètres semi-empiriques déterminés par ajustement des calculs sur les positions de sous-niveaux Stark mesurés expérimentalement (spectre d'émission et d'absorption). Dans notre cas, nous avons utilisé le programme REHOMETER, afin de déterminer les différents paramètres B_q^k , pour les systèmes vitreux tellurites et phosphatés dopés Er^{3+} , ainsi pour les verres de phosphates dopés Eu^{3+} .

Le nombre de paramètres B_q^k à considérer dépend de la symétrie du site occupé par l'ion dopant. 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 identifiés. La détermination des sous-niveaux Stark est facile lorsque l'ion dopant occupe un seul site de symétrie donnée, c'est-à-dire monosite. En revanche, lorsque l'ion actif occupe plusieurs sites de symétrie différente dans la matrice, la détermination des sous-niveaux Stark ainsi les paramètres B_q^k devient plus compliqués.

Les paramètres du champ cristallin autorisés par les symétries d'un groupe ponctuel sont regroupés dans le Tableau 2.2 [5] :

Groupe ponctuel	Système cristallin	Paramètres de champ cristallin
O_h, T_d, O, T_h, T	Cubique	$B_4^0, \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^4)$
$D_{6h}, D_{3h}, D_6, C_{3h}, C_{6v}$ C_{3h}, C_6	Hexagonal	$B_2^0, B_4^0, B_6^0, \text{Re}(B_6^6)$
D_3, D_{3d}, C_{3v}	Trigonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^3), B_6^0, \text{Re}(B_6^3), \text{Re}(B_6^6)$
C_3, C_6	Trigonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^3), B_6^0, B_6^3, B_6^6$
$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4$	Tétragonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^4)$
C_4, C_{4h}, S_4	Tétragonal	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, \text{Re}(B_4^2), \text{Re}(B_4^4), B_6^0, B_6^4$
D_2, D_{2h}, C_{2v}	Orthorhombique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, \text{Re}(B_4^2), \text{Re}(B_4^4),$ $B_6^0, \text{Re}(B_6^2), \text{Re}(B_6^4), \text{Re}(B_6^6)$
C_2, C_{2h}, C_{1h}	Monoclinique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, B_4^2, B_4^4, B_6^0, B_6^2, B_6^4, B_6^6$
C_1, C_i	Triclinique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^1), B_2^2, B_4^0, B_4^1, B_4^2, B_4^3, B_4^4,$ $B_6^0, B_6^1, B_6^2, B_6^3, B_6^4, B_6^5, B_6^6$

Tableau 2.2 : Groupe ponctuel et paramètres du champ cristallin des ions de terres rares dans les matrices cristallines

2 INTERACTION ION TERRE RARE-LUMIERE

2.1 Les règles de sélection

Dans la couche $4f^n$, les transitions radiatives entre niveaux d'énergie sont soumises à des règles de sélection imposées par la symétrie dans laquelle se trouve l'ion terre rare [2]. Ces règles se décomposent en deux sortes, les transitions permises à l'approximation dipolaire électrique (DE), et les transitions permises dipolaires magnétiques (DM) [6]. L'existence de ces transitions est conditionnée par des règles de Laporte. Lorsque l'ion terre rare est introduit dans une matrice vitreuse, il est soumis à un champ cristallin grâce à un mélange entre les états de configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d^1$ qui permet l'observation des transitions DE. Dans ce cas précis, les règles de sélection deviennent permises et sont appelées transitions dipolaires forcées et sont les suivantes :

$$\Delta l = \mp 1, \Delta S = 0, |\Delta J| < 2l, \Delta L < 2l$$

Les transitions DM sont permises entre les configurations de mêmes parités dans les transitions intra-configurationnelles, à condition de respecter les règles suivantes :

$$\Delta l = 0, \Delta L = 0, \mp 1, \Delta S = 0, \Delta J = 0, \mp 1$$

Nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes des interactions des ions de terres rares avec le rayonnement électromagnétique.

2.2 Absorption

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique d'énergie $E = h\nu$ traverse un matériau dans lequel sont incorporés des ions terres rares, un ion peut absorber un photon et faire passer des électrons de l'état fondamental E_1 à l'état excité E_2 comme montre la Figure 2.6. Il s'en suit un changement de population des niveaux d'énergie, respectivement N_1 et N_2 . L'énergie du photon doit correspondre exactement à l'écart énergétique entre les deux niveaux $\Delta E = E_2 - E_1$.

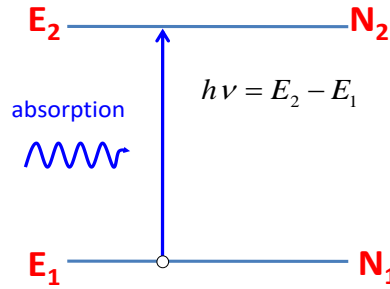


Figure 2.6 : Description des processus d'Absorption.

La variation des populations entre les deux niveaux peut être décrite suivant la relation :

$$\frac{dN_1}{dt} = -\beta_{12}\rho(\nu)N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (2.8)$$

Où β_{12} est le coefficient d'Einstein d'absorption et $\rho(\nu)$ désigne la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident.

La section efficace d'absorption est définie comme le rapport entre le coefficient d'absorption $\alpha = -\ln\left(\frac{T}{I}\right)$ (où T est le coefficient de transmission et l est l'épaisseur du milieu) et la concentration en dopant N_0 (nombre d'ions/cm³) [8].

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{N_0} \quad (2.9)$$

2.3 Emission

On distingue deux types de désexcitation radiative, l'émission spontanée et l'émission stimulée.

2.3.1 Emission spontanée

L'atome est dans son état excité instable, par rapport à l'état fondamental, après un temps très court appelé durée de vie du niveau E_2 , il revient au niveau stable E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu$ égale à la perte d'énergie de l'atome.

La variation des populations des niveaux d'énergie E_1 et E_2 , peut s'écrire :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad (2.10)$$

A_{12} est le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps. Ce paramètre représente en fait l'inverse de la durée de vie radiative τ_{rad} du niveau d'énergie E_2 .

La durée de vie radiative peut être obtenue à partir de la somme des probabilités de toutes les transitions possibles à partir du niveau E_2 . Elle s'écrit, suivant le rapport de branchement comme suit:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{2j}} \quad (2.11)$$

2.3.2 Emission stimulée

Albert Einstein proposa le principe de l'émission stimulée, en 1917. Cette dernière est introduite lors de l'interaction entre le centre actif (atome, ion, molécule) qui se trouve dans l'état excité d'énergie E_2 et le photon incident d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$. Le centre actif revient à l'état fondamental E_1 . Le photon incident n'est pas absorbé mais le centre actif se désexcite vers le niveau E_1 en émettant non pas uniquement un photon mais deux photons simultanément ; le premier photon correspond au photon incident et le second correspond à la transition radiative par émission stimulée comme le montre la Figure 2.7. Ce qui est remarquable que le photon incident et le photon émis ont la même fréquence, le même état de polarisation et la même direction de propagation. Le processus de l'émission stimulée prévu par Einstein est à l'origine de la découverte des lasers en 1960.

Par analogie avec l'absorption, nous pouvons modéliser ce phénomène de manière purement statistique en introduisant une probabilité d'émission, à l'aide du coefficient d'Einstein de l'émission stimulée :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\beta_{21}\rho(\nu)N_2 = -\frac{dN_1}{dt} \quad (2.12)$$

L'expression précédente peut s'exprimer en termes de section efficace d'émission stimulée σ_e sous la forme suivante :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\sigma_e \frac{I_0}{h\nu} N_2 \quad (2.13)$$

où, I_0 désigne l'intensité de photons incidents, elle est exprimée en W/cm^2 .

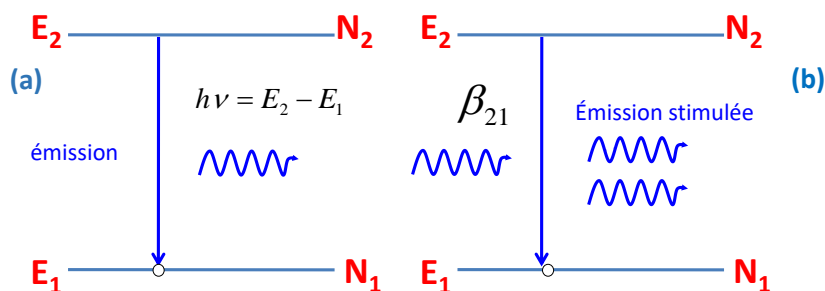


Figure 2. 7 : (a) Émission spontanée, (b) Émission stimulée

2.4 Section efficace stimulée

Les relations qui existent entre les coefficients d'Einstein, ont permis le calcul de la section efficace d'émission à l'aide de deux méthodes [10] :

- La méthode de **McCumber**.
- La méthode de **Füchtbauer-Landenburg**.

2.4.1 La méthode de McCumber

La méthode de McCumber, également appelée méthode de réciprocité (RC), est très utilisée pour le calcul de la section efficace d'émission stimulée σ_e à partir de la section efficace d'absorption σ_a . Ces deux grandeurs sont reliées par la relation ci-dessous [5] :

$$\sigma_{eRC} = \sigma_a \frac{Z_1}{Z_2} \exp\left(\frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_{ZL}} - \frac{1}{\lambda}\right)\right) \quad (2.14)$$

où k est la constante de Boltzmann ($0.6955 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$), T la température (en K), λ_{ZL} est la longueur d'onde qui sépare le premier sous-niveau Stark de l'état fondamental et le premier sous-niveau Stark de l'état excité (en cm). Z_1 et Z_2 désignent respectivement les fonctions de partition de l'état fondamental et de l'état excité et sont calculées comme suit :

$$Z_1 = \sum_n g_n \exp\left[\frac{-(E_n - E_2)}{kT}\right] ; Z_2 = \sum_m g_m \exp\left[\frac{-(E_m - E_1)}{kT}\right] \quad (2.15)$$

n et m représentent le nombre de sous-niveaux Stark de chaque multiplet inférieur et supérieur, g_n et g_m sont les dégénérescences du sous-niveau Stark.

2.4.2 Méthode de Füchtbauer-Ladenburg

La section efficace d'émission stimulée par la méthode de Füchtbauer-Ladenburg σ_{eFL} se déduit du rapport de branchement β de la transition considérée et de la durée de vie radiative τ_{rad} du niveau émetteur [5] :

$$\sigma_{eFL} = \frac{\beta}{8\pi c n^2 \tau_{rad}} \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (2.16)$$

où n est l'indice de réfraction de l'échantillon. La forme de la raie se déduit du spectre de la fluorescence de la transition considérée correspondant au domaine de longueur d'onde entre λ_1 et λ_2 . Il faut déterminer le rapport de branchement β par la théorie de Judd-Ofelt.

2.5 Désexcitation non radiative

Lorsque l'atome retrouve son niveau d'énergie fondamentale en dissipant l'énergie vers le réseau, par création de phonons, c'est le phénomène de relaxation multi-phonons. La transition est dite non radiative car son origine correspond à la vibration du réseau vitreux [2]. Contrairement aux

transitions radiatives, les transitions non radiatives dépend de la nature de la matrice hôte des ions de terres rares.

3 MECANISME DE TRANSFERT D'ENERGIE

Lorsque la concentration des ions terres rares dans une matrice est élevée, elle provoque une diminution de la distance entre les ions. Sous l'influence des forces électrostatiques, ils peuvent donner naissance à des phénomènes de transfert d'énergie entre un ion donneur (D) et un ion accepteur (A) [9-10]. Il existe plusieurs mécanismes de transfert d'énergie qui peuvent dépendre à la fois de la nature des ions de terres rares ainsi que de la nature de la matrice hôte.

3.1 Transfert d'énergie directe

Lorsque deux ions voisins de terres rares se situent dans une matrice et présentant deux niveaux énergétiques identiques, l'ion donneur (D) initialement excité, va se relaxer vers un niveau inférieur en émettant un photon. Ce photon est absorbé par un ion voisin dit accepteur (A) qui passe du niveau fondamental à un niveau excité comme le montre la Figure 2.8 [11].

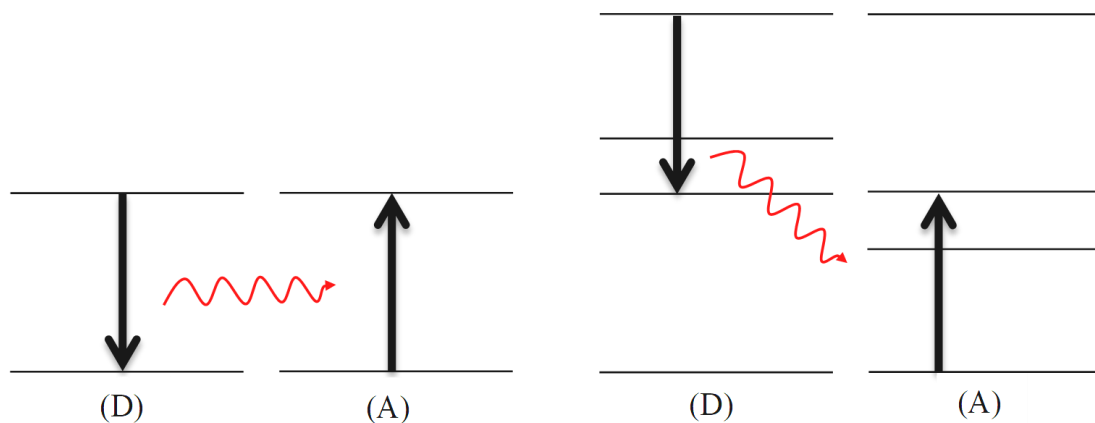


Figure 2.8 : Transfert d'énergie résonnant.

3.2 Transfert d'énergie assistée par phonon

Le transfert d'énergie assisté de phonon est observé lorsque l'écart énergétique entre les niveaux de l'atome donneur et les niveaux de l'atome accepteur, est différent. A ce stade, le transfert d'énergie ne fait pas intervenir les mêmes états énergétiques pour les deux ions. L'énergie de la transition $D^* \rightarrow D$ de l'atome donneur, est supérieure ou inférieure à celle de la transition $A \rightarrow A^*$ de l'atome accepteur. Pour que la conservation de l'énergie soit totale il faut qu'il y ait, soit émission (voir Figure 2.9), soit absorption (voir Figure 2.10) de phonon [10].

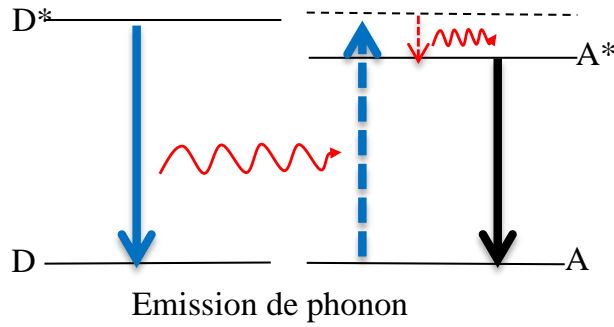


Figure 2.9 : Transfert d'énergie par émission de phonon[11]

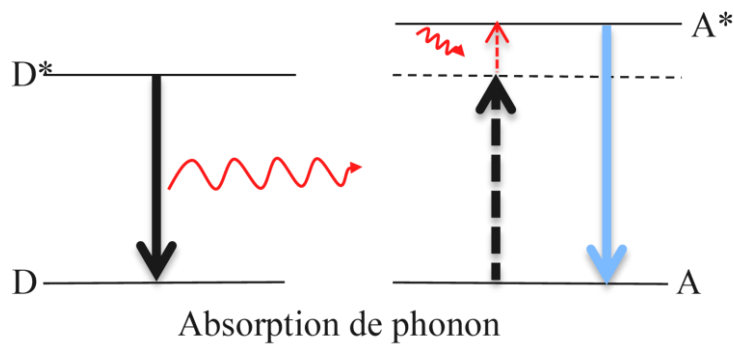


Figure 2.10 : Transfert d'énergie par absorption de phonon[11]

3.3 Phénomène de up-conversion

Le processus d'up-conversion peut se réaliser de deux façons différentes. La première correspond à l'absorption de deux photons qui proviennent directement du faisceau d'excitation, c'est l'absorption simultanée de 2 photons (voir Figure 2.11). La seconde façon est celle qui correspond à l'échange radiatif ou non radiatif entre un ion donneur et un ion accepteur donc une relaxation croisée entre les deux ions excités (voir Figure 2.12)[12-13].

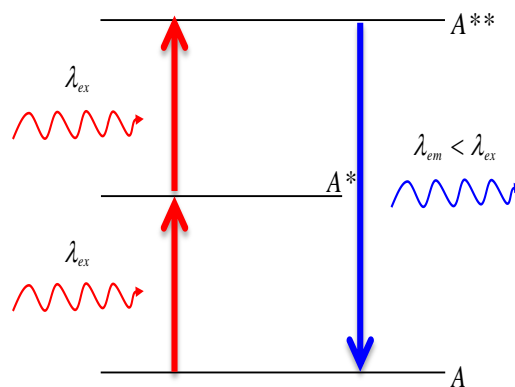


Figure 2.11 : Processus d'up conversion par absorption à deux photons.

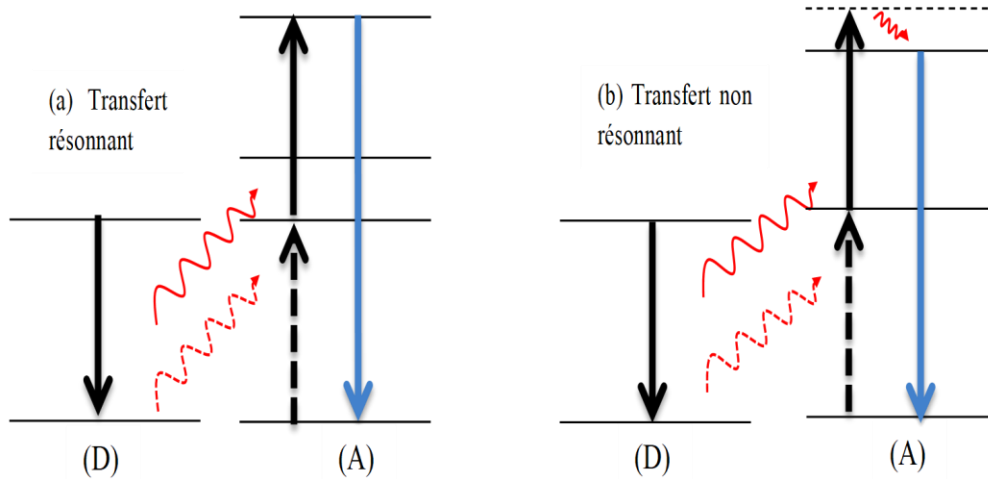


Figure 2.12 : Processus d'up conversion par transfert d'énergie entre deux ions [11]

4 LA THEORIE DE JUDD-OFELT

Le modèle de Judd-Ofelt [14 – 15] a été développé pour calculer les probabilités des transitions radiatives entre les niveaux d'énergie $4f$ des ions terres rares trivalents excités au sein d'un matériau. Pour un ion donné dans une matrice donnée, les trois paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , caractérisant un couple matrice-ion dopant, sont calculés à partir du spectre d'absorption. Ces paramètres traduisent l'interaction de l'ion terre rare avec le champ des ligands. Ils sont relatifs à la structure locale autour de la terre rare et/ou à la covalence de la liaison terre rare-ligand. La terre rare est donc utilisée comme sonde locale.

La théorie de Judd-Ofelt a donc pour objectif, le calcul de la probabilité d'émission dipolaire électrique $A_{J,J'}$ entre deux états J' et J de la configuration $4f^n$. Elle permet aussi de déterminer la durée de vie radiative $\tau_{J'rad}$ de l'état J' et d'en déduire la probabilité qu'à un électron de se désexciter radiativement, selon cette transition particulière, par rapport à l'ensemble de toutes les transitions possibles à partir de J' en calculant le rapport de branchement $\beta_{J,J'}$ [14 – 15].

4.1 Les hypothèses de Judd-Ofelt

La population de chaque niveau électronique est supposée répartie équitablement sur toutes les composantes Stark. Si les écarts entre les niveaux Stark sont grands, les erreurs relatives peuvent s'avérer importantes. Les auteurs de cette théorie ont fait les deux approximations suivantes [10] :

- une différence d'énergie entre les états $|J'\rangle$ et $|J\rangle$ faible devant la différence moyenne d'énergie entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$.
- les états de la configuration $4f^{n-1}5d$ mélangés aux états de la même configuration $4f^n$ dégénérés.

4.2 Détermination des paramètres Ω_t :

4.2.1 Intensité des transitions dipolaires électrique et magnétique

Pour trouver les valeurs de Ω_t , il faut tout d'abord, déterminer les intensités des transitions dipolaires électriques à partir des spectres d'absorption expérimentaux à température ambiante pour un ensemble de transitions du système (ion +matrice). Le niveau fondamental de l'ion Er^{3+} est le niveau $^4\text{I}_{15/2}$, les transitions d'absorption à partir de cet état observées dans le domaine UV-Visible et IR, sont: $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{H}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{G}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{K}_{15/2}$.

La force de transition S_{ed} pour chaque transition à une longueur d'onde donnée est exprimée en termes de section efficace d'absorption intégrée, à partir des spectres d'absorption suivant la relation :

$$S_{JJ'}^{mes} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right] \frac{1}{\lambda} (2J + 1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (2.17)$$

où n est l'indice de réfraction, h désigne la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière dans le vide, e représente la charge de l'électron et J est le moment orbital du niveau fondamental.

L'intégrale de la section efficace d'absorption $\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$ en cm^2 est calculée sur le domaine de

longueur d'onde de la transition $J \rightarrow J'$. En soustrayant à $S_{JJ'}^{mes}$ la contribution de la force dipolaire magnétique $S_{JJ'}^{DM}$ qui peut ne pas être négligeable dans certains cas, nous obtenons la force de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DEmes}$. Elle est exprimée en cm^2 car les éléments de matrice réduits étant des grandeurs sans dimensions [5].

La partie dipolaire magnétique de la transition $S_{JJ'}^{DM}$ est calculée à partir de la relation :

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{h^2}{4\pi mc} \right) |\langle J || L + 2S || J' \rangle|^2 \quad (2.18)$$

Avec $|\langle J || L + 2S || J' \rangle|$ élément de matrice réduit de l'opérateur $L + 2S$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et de la transition $J \rightarrow J'$ considérée. L'intensité des transitions dipolaires magnétiques des ions ne dépend donc pas de la matrice hôte.

La force de transition dipolaire électrique $S_{JJ'}^{DEmes}$ en cm^2 est donnée par :

$$S_{JJ'}^{DEmes} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right] \frac{1}{\lambda} \left[(2J + 1) \sigma_{mes} - n S_{JJ'}^{DM} \right] \quad (2.19)$$

La résolution d'un système de n équations à 3 inconnues, par une approximation aux moindres carrés, permet d'accéder aux paramètres Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 et sont comparés aux valeurs mesurées, à partir du spectre d'absorption et des valeurs calculées de l'intensité des transitions dipolaires.

$$S_{mes}^{DE}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle J \| U^{(t)} \| J' \rangle^2 \quad (2.20)$$

avec $|J \rangle$ et $|J' \rangle$ sont respectivement les états initial et final de moment angulaire total J et J' .

$\langle \| U^{(t)} \| \rangle$ sont les carrés des éléments de matrice réduite de l'opérateur $U^{(t)}$ de rang t calculés par Carnall[16]. Ils ne dépendent que des éléments de terres rares. Pour l'ion Er^{3+} , les carrés des éléments de matrice réduits $(U^{(t)})_{JJ'}^2$ et $((L+2S)_{JJ'})^2$ ont été calculés par Jean Margerie à partir des états propres en couplage intermédiaire donnés par Weber pour LaF3 [17]. Les éléments de matrice pour ${}^4G_{11/2}$ sont tirés de [18].

Lors d'un mélange de transitions, l'élément de matrice réduit correspondant est la somme des éléments de matrice de toutes les transitions participant au mélange. Chaque transition d'absorption ou d'émission observée donne lieu à l'équation :

$$[S] = [U] \cdot [\Omega] \Rightarrow [\Omega] = ([U]^t \cdot [U])^{-1} \cdot [U]^t \cdot [S] \quad (2.21)$$

Ces paramètres s'expriment en cm^2 .

4.2.2 Qualité de l'ajustement

La qualité de l'ajustement, caractérisée par la valeur de l'écart quadratique moyen (RMS), entre les valeurs expérimentales et théoriques des intensités de transition dipolaire électrique est déterminée par l'équation suivante :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^q \frac{((S_{JJ'}^{DEcal})_i - (S_{JJ'}^{DEmes})_i)^2}{q-p}} \quad (2.22)$$

q est le nombre de transitions considérées expérimentalement, $p=3$ est le nombre de paramètres.

4.2.3 Durée de vie des transitions

La durée de vie est déterminée par la relation :

$$\tau_{rad}(J' \rightarrow J) = \frac{1}{A_{J'}} = \frac{1}{\sum_{J'} [A_{DE}(J' \rightarrow J) + A_{MD}(J' \rightarrow J)]} \quad (2.23)$$

où $A_{JJ'}^{DE}$ est la probabilité d'émission radiative dipolaire électrique définie par :

$$A_{JJ'}^{DE} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{JJ'}^{DE} \quad (2.24)$$

et $A_{JJ'}^{DM}$ la probabilité d'émission dipolaire magnétique définie par :

$$A_{JJ'}^{DM} = \frac{16\pi^3 e^2}{3h(2J+1)\epsilon_0 \bar{\lambda}^3} n^3 S_{JJ'}^{DM} \quad (2.25)$$

4.2.4 Rapport de branchement

Le calcul de branchement entre deux états $|J'\rangle$ et $|J\rangle$ se détermine de la manière suivante :

$$\beta_{J,J'} = \frac{A_{J'J}}{A_J} = \frac{A_{DM}(J' \rightarrow J) + A_{DE}(J' \rightarrow J)}{\sum [A_{DM}(J' \rightarrow J) + A_{DE}(J' \rightarrow J)]} \quad (2.26)$$

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes propriétés spectroscopiques des ions terres rares libres, puis incorporés dans une matrice. Nous avons abordé les niveaux d'énergie de l'ion libre en général, de l' Er^{3+} et de l' Eu^{3+} , et la dégénérescence de ces niveaux lorsqu'on incorpore les ions de TR^{3+} dans une matrice hôte cristalline ou vitreuse. La théorie du champ cristallin a été ensuite présentée. Nous avons également rappelé le processus d'interaction du rayonnement photonique avec les ions TR^{3+} et les processus de transfert d'énergie ion-ion ou matrice-ion. Enfin, nous avons passé en revue la théorie de Judd-Ofelt et les différents paramètres spectroscopiques des ions terres-rares.

REFERENCES

- [1] B. G. Wybourn, Spectroscopic properties of rare earths, Series in materials science, Interscience Publication, New York, 1965.
- [2] W. J. Miniscalco and M. J. Digonnet, Rare Earth doped fiber lasers and amplifiers, Editor Marcel Dekker, New York USA, 1993.
- [3] Y. Jestin, Thèse Doctorat, Université du Maine, (2002).
- [4] P. MOREAU, thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie Paris centre.
- [5] S. Khiari, Thèse de doctorat, Université de Annaba (2006).
- [6] M.El Jouad, Thèse de doctorat Université d'Angers, Angers, France (2010).
- [7] C.A. Morrison and R.P. Leavitt, Crystal Field Analysis of triply ionized rare earth ions in lanthanum trifluoride. Journal of chemical physics, 71 (6) (1979) 2366.
- [8] C. Brecher, L. Risberg, et M. J. Weber et al, Phys. Rev. B 18, 10(1978).
- [9] M-F. Joubert, Opt. Mater. 11 (1999) 181.
- [10] M. Bouchouicha Hamed, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [11] S. Amrouch, les verres oxy-fluoro-phosphates de zinc dopés au néodyme, Editions Universitaires Européennes (2017).
- [12] A. D. Stoita, Piégeage radiatif dans des matériaux dopés erbium, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, France (2006).
- [13] L. Petit, Thèse de doctorat université université de Bordeaux 1 (2002).
- [14] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ion, Phys.Rev.127 (1962)750-761.
- [15] G.S.Ofelt. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions.J.Chem.Phys.37 (1962)511-520.
- [16] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, J. Chem. Phys., 90 (1989) 3443–3457.
- [17] M. J. Weber, Phys. Rev, 157(1967)262.
- [18] A. A. Kaminski, Laser Crystals: Their Physics and Properties (Springer Verlag, Berlin), (1990).

Chapitre 3

Synthèse des verres & techniques de caractérisation

1	INTRODUCTION.....	41
2	SYNTHESE DES VERRES	42
2.1	Produits de départ	42
2.2	Choix du creuset	42
2.3	Méthode et procédures de synthèse	42
3	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	43
3.1	Analyses quantitatives et qualitatives de la composition chimique des verres par le MEB WDS/EDS	43
3.1.1	Dispositif expérimental :	43
3.1.2	Caractéristiques	44
3.2	Caractérisation thermique par la technique d'analyse enthalpie différentielle	45
3.2.1	Dispositif expérimental	45
3.2.2	Critères de stabilité thermique d'un verre	46
3.3	Caractérisation structurale par la Diffraction des rayons X	46
3.3.1	Dispositif expérimental	46
3.4	Mesure de densité	47
3.4.1	Principe et méthode	47
4	CARACTERISATION DES PROPRIETES OPTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES	47
4.1	Spectroscopie d'absorption UV-Visible-NIR	48
4.1.2	Dispositif expérimental	48
4.2	Spectroscopie d'émission visible et NIR.....	49
4.2.1	Dispositif expérimental	49
5	CONCLUSION.....	49

1 Introduction

Dans ce chapitre nous abordons tout d'abord la description de la méthode d'élaboration et de synthèse disponible au département de physique de l'Université de Boumerdès que nous avons utilisée pour l'élaboration des différents échantillons. Il s'agit (en % mol) de :

- [40%NaPO₃-40%KH₂PO₄-10%ZnCl₂-10%Al₂O₃]dopés 1% et 2% Er₂O₃
- 65%TeO₂-20%ZnO-10%BaO-4%La₂O₃-1%Er₂O₃
- [70%NaPO₃-20%ZnO-10%(ZnF₂ / ZnCl₂)] dopés 0.5%Eu₂O₃

Ensuite, nous passons en revue les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour l'étude des propriétés physico-chimiques, optiques et spectroscopiques de ces matériaux. Nous tenons à souligner que l'analyse quantitative et qualitative de la composition chimique des verres par la technique WDS/EDS, l'analyse thermique par la DSC, la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X sont réalisées sur la plateforme de caractérisation des matériaux de l'institut polytechnique de Grenoble (CMTC). Par ailleurs, les mesures de spectres d'absorption et d'émission sont effectuées à l'institut lumière matière (ILM) de Lyon.

Produit de départ	Masse molaire (g)	Température de fusion (°C)	Pureté %
Er ₂ O ₃	382,52	2344	99.9
Eu ₂ O ₃	351.93	2350	99.9
La ₂ O ₃	325,81	2315	99.9
ZnO	81,39	1975	99-100
ZnF ₂	103.39	1200	99
BaCO ₃	197,34	811	99
TeO ₂	159,60	733	>97
NaPO ₃	101.961	628	66-70%P ₂ O ₅
KH ₂ PO ₄	136.085	253	98-100.5
ZnCl ₂	136.29	290	98
Al ₂ O ₃	101.96	2072	99

Tableau 3.1 : Propriétés physicochimiques des produits de départ pour la synthèse des verres

2 Synthèse des verres

2.1 Produits de départ

Les produits chimiques de départ utilisés pour la synthèse de nos verres sont pour l'essentiel, des produits commerciaux en poudre dont les puretés sont indiquées dans le Tableau 3.1. Le tableau rassemble aussi certaines propriétés physico-chimiques à savoir, les masses molaires et les températures de fusion, qui permettent d'évaluer au préalable, la température de fusion du mélange lors de la synthèse des différents échantillons vitreux.

2.2 Choix du creuset

Pour la synthèse de l'ensemble des verres, nous avons utilisé un creuset en platine propre de toute impureté. Pour ce faire, le creuset est nettoyé avec une solution de KHSO_4 avant chaque utilisation. En effet, le choix du creuset dépend aussi bien de la composition du verre à savoir la température et le temps de fusion du mélange, mais également de la réactivité des produits de départ avec le creuset lui-même [1].

2.3 Méthode et procédures de synthèse

La Figure 3.1 montre le schéma des différentes étapes que nous avons suivies pour la synthèse et l'élaboration de nos échantillons. La synthèse des verres de base a été effectuée par la méthode classique de fusion des produits de départ à l'air libre.

Pour commencer, les produits de départ sont pesés dans les proportions souhaitées et broyés intimement dans un mortier en agate. Par la suite, le mélange de 4g est introduit dans un creuset en platine. Ce dernier est chauffé à une température comprise entre 950°C et 1050°C selon la composition, dans un four à moufle, pendant 30 minutes (le temps nécessaire pour que le bain soit fondu). Le produit fondu est dans une troisième étape, coulé dans une plaque en acier préchauffée à une température T_{recuit} , proche de la température de transition vitreuse T_g ($T_{\text{recuit}} \cong T_g - 40^\circ\text{C}$, dépend de la composition chimique du verre) suivie immédiatement d'un recuit d'environ 2 h à cette même température. Cette phase de recuit, permet d'évacuer les contraintes mécaniques infligées aux matériaux lors de la trempe. Le verre est ensuite refroidi lentement pour atteindre la température ambiante après environ 24 heures [1].

Enfin, le verre est taillé et poli manuellement à l'aide d'une polisseuse. Nous tenons à noter que les caractérisations optiques et spectroscopiques nécessitent des échantillons très bien polis. Les verres obtenus ont des épaisseurs autour de quelques millimètres (3 à 4 mm).



Figure 3.1 : Schéma descriptif des étapes de synthèse des verres

3 Techniques de caractérisation

3.1 Analyses quantitatives et qualitatives de la composition chimique des verres par le MEB WDS/EDS

3.1.1 Dispositif expérimental :

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation en surface des échantillons massifs. Ses principales propriétés sont [2] :

- L'analyse chimique de l'échantillon (qualitative) en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS).
- Analyse élémentaire et chimique (quantitatives) d'un échantillon par la spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde. Cette technique permet de déterminer la teneur des éléments chimiques présents dans un volume de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$ [2].

L'appareil que nous avons utilisé est une microsonde électronique qui se compose essentiellement d'un microscope électronique à balayage équipé de spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) et muni d'une régulation de courant, appartenant à la plateforme de caractérisation des Matériaux de l'Institut Polytechnique de Grenoble (CMTC). Cet appareillage est dédié à la microanalyse X de matériaux solides. L'automatisation de la microsonde électronique CAMECA SX100 ainsi que l'analyse utilisent le logiciel Cameca Peaksight [2].

3.1.2 Caractéristiques

- Eléments analysés :
 - Du Béryllium à l'Uranium
 - Haute sensibilité à la détection des éléments légers (Be, B, C, N, O, F)
- Limite de détection : quelques dizaines de ppm pour les éléments autres que les éléments légers
- Justesse relative de la mesure : 1 à 3%
- Tension d'accélération des électrons : de 5 à 30kV
- Courant de sonde régulé jusqu'à env. $1\mu\text{A}$
- Résolution spectrale (raie Mn Ka) : 17eV (LiF) [2]

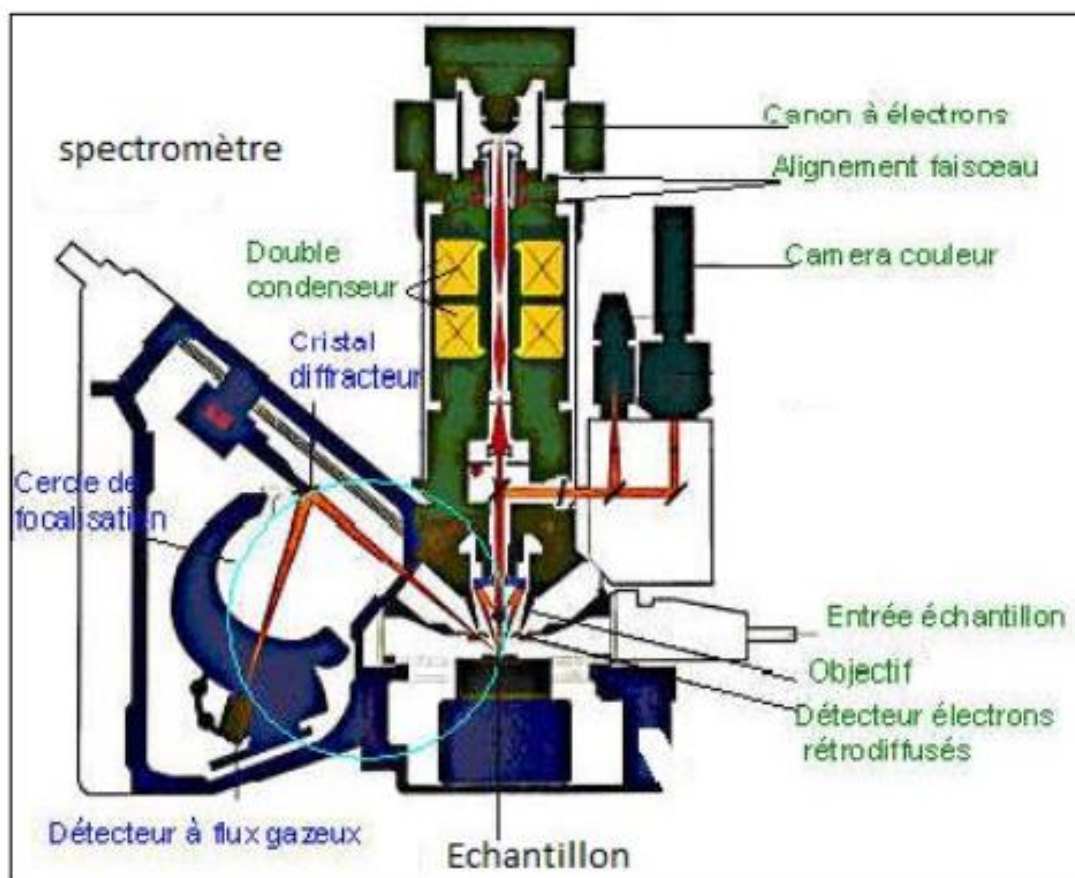


Figure 3.2 Dispositif microsonde électronique EPMA–WDS.

3.2 Caractérisation thermique par la technique d'analyse enthalpie différentielle

3.2.1 Dispositif expérimental

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) d'un verre nous permet de déterminer les températures caractéristiques du matériau. La Figure 3.3 présente une courbe DSC typique d'un verre où T_g est la température de transition vitreuse (changement d'état décrit par la variation de la capacité calorifique C_V), T_c désigne la température de cristallisation, T_x est la température du début de cristallisation décrite par un pic exothermique, et T_f représente la température de fusion décrite par un pic endothermique [3].

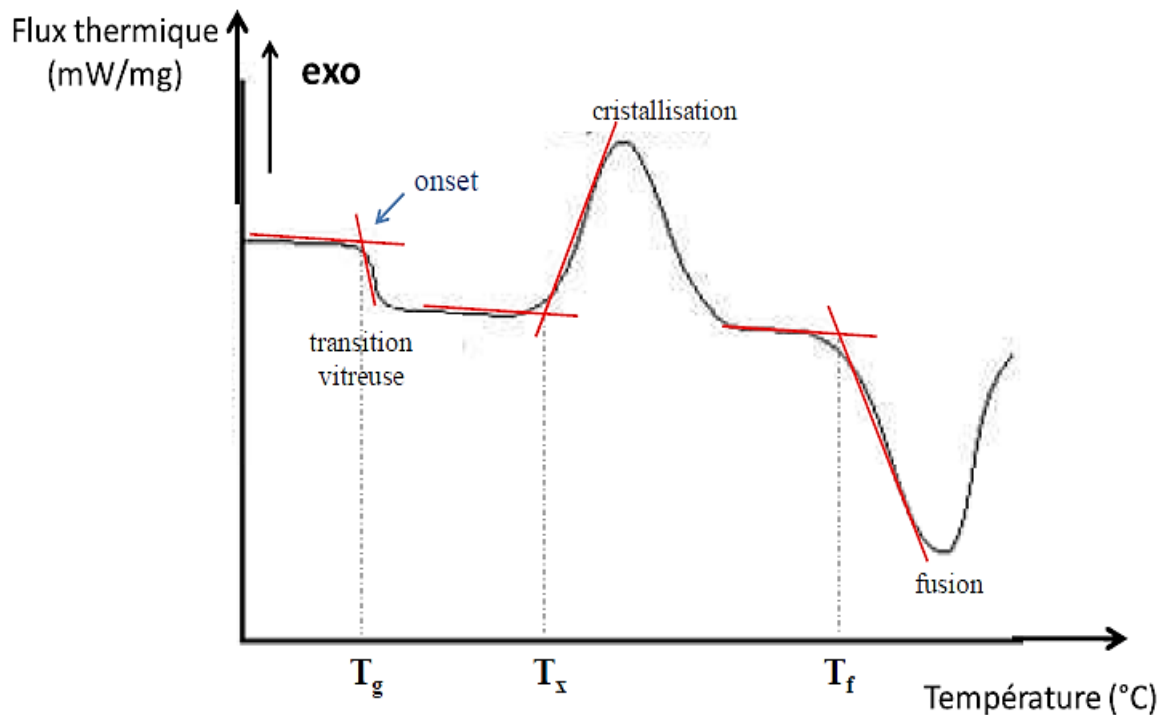


Figure 3.3 Présentation d'une courbe DSC caractéristique d'un verre [1].

L'appareil que nous avons utilisé est un DSC Mettler Toledo, appartenant à la plateforme de caractérisation des Matériaux de l'Institut Polytechnique de Grenoble (le Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC)). Les échantillons ont été chauffés à l'aide d'un creuset en acier inoxydable dans une plage de température allant de 25°C à 750°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et une précision de 1°C, sous une atmosphère N_2 avec un débit de 60 ml/mn.

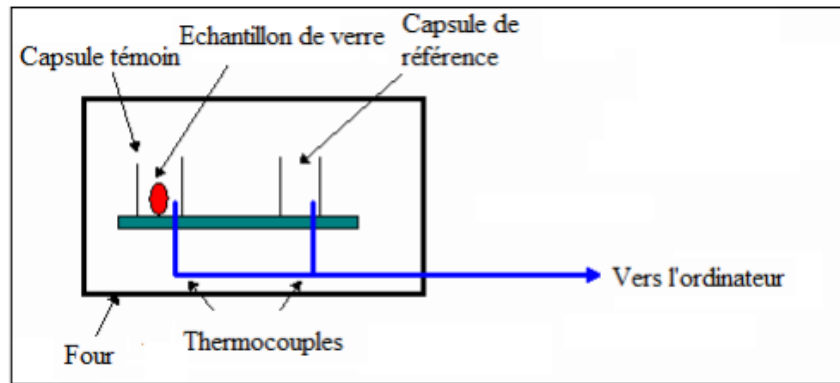


Figure 3.4 : Schéma d'un DSC

3.2.2 Critères de stabilité thermique d'un verre

On utilise ces températures caractéristiques pour évaluer la stabilité de l'échantillon vitreux vis-à-vis de la dévitrification. Une première approximation simple pour estimer la stabilité du verre, est décrite par la différence entre la température du début de cristallisation T_x et la température de la transition vitreuse T_g :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (3.1)$$

Un verre ayant un ΔT approximativement supérieur à 100 est considéré comme stable thermiquement [1].

Saad et Poulain [4] ont introduit une seconde approximation de stabilité thermique notée S . Ces auteurs ont mis en évidence la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large et donc $(T_c - T_x)$ est grand, plus le verre sera stable vis à vis de la dévitrification suivant la relation :

$$S = \frac{(T_c - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \quad (3.2)$$

Pour conclure, plus ces deux facteurs sont élevés, plus le verre est considéré stable vis-à-vis de la dévitrification [1].

3.3 Caractérisation structurale par la Diffraction des rayons X

3.3.1 Dispositif expérimental

Cette technique est utilisée pour identifier et caractériser la nature et la structure des matériaux. Lorsque un rayonnement X de longueur d'onde λ , est envoyé sur un matériau de plans atomiques, régulièrement espacés d'une distance d , on observe, dans la direction formant un angle θ , entre le rayon incident et le plan atomique, une « réflexion » vérifiant la condition de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.3), \quad n \in \mathbb{Z}$$

Le verre présente un désordre qui peut être observé en diffraction X , puisqu'il possède un ordre à courte distance. La diffraction aux rayons X permet dans un premier temps de vérifier le caractère amorphe des échantillons synthétisés et dans un second temps, d'identifier les phases cristallines des produits de départ. Le diffractomètre que nous avons utilisé est de marque (MPD PANalyticalX'pert Pro) et appartient à CMTC-INP Grenoble. Dans une plage de 8-100°C, un faisceau incident avec une longueur d'onde de $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ correspondant à la raie K_{α} , provenant d'une anticathode de cuivre par bombardement électronique, et ce pour une tension d'accélération de 40kV et un courant d'émission de 30mA est produit. Les échantillons ont été broyés sous forme de poudres fines afin de les examiner par DRX [2].

3.4 Mesure de densité

3.4.1 Principe et méthode

La densité ou masse volumique ρ d'un verre est définie comme étant le rapport entre la masse m et le volume V de l'échantillon :

$$\rho = m / V \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (3.4)$$

Pour mesurer la masse volumique de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode d'Archimède (voir Figure 3.6). Elle consiste à mesurer séparément la masse puis le volume de chaque échantillon. Une balance de précision ($\Delta m = 1mg$) est utilisée pour la mesure des masses m . On commence par mesurer la masse flottante m_i de l'échantillon dans un liquide à immersion (l'eau pure en général) de densité ρ_l , le volume de l'échantillon est ainsi obtenu par la relation [1] :

$$V = m_i / \rho_l \quad (3.5)$$

La masse volumique est par conséquent donnée par :

$$\rho = \frac{m}{m_i} \rho_l \quad (3.6)$$

On résume, m est la masse de l'échantillon dans l'air, m_i est la masse de l'échantillon dans le liquide à immersion de densité ρ_l .

4 Caractérisation des propriétés optiques et spectroscopiques

Notre objectif se rapporte essentiellement à l'étude expérimentale des propriétés spectroscopiques des matrices vitreuses dopées par les éléments de terre rare (Er^{3+} et Eu^{3+}). Nous avons réalisé deux types de caractérisations :

- Spectroscopie d'absorption UV-VIS-NIR.
- Spectroscopie d'émission VIS-IR.

4.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible-NIR

4.1.1.1 Principe

Cette technique consiste à irradier un matériau avec un faisceau de lumière polychromatique ayant des longueurs d'ondes comprises dans un domaine spectral allant de l'UV au proche IR. Elle permet donc d'observer les énergies des transitions de type électronique. En effet, on peut observer toute énergie photonique, contenue dans le domaine spectral, correspondant à l'écart énergétique entre les états excités et le niveau fondamental d'un centre actif (atome, ion ou molécule). Cette méthode permet aussi de déterminer l'énergie du gap optique E_g (cas des matériaux isolants ou semi-conducteurs), qui est constitué à la limite de transmission dans le domaine des UV.

4.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la spectroscopie d'absorption UV-Visible et proche IR est un spectrophotomètre à balayage de type Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR appartenant au ILM (Institut Lumière Matière) de Lyon-France. Le spectrophotomètre est constitué essentiellement d'un système optique à double monochromateur entièrement réfléchissant. Les composants optiques sont recouverts de silice pour plus de durabilité. Des réseaux holographiques sont utilisés dans chaque monochromateur pour la gamme UV/Vis et la gamme NIR. Deux sources de rayonnements, une lampe au deutérium (DL) et une lampe halogène (HL), couvrent la gamme de longueurs d'ondes de travail du spectromètre. Le système est équipé d'une sortie RS232 et d'un système d'exploitation «UV-Winlab 6.1» sous Windows pour le contrôle des commandes avec un microordinateur.

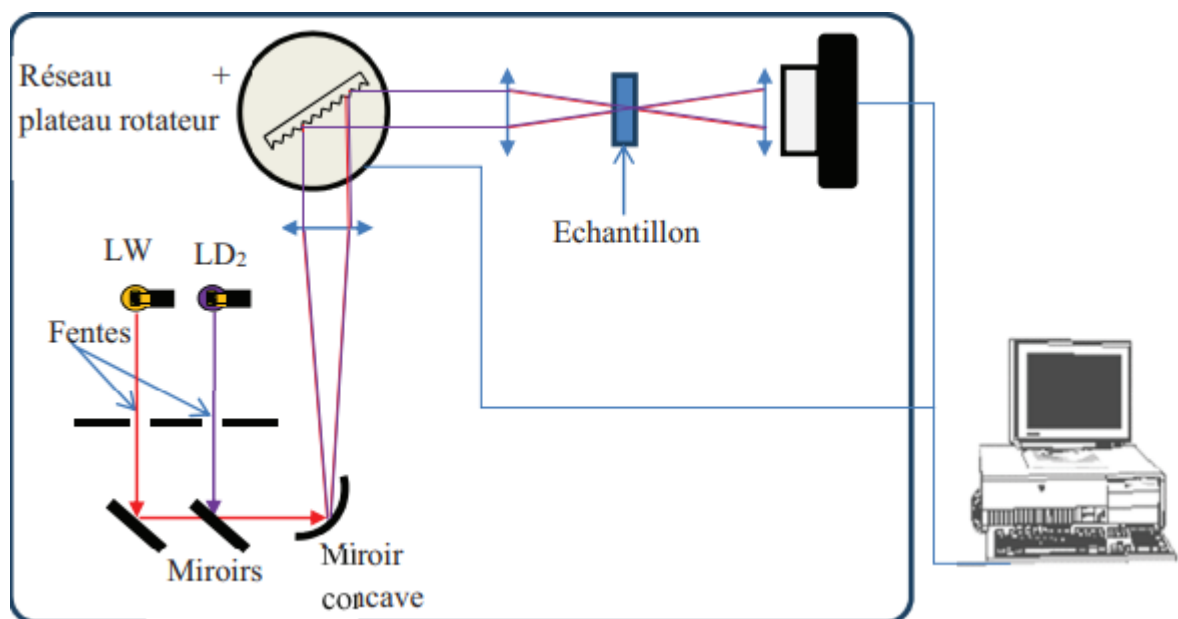


Figure 3.6 : schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé dans les mesures des spectres d'absorption [1]

4.2 Spectroscopie d'émission visible et NIR

4.2.1 Dispositif expérimental

Dans le processus de mesure des spectres de fluorescence des ions d'erbium et d'euporium, nous avons utilisé un dispositif expérimental appartenant à l'ILM (Institut Lumière Matière) de Lyon-France, constitué essentiellement d'une source d'excitation monochromatique dont la longueur d'onde appartient au spectre d'absorption de l'échantillon à étudier. D'une part, les spectres d'émissions à température ambiante (RT) et à basse température (LT, 77 K) ont été enregistrés dans :

- Le visible sous excitation pulsée, à 465, 525 et 575 nm, à partir d'un laser OPO (EKSPLA NT342, 10 Hz, 7 ns) associé à un ANDOR Caméra ICCD.
- Le proche infrarouge (NIR) sous excitation CW à 794 nm à l'aide d'un laser Ti: Saphir et d'une caméra CCD Idus InGaAs suivant un monochromateur Shamrock 500i.

D'autre part, les courbes de déclin de fluorescence ont été enregistrées à RT et LT à l'aide de tubes photomultiplicateurs R928 AsGa (Research Inc.), couplés à un oscilloscope numérique Wave Runner 64Xi Lecroy.

- Echantillons dopés Eu^{3+} : pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ à 612 nm, nous avons excité l'échantillon à 465 nm à l'aide d'un laser OPO EKSPLA NT342 pulsé.
- Echantillons dopés Er^{3+} : pour les transitions ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ à 540 nm (VIS) et ${}^4\text{I}_{13/2,11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ à 1535 et 980 nm (NIR), nous avons excité l'échantillon soit à 520, 794, 974 ou 1482 nm à l'aide d'un laser OPO EKSPLA NT342 pulsé.

5 Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre 3, les différentes techniques expérimentales qui nous ont permis de caractériser la structure, les propriétés physico-chimiques, optiques et spectroscopiques de nos échantillons. Le choix de ces techniques est essentiellement guidé par leurs disponibilités et potentialités à étudier les propriétés très diverses des verres synthésés permettant l'optimisation de leurs utilisations dans les applications visées. Toutes les expériences que nous avons menées dans le cadre de la bourse PNE sont concluantes et enrichissantes tant sur le plan scientifique que pédagogique. Les résultats établis sur les propriétés des échantillons de verres feront l'objet du prochain et dernier chapitre.

Références

- [1] S. Amrouch, les verres oxy-fluoro-phosphates de zinc dopés au néodyme, Editions Universitaires Européennes (2017).
- [2] <https://cmtc.grenoble-inp.fr>
- [3] S. Gutierrez, Introduction aux méthodes d'analyse thermique, Setsys 24 TGA/DTA/DSC/TMA/MS.
- [4] M. Saad, M. Poulain, Mat. Sci. Forum 19-20,11 (1987)

Chapitre 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1	VERRES DOPES ER³⁺ : ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, STRUCTURALES ET SPECTROSCOPIQUES.....	53
1.1	Introduction.....	53
1.2	Etude des propriétés physico-chimiques et structurales.....	53
1.2.1	Composition chimique des verres Er:TZBO, Er:NKZACl et 2Er:NKZACl mesurés par EPMA/WDS/EDS :.....	53
1.2.2	Stabilité thermique des verres non traités Er:TZBO, Er:NKZACl et 2Er:NKZACl.....	55
1.3	Propriétés structurales des verres non traités 2Er:TZBO, Er:NKZACl.....	56
1.3.1	Propriété structurale du verre 2Er : NKZACl traité thermiquement.....	57
1.4	Spectroscopie d'absorption des ions d'Er ³⁺ dans les verres Er :NKZACl et Er :TZBO.....	58
1.4.1	Sections efficaces d'absorption.....	58
1.4.2	Intensité de transition des ions d'Er ³⁺ et paramètres de Judd-Ofelt des matrices Er :TZB et Er:NKZACl.....	61
1.5	Spectres d'émission à 77K des verres Er: NKZACl et Er :TZBO.....	64
1.6	Déclin de fluorescence des ions d'Er ³⁺ dans les verres TZBO et NKZACl.....	69
1.7	Conclusions :.....	72
2	VERRES DOPES EU³⁺ : ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, STRUCTURALES, OPTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES.....	73
2.1	Introduction.....	73
2.2	Compositions chimiques des verres PNZFEu _{0.5} et PNZCIEu _{0.5} mesurées par EDS/WDS :.....	73
2.3	Stabilité thermique des verres PNZFEu _{0.5} et PNZCIEu _{0.5}	74
2.4	Propriété structurale des verres PNZFEu _{0.5} et PNZCIEu _{0.5}	75
2.5	Energie de gap et l'énergie d'Urbach.....	76
2.6	Spectroscopie d'absorption des ions Eu ³⁺ dans les verres PNZFEu _{0.5} et PNZCIEu _{0.5}	77
2.7	Spectroscopie d'émission : étude des spectres d'émission à température ambiante et à basse température (77K).....	79

2.7.1	Analyse de Judd-Ofelt des matrices PNZFEu _{0.5} et PNZClEu _{0.5}	81
2.8	Analyse du champ cristallin	84
2.9	Déclin de fluorescence des ions d'Eu³⁺ dans les verres PNZFEu0.5 et PNZClEu0.5.....	86
2.10	Conclusions	88
REFERENCES	89

1 Verres dopés Er³⁺ : Etude des propriétés physico-chimiques, structurales et spectroscopiques.

1.1 Introduction

Dans cette partie, nous rapportons une série de mesures des propriétés physico-chimiques, structurales et spectroscopiques de verres d'oxyde de tellure et de phosphate dopés Erbium (Er³⁺). Le Tableau 4.1 récapitule les proportions molaires des constituants chimiques des deux séries de verres d'oxyde de tellure et de phosphate que nous avons élaborées. Les verres synthétisés sont montrés dans la Figure 4.1.

Nomenclature	Composition de la matrice (%mol)
Er : TZBO	65% TeO ₂ -20% ZnO-10% BaO-3% La ₂ O ₃ -2% Er ₂ O ₃
1Er : NKZACl	40% NaPO ₃ -40% KH ₂ PO ₄ -10% ZnCl ₂ -10% Al ₂ O ₃ -1% Er ₂ O ₃
2Er : NKZACl	40% NaPO ₃ -40% KH ₂ PO ₄ -10% ZnCl ₂ -10% Al ₂ O ₃ -2% Er ₂ O ₃

Tableau 4.1 : Compositions des échantillons synthétisés.



Figure 4.1 : Photos des verres dopés Er³⁺.

1.2 Etude des propriétés physico-chimiques et structurales

1.2.1 Composition chimique des verres Er:TZBO, Er:NKZACl et 2Er:NKZACl mesurés par EPMA/WDS/EDS :

Les compositions chimiques des verres des différents échantillons ont été déterminées par EPMA/WDS/EDS. Elles sont présentées dans les tableaux 4.2, 4.3 et 4.4 avec des teneurs en pourcentage massique. L'analyse quantitative montre que ces compositions sont uniformes pour les verres de phosphates d'éléments Na, P, K, H, Cl, Zn, Al, O, Er et les verres de tellure d'éléments Te, Ba, Zn, O, La, Er. Néanmoins, les principales différences observées entre les compositions

initiales et finales sont probablement dues aux pertes par sublimation et volatilisation au cours de la phase initiale de chauffage et de fusion du verre précurseur. Aussi, la présence des éléments (K, Si) sont des impuretés causées par le polissage. Les concentrations en Er^{3+} (en cm^{-3}) ont également été trouvées uniformes avec des valeurs moyennes de $2.775 \cdot 10^{20}$, $6.131 \cdot 10^{20}$ et $4.655 \cdot 10^{20}$ pour Er:NKZACl, 2Er:NKZACl et Er:TZBO, respectivement. Ces concentrations seront utilisées dans le calcul des sections efficaces.

Echantillon	40%NaPO ₃ -40%KH ₂ PO ₄ -10%Al ₂ O ₃ -10%ZnCl ₂ -1%Er ₂ O ₃ (Er:NKZACl) (% mol)		
Atomes	Nombre d'atomes	% Atomique (Théo)	% Atomique (Exp)
Na	40	6.61	8.41
P	80	13.22	16.96
K	40	6.61	8.06
H	80	13.22	-
Al	20	3.31	3.94
Zn	10	1.65	2.03
O	313	51.74	59.31
Cl	20	3.31	0.69
Er	2	0.16	0.38
Si	0	0	0.10

Tableau 4.2. Analyse EPMA/WDS du verre Er: NKZACl

Echantillon	40%NaPO ₃ -40%KH ₂ PO ₄ -10%Al ₂ O ₃ -10%ZnCl ₂ -2%Er ₂ O ₃ (2Er:NKZACl) (% mol)		
Atomes	Nombre d'atomes	% Atomique (Théo)	% Atomique (Exp)
Na	40	6.55	8.11
P	80	13.11	16.68
K	40	6.55	7.55
H	80	13.11	-
Al	20	3.27	4.52
Zn	10	1.63	1.89
O	316	51.80	59.54
Cl	20	3.27	0.81
Er	4	0.66	0.84
Si	0	0	0.01

Tableau 4.3 Analyse EPMA/WDS du verre 2Er: NKZACl

Echantillon	65%TeO ₂ -20%ZnO-10%BaCO ₃ -3%La ₂ O ₃ -2%Er ₂ O ₃ (Er:TZBO) (% mol)		
Atomes	Nombre d'atomes	% Atomique (Théo)	% Atomique (Exp)
Te	65	20.96	24.10
O	195	62.90	62.77
Zn	20	6.45	7.20
Ba	10	3.22	3.04
C	10	3.22	0
La	6	1.935	2.13
Er	4	1.29	0.74

Tableau 4.4 Analyse EPMA/WDS du verre Er:TZBO

1.2.2 Stabilité thermique des verres non traités Er:TZBO, Er:NKZACl et 2Er:NKZACl

La Figure 4.2 (a, b) représente les thermogrammes des deux séries de verres tellures et phosphates dopés Er^{3+} . On rappelle que la température de transition vitreuse T_g est donnée dans notre cas par la valeur de la température du début du palier exothermique relatif au passage de l'échantillon de la phase solide à la phase matière molle. Dans les critères de stabilité thermique, il est aussi important de connaître la température du début de cristallisation T_x (début du pic endothermique suivant le phénomène de transition vitreuse) ainsi que la largeur du pic T_c .

Pour permettre une lecture plus précise des valeurs de T_g et T_x , nous avons procédé par le calcul dérivatif de l'enthalpie en fonction de la température montré dans le graphe de la Figure 4.3 (c,d). En effet, dans certains cas, les thermogrammes expérimentaux (Figure 4.2 (a, b)), montrent une ligne de base non linéaire et domine toute autre variation surtout les plus faibles, ce qui nous a amené à utiliser avec précaution la variation de la dérivée de l'enthalpie par rapport à T. En outre, il faut préciser que les températures T_g , T_x et T_c sont déterminées par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe.

Le Tableau 4.5 montre les résultats des différentes températures caractéristiques des échantillons étudiés. Afin d'évaluer la stabilité thermique contre la dévitrification, un paramètre est généralement utilisé, à savoir $\Delta T = T_x - T_g$ [1,2-5]. D'après la Figure 4.4, nous constatons que les verres préparés dans cette étude sont thermiquement stables car $\Delta T \geq 94 \text{ K}$. Par rapport aux résultats déjà publiés sur les verres de phosphates [1] et de tellures [3], les échantillons préparés ont des températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_x plus élevées. L'augmentation de T_g et T_x dans les verres phosphatés de composition NKZACl pourrait être justifiée par la présence d' Al_2O_3 [5]. Toutefois, on peut constater que l'échantillon 2Er:NKZACl est plus stable que les autres échantillons.

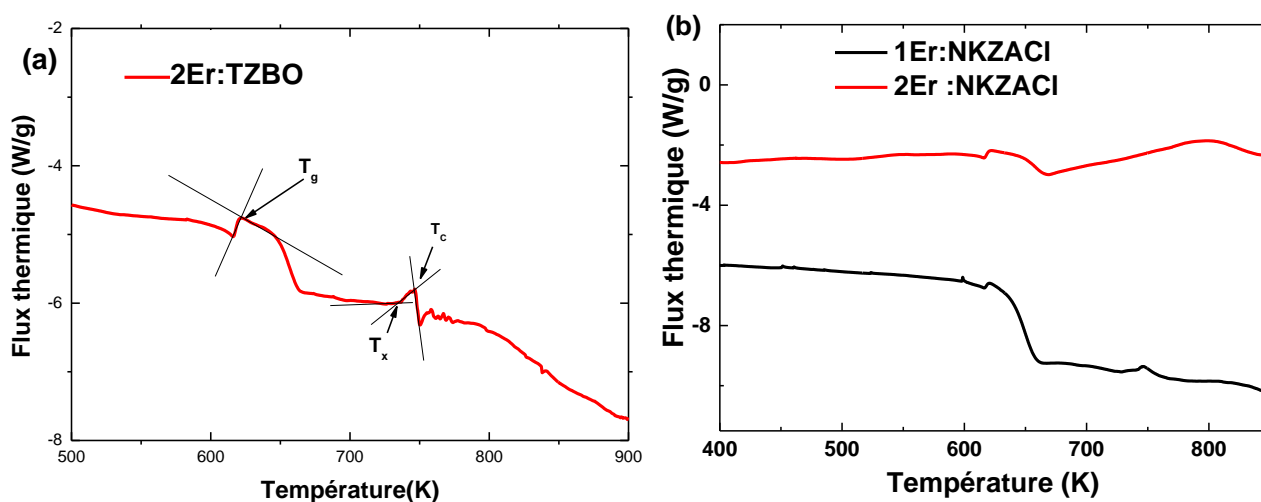


Figure 4.2 : Courbes de DSC des verres : (a) 2Er:TZBO et (b) 2Er:NKZACl, Er :NKZACl

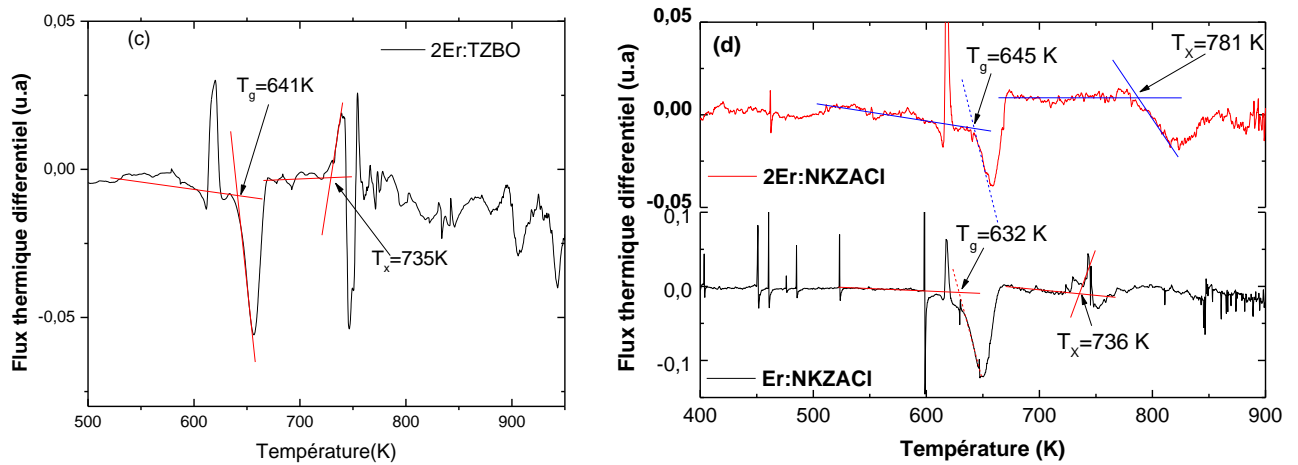


Figure 4.3 : Courbes différentielles de DSC des verres Er :NKZACl (c) et 2Er:NKZACl (d)

Verres	$T_g(K)$	$T_x(K)$	$T_c(K)$	ΔT
Er:NKZACl	632	736	747	104
2Er:NKZACl	645	781	798	136
Er:TZBO	641	735	747	94
50NaPO ₃ -20KHSO ₄ -30ZnCl ₂ [1]	481	595	607	114
60TeO ₂ -15ZnO-13Na ₂ O-10BaO-2Er ₂ O ₃ [3]	578	705	-	127

Tableau 4.5 : Températures caractéristiques des verres étudiés

1.3 Propriétés structurales des verres non traités 2Er:TZBO, Er:NKZACl

La Figure 4.4 montre les diffractogrammes X (DRX) des échantillons de verres 2Er:TZBO, Er:NKZACl non traités. A partir de cette figure, on observe pour les deux verres une large bosse à des faibles valeurs d'angle de diffusion. Aussi, aucun pic distinct indiquant la présence d'un ordre structural à courte distance dans les échantillons de verre n'est constaté. La bosse large est relative à la structure amorphe (ordre à courte distance) des échantillons vitreux. En revanche, l'absence de pics de diffraction dans les diagrammes DRX, indique qu'il n'y a pas d'ordre cristallin à longue distance dans la structure de ces matériaux [6].

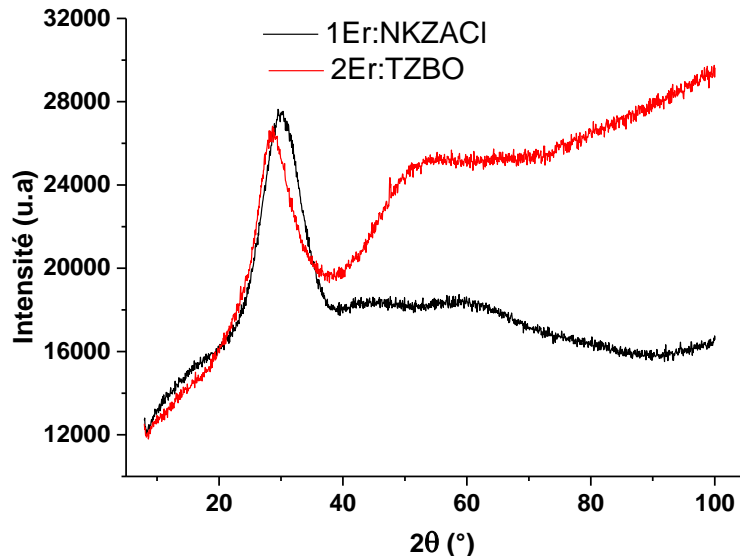


Figure 4.4: Courbes de DRX des échantillons: Er NKZACl et 2Er : TZBO

1.3.1 Propriété structurale du verre 2Er : NKZACl traité thermiquement

Nous avons choisi l'échantillon 2Er:NKZACl pour effectuer un traitement thermique. Nous avons procédé à trois étapes de recuit thermique, d'abord à une température de 643 K pendant 1 heure, puis à 683 K pendant 1 heure et enfin à 713 K pendant 12 heures. Les diagrammes XRD obtenus après chaque traitement thermique sont visualisés dans la Figure 4.5. On peut remarquer sur la Figure 4.5(c) que le recuit à 713 K provoque une cristallisation partielle du verre. Une recherche dans la base de données ICDD mise à jour en 2020, n'a pas permis de trouver de correspondance avec une phase existante et connue. Nous avons utilisé les programmes DICVOL et CHEKCELL afin de trouver la maille élémentaire la plus petite et la plus symétrique correspondant aux 20 pics de diffraction principaux apparaissant entre 10 et 50° sur la Figure 4.5(c). Nous avons trouvé une maille quasi-orthorhombique avec des groupes d'espace possibles Pna_{21} ou $Pmna$, dont les paramètres de réseau raffinés (le Bail) sont $a=15.066338 \text{ \AA}$, $b=15.909561 \text{ \AA}$ et $c=14.217463 \text{ \AA}$ (voir Figure 5 présentée en Annexe). Selon Wallez et al. [7], il existe un composé chimique $KZnPO_4$ qui présente deux formes cristallographiques à haute température, l'une avec le groupe d'espace Pna_{21} (1023 K), et l'autre avec le groupe d'espace $Pnma$ (1153 K). La taille des cristallites est calculée par la relation de Scherrer [8] :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

où L est la taille des cristallites, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, β représente la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ est l'angle de Bragg, (en radians). L calculé est d'environ 80 nm.

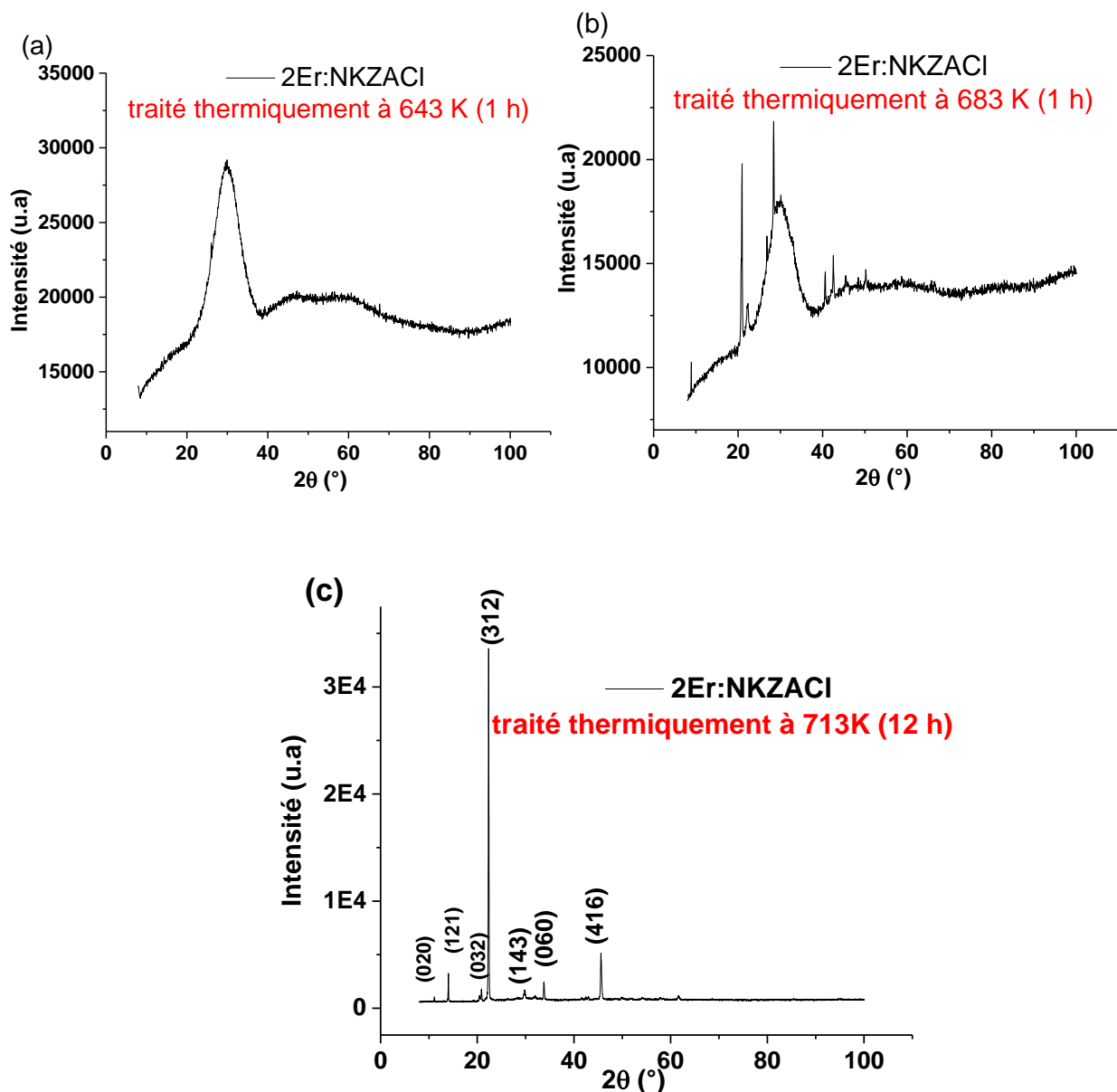


Figure 4.5 : Courbes de DRX de verre 2Er NKZACl traité à différentes températures.

1.4 Spectroscopie d'absorption des ions d'Er³⁺ dans les verres Er :NKZACl et Er :TZBO

1.4.1 Sections efficaces d'absorption

Les sections efficaces d'absorption à différentes longueurs d'ondes, sont calculées à partir des spectres d'absorption des éléments lanthanides. Ce calcul nécessite quelques procédures d'analyse des spectres d'absorption expérimentaux. Dans l'approximation de Beer-Lambert, la section efficace d'absorption est donnée par la relation :

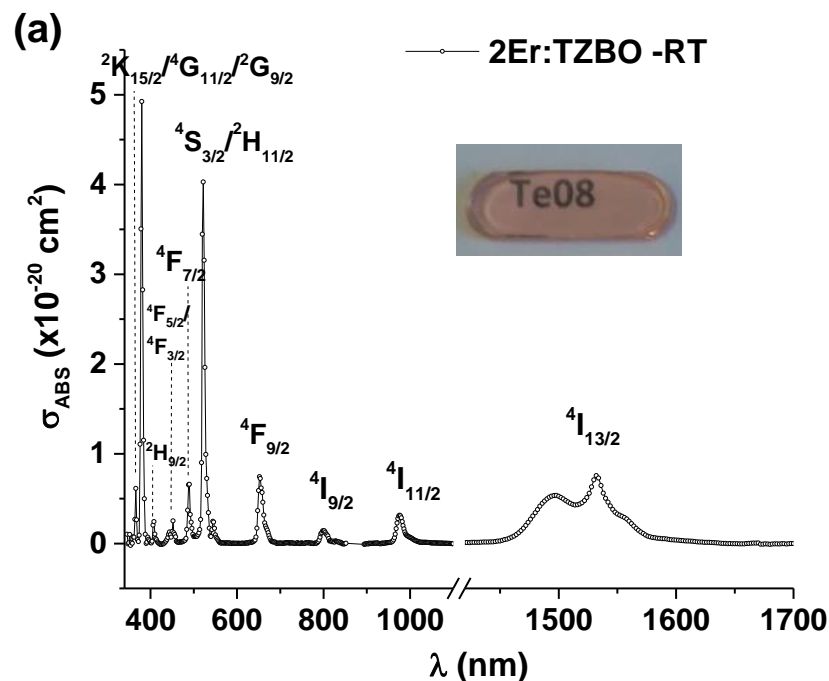
$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N_0} \quad (4.2)$$

où $\alpha(\lambda) = \frac{\ln(T)}{l} = 2,303Abs(\lambda)/l$ est le coefficient d'absorption linéique, l est l'épaisseur de l'échantillon, N_0 désigne le nombre d'ions actifs par unité de volume, donné par l'expression :

$$N_0 = \frac{\eta \cdot \rho}{M_{mol}} \cdot N_A \quad (4.3)$$

η est le nombre de moles d'ions terre rare. Dans le cas d'oxydes de terres rares tel que l' Er_2O_3 de proportion molaire x , $\eta = 2x$. ρ est la masse volumique de la matrice, N_A représente le nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$) et M_{mol} est la masse molaire de la structure chimique du verre.

La Figure 4.6 montre les sections efficaces d'absorption des matrices vitreuses Er:NKZACL et Er:TZBO à température ambiante dans le domaine spectral allant de 300 à 1700 nm. Les pics d'absorption sont attribués à l'excitation des ions d' Er^{3+} de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers les états d'énergies plus élevées : $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4G_{9/2}$ et $^2K_{15/2}$ respectivement. Ces spectres d'absorption paraissent très similaires à d'autres systèmes de verres dopés Er^{3+} [3,9-10]. Cependant, ils montrent des écarts dans les positions des pics et les intensités relatives. Cela peut être attribué à la nature des différents champs de ligands dans les verres. On note par ailleurs, que l'échantillon Er:TZBO présente des valeurs élevées de sections efficaces d'absorption par rapport à celles du verre de phosphate Er:NKZACL. Ce qui s'explique par les différentes configurations du champ cristallin exercé sur les électrons $4f^{11}$ des ions d' Er^{3+} . A ce titre, la Figure 4.7 montre le diagramme énergétique des ions d' Er^{3+} obtenu à partir des spectres d'absorption UV-Visible et IR du verre Er:TZBO.



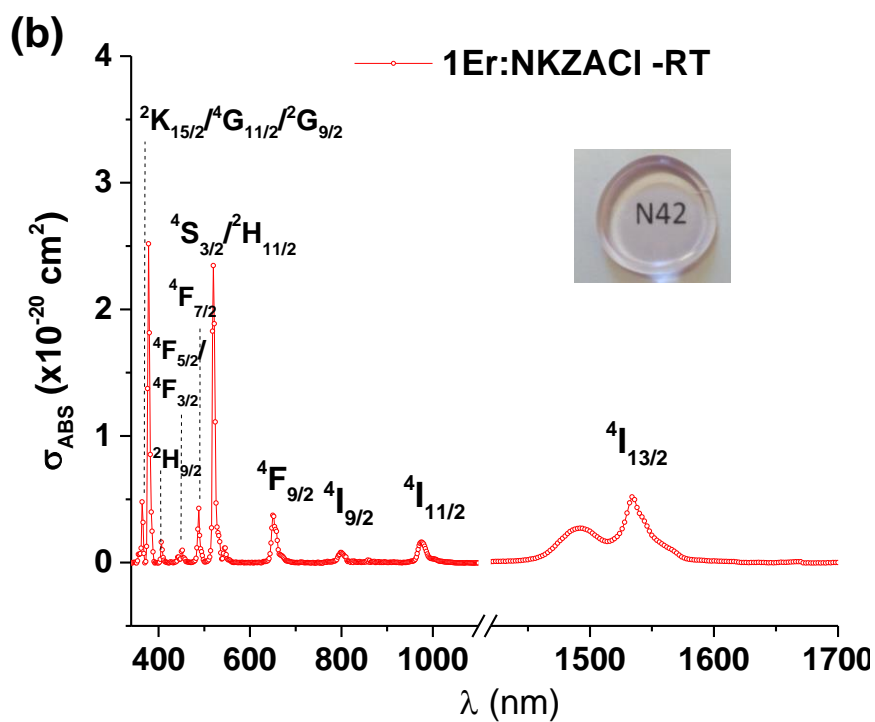


Figure 4.6 : Spectres des sections efficaces d'absorption des ions d' Er^{+3} dans les verres NKZACl et TZBO.

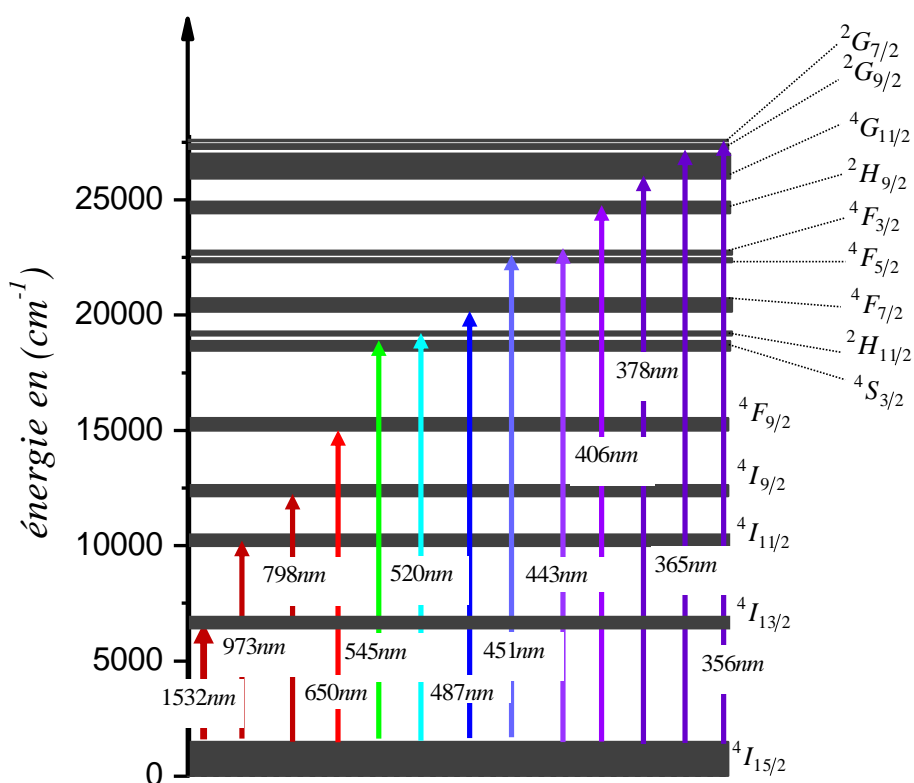


Figure 4.7 : Diagramme énergétique des ions d' Er^{+3} obtenu à partir des spectres d'absorption UV-Visible et IR du verre TZBO dopés Er^{+3} . Ce Schéma montre aussi les transitions dues à l'absorption à partir de l'état fondamental.

1.4.2 Intensité de transition des ions d'Er³⁺ et paramètres de Judd-Ofelt des matrices Er:TZB et Er:NKZACI

L'intensité des transitions est décrite par la force de la transition S, calculée à partir des spectres d'absorption expérimentaux, suivant la relation (2.19).

$$S_{JJ'}^{mes} = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc\varepsilon_0}{2\pi^2 e^2} \right] \frac{1}{\lambda} (2J + 1) \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$$

Les bandes d'absorption ont été intégrées afin de réaliser l'analyse de Judd-Ofelt (J-O) [11, 12] en suivant à la fois la procédure normalisée de Goldner [13–15] et la procédure standard, avec ⁴S_{3/2} et ²S_{11/2} thermalisés, en incluant dans le calcul la transition ⁴I_{15/2}→⁴G_{11/2}. Les paramètres d'intensité de J-O sont pertinents pour explorer l'effet de la structure du verre sur les taux de transition entre les niveaux d'énergie électronique des ions d'Er³⁺.

Le Tableau 4.6 récapitule les calculs des valeurs de la longueur d'onde moyenne des bandes d'absorption λ_{av}(*), les intensités de raie d'absorption mesurées S_{meas} et calculées S_{cal}, suivant la procédure normalisée pour les verres Er:NKZACI et Er:TZBO. D'après le tableau 4.3, on remarque que les forces de transition S_{ED}, expérimentales et calculées des transitions hypersensibles (⁴I_{15/2}→⁴S_{3/2},²H_{11/2}) et ⁴I_{15/2}→(²K_{15/2},⁴G_{9/2},⁴G_{11/2}) sont plus élevées par rapport aux autres transitions.

Transitions d'Absorption ⁴ I _{15/2} →	Numéro	Er:NKZACI			Er:TZBO		
		λ _{av} (nm) (*)	S ^{ED} Expérimental (10 ⁻²⁰ cm ²)	S ^{ED} Calculé (10 ⁻²⁰ cm ²)	λ _{av} (nm) (*)	S ^{ED} Expérimental (10 ⁻²⁰ cm ²)	S ^{ED} Calculé (10 ⁻²⁰ cm ²)
⁴ I _{13/2}	1	1532.2	2.0241	2.2843	1523.4	1.18135	1.29271
⁴ I _{11/2}	2	979.9	0.7146	0.7006	978.0	0.48113	0.4117
⁴ I _{9/2}	3	802.0	0.3322	0.3139	801.0	0.2164	0.20426
⁴ F _{9/2}	4	656.2	1.6417	1.7095	654.0	0.99311	1.04882
(⁴ S _{3/2} , ² H _{11/2})	5,6	524.7	6.2509	5.7431	523.4	4.19982	4.05521
⁴ F _{7/2}	7	489.0	1.0911	1.1353	490.8	0.63543	0.64991
(⁴ F _{5/2} , ⁴ F _{3/2})	8,9	447.5	0.5334	0.4663	451.1	0.23877	0.25411
² H _{9/2}	10	407.5	0.3512	0.3336	406.0	0.21412	0.18577
² K _{15/2} , ⁴ G _{11/2} , ⁴ G _{9/2}	11,12,13	381.1	7.3935	7.8998	377.1	5.22866	5.57436

Tableau 4.6 : Données utilisées pour l'analyse J-O dans le verre Er:TZBO, λ_{av}(*) a été calculé selon l'expression classique. S^{ED} signifie force de transition dipôle-électrique.

Les valeurs des paramètres de J-O, $\Omega_{t=2,4,6}$, le facteur de qualité spectroscopique Ω_4/Ω_6 ainsi que la qualité d'ajustement évaluée par l'écart quadratique moyen par la méthode des moindres carrées δ_{rms} , pour les deux familles de verres (Er :TZBO et Er :NKZACl) sont indiqués dans le Tableau 4.7. Le δ_{rms} obtenu pour les verres Er:NKZACl et Er:TZBO dans l'affinement de J.O normalisé (avec un facteur de normalisation $\sigma=0,025 \times S_{exp}$) est similaire aux valeurs trouvées dans les travaux de Goldner [13], indiquant un bon accord entre les forces de transition mesurées et calculées. Les paramètres de J-O sont tous dans l'ordre $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, ce qui est similaire aux verres de phosphates et de tellures dopés Er^{3+} [10, 16, 17].

Parmi les trois paramètres de J-O évalués pour les ions d' Er^{3+} dans ces verres, le paramètre Ω_2 présente le terme le plus important du potentiel de champ cristallin, qui est aussi très sensible aux variations structurales locales autour des ions d' Er^{3+} . En effet le sens de modification du paramètre Ω_2 , dépend de la symétrie du site des ions terres rares ou de la distorsion de l'environnement local et de la covalence des liaisons TR-O présentés dans le verre. Une augmentation de la valeur de Ω_2 est liée à une diminution de la symétrie du groupe de points [14]. Les paramètres Ω_4 et Ω_6 sont liés à la rigidité et la viscosité du milieu dans lequel les ions sont situés. Les rapports Ω_2/Ω_6 et Ω_4/Ω_6 , appelés paramètres de qualité spectroscopiques [18], sont plutôt plus élevés pour le verre NKZACl que pour le verre TZBO. Les valeurs des rapports Ω_2/Ω_6 et Ω_4/Ω_6 pour les échantillons Er:NKZACl et Er:TZBO ont été calculées et comparées avec d'autres verres. Pour le verre Er:NKZACl, Ω_4/Ω_6 est similaire à PBEr [18], et supérieur aux verres phosphatés [19]. Pour le verre Er:TZBO, Ω_4/Ω_6 est inférieur à celui trouvé dans l'oxyfluorogermanotellurate récemment étudié [10] et dans le TZB-Er [20] (voir Tableau 4.7).

Les probabilités de transition A_{ED} , A_{MD} , les rapports de branchement β et les durées de vie radiative τ_{rad} ont été calculés et regroupés dans les Tableaux 4.8 et 4.9, (et ceux des procédures de calcul standard sont rassemblés en Annexe dans les Tableaux 4 et 5). Les différentes méthodes de calcul (normalisées ou standard, prenant en compte ou non la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$) n'affectent pas les résultats trouvés pour les rapports de branchement β et les durées de vie radiative τ_{rad} pour les bandes d'émission ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et $({}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ calibrés en unités de section efficace par la méthode de Fuchtbauer-Ladenburg (FL). De plus, ils laissent pratiquement inchangés les paramètres Ω_2 et Ω_6 , et diminuent de $\approx 16-17\%$ la valeur de Ω_4 trouvée par la méthode normalisée.

Echantillons	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_4/Ω_6	Ω_2/Ω_6	δ_{rms}
Er:NKZACl	4.64	1.27	0.73	1.73	6.36	4.50
Er:TZBO	6.35	1.94	1.34	1.45	4.74	3.80
EGT2 (*) [10]	6.34	1.93	0.94	2.05	6.74	8.40
PBEr1 [18]	4.38	2.29	1.35	1.69	3.24	
Phosphate [19]	4.90	1.37	1.27	1.07	3.86	
ZALP [17]	5.10	1.30	0.55	2.36	9.27	
TZB-Er [20]	5.36	1.75	0.78	2.24	6.87	

Tableau 4.7 : Paramètres d'intensité J-O $\Omega_{t=2,4,6}$ ($\times 10^{20} \text{ cm}^2$) des ions d' Er^{3+} dans les verres NKZACl et TZBO, comparés aux autres systèmes vitreux. (*) EGT2: for 30 GeO_2 -30 TeO_2 -15 ZnO -10 Na_2CO_3 -10 CaF_2 -3 La_2O_3 -2 ErF_3 .

Transitions	λ_{av} (nm)	A _{ED} (s ⁻¹)	A _{MD} (s ⁻¹)	β	τ_{rad} (ms)
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1523.4	71.28	43.02	1	8.748
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	978.0	100.10	0.00	0.81	8.136
→ ⁴ I _{13/2}	2731.7	13.09	9.70	0.18	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	801.0	108.48	0.00	0.76	7.093
→ ⁴ I _{13/2}	1689.2	30.35	0.00	0.22	
→ ⁴ I _{11/2}	4425.9	0.69	1.44	0.01	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	654.0	1023.00	0.00	0.90	0.879
→ ⁴ I _{13/2}	1146.0	56.06	0.00	0.05	
→ ⁴ I _{11/2}	1974.1	44.25	6.71	0.04	
→ ⁴ I _{9/2}	3563.6	3.62	2.77	5.63×10 ⁻³	
⁴ S _{3/2} + ² H _{11/2}					
→ ⁴ I _{15/2}	523.4	19298.00	0.00	0.93	0.048
→ ⁴ I _{13/2}	797.3	645.71	197.58	0.04	
→ ⁴ I _{11/2}	1126.0	201.29	25.19	0.01	
→ ⁴ I _{9/2}	1510.2	288.27	2.00	0.01	
→ ⁴ F _{9/2}	2621.0	69.16	0.40	3.35×10 ⁻³	
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2}	490.8	1.25	0.00	0.74	0.589
→ ⁴ I _{13/2}	724.1	256.51	0.00	0.15	
→ ⁴ I _{11/2}	985.2	111.78	0.00	0.06	
→ ⁴ I _{9/2}	1267.3	56.92	7.75	0.04	
→ ⁴ F _{9/2}	1966.8	3.59	8.11	6.90×10 ⁻³	
→ ⁴ S _{3/2} + ² H _{11/2}	7879.9	0.40	0.00	2.41×10 ⁻⁴	

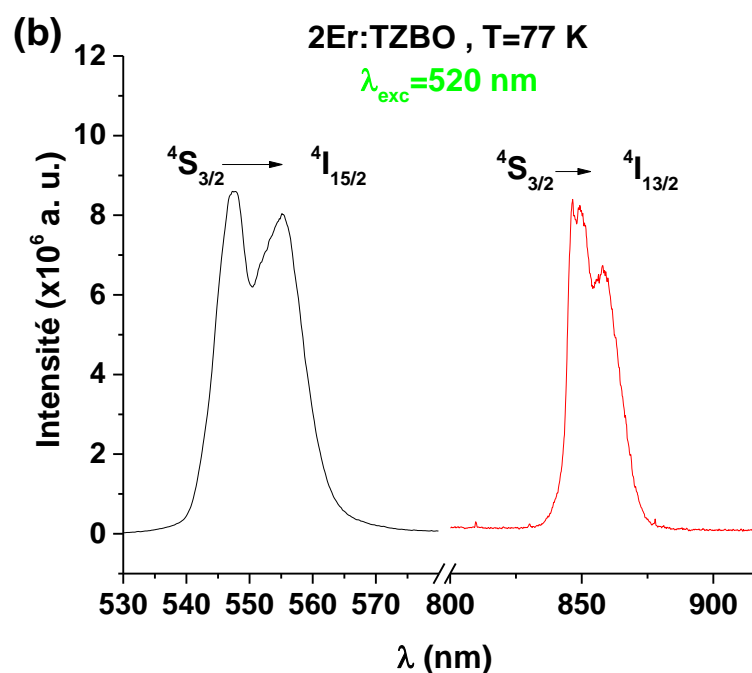
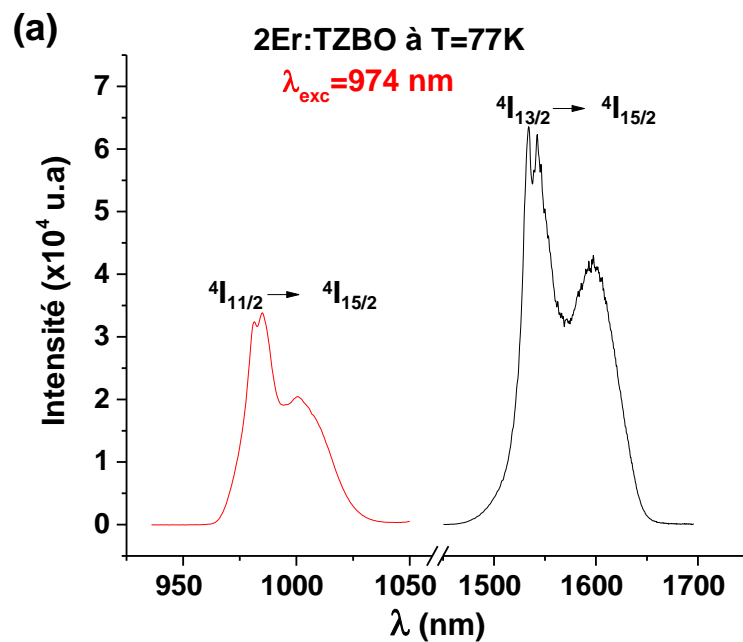
Tableau 4.8 : Les paramètres spectroscopiques des ions d'Er³⁺ dans le verre Er:NKZACL, incluant la transition ⁴I_{15/2}→⁴G_{11/2}(méthode normalisée).

Transition	λ_{av} (nm)	A _{ED} (s ⁻¹)	A _{MD} (s ⁻¹)	β	τ_{rad} (ms)
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1532.2	218.06	69.49	1	3.477
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	979.9	298.23	0.00	0.84	2.819
→ ⁴ I _{13/2}	2718.9	40.19	16.17	0.158	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	802.0	292.56	0.00	0.73	2.526
→ ⁴ I _{13/2}	1682.9	98.82	0.00	0.24	
→ ⁴ I _{11/2}	4416.3	2.07	2.38	0.011	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	656.2	2900.00	0.00	0.90	
→ ⁴ I _{13/2}	1147.8	154.29	0.00	0.04	
→ ⁴ I _{11/2}	1986.2	131.32	10.82	0.044	0.310
→ ⁴ I _{9/2}	3609.6	8.58	4.39	4.03×10 ⁻³	
⁴ S _{3/2} + ² H _{11/2}					
→ ⁴ I _{15/2}	524.7	4770.00	0.00	0.92	
→ ⁴ I _{13/2}	797.9	1900.00	324	0.04	
→ ⁴ I _{11/2}	1129.4	537.96	41.03	0.011	0.019
→ ⁴ I _{9/2}	1517.5	757.79	3.25	0.014	
→ ⁴ F _{9/2}	2618.3	168.16	0.67	3.27×10 ⁻³	
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2}	489.0	3.88	0.00	0.75	
→ ⁴ I _{13/2}	718.2	708.31	0.00	0.13	
→ ⁴ I _{11/2}	976.0	324.24	0.00	0.063	0.194
→ ⁴ I _{9/2}	1253.0	176.21	13.19	0.03	
→ ⁴ F _{9/2}	1919.1	9.97	14.35	4.73×10 ⁻³	
→ ⁴ S _{3/2} + ² H _{11/2}	7187.1	1.45	0.00	2.82×10 ⁻⁴	

Tableau 4.9: Les paramètres spectroscopiques des ions d'Er³⁺ dans le verre Er:TZBO, incluant la transition ⁴I_{15/2}→⁴G_{11/2} transition (méthode normalisée).

1.5 Spectres d'émission à 77K des verres Er: NKZACl et Er :TZBO

La Figure 4.8 montre les spectres d'émission des multiplets spin-orbite $^4S_{3/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ enregistrés à 77 K pour les verres Er:TZBO et Er:NKZACl. Les émissions des autres niveaux dans les deux échantillons sont présentées dans les Figures 6 et 7 rapportées en Annexe et ne sont pas discutées ici. La position, la forme et l'intensité des bandes d'émission des ions d'Er³⁺ sont affectées par la composition chimique des verres. Les spectres d'émission présentent des raies d'émission avec un maximum de pics étroits et un certain élargissement inhomogène. Les valeurs des sections efficaces maximales sont typiques des transitions forcées ED et/ou dipôles magnétiques (MD).



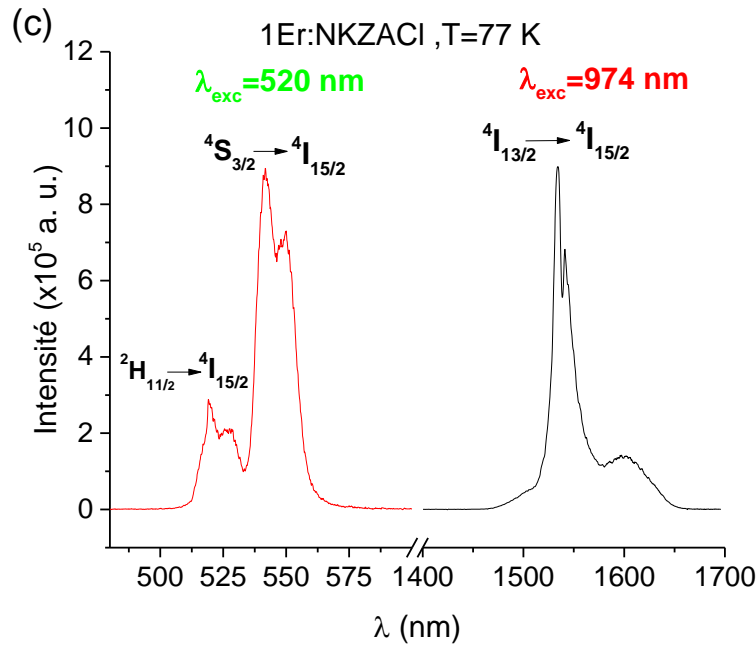


Figure 4.8 : Spectres d'émission du verre *Er:TZBO* enregistrés à 77 K (a) dans le domaine spectral NIR sous $\lambda_{exc}=974$ nm, (b) dans le domaine spectral visible sous $\lambda_{exc}=520$ nm, et (c) spectre d'émission du verre *Er:NKZACl* enregistré à 77K pour le domaine spectral visible sous $\lambda_{exc}=520$ nm , et $\lambda_{exc}=974$ nm dans le domaine spectral proche infrarouge

Afin d'étudier l'effet de la matrice hôte sur la structure électronique de l'ion dopant Er^{3+} qui est défini en terme de potentiel de champ cristallin au niveau du site ionique ainsi, de calculer la fonction de partition de chaque multiplet, nous avons utilisé les niveaux d'énergie de 6 multiplets $2S+1L_J$ de la configuration électronique $4f^{11}$ de l' Er^{3+} [10]. Nous avons identifié 19 sous-niveaux de champ cristallin pour le verre *Er:NKZACl*, et 24 sous-niveaux de champ cristallin pour le verre *Er:TZBO*, déterminés expérimentalement à partir des spectres d'émission enregistrés à 77 K : $4I_{15/2}$, $4I_{13/2}$, $4I_{11/2}$, $4F_{9/2}$, $4S_{3/2}$ et $2H_{11/2}$ multiplets, et leurs 6 barycentres (voir Tableaux 4.10 et 4.11).

Les niveaux d'énergie expérimentaux du champ cristallin des ions d' Er^{3+} dans les deux verres ont été déterminés, d'une part, par des calculs par la méthode essai-erreur, et d'autre part, par la détermination par déconvolution avec des gaussiennes de la position des pics (voir Figure 7 présentée en annexe). Ces niveaux ont été utilisés comme données d'entrée pour le hamiltonien de champ cristallin paramétré symétrie ponctuelle C_2 . L'expression du hamiltonien de champ cristallin, ainsi, les paramètres d'ions libres choisis pour nos calculs ont été obtenus de Carnall et al. [21] et déjà donné dans [22-23]. Le potentiel de champ cristallin sur les sites Er^{3+} n'était a priori pas connu, ni ses paramètres B_q^k initiaux, ni son groupe de symétrie.

Multiplet Er ³⁺	Résultats expérimentaux	Résultats du champ cristallin	Barycentre	Éclatement du champ cristallin	Fonction de partition Z
⁴ I _{15/2}	<i>0.0, 29.7, 42.0, 65.6, 235.0, 267.4, 310, 335.0</i>	0.0, 33.0, 44.2, 73.2, 237.3, 273.4, 312.6, 337.7	163.8	337.7	4.364
⁴ I _{13/2}	<i>6468.1, 6518.1, 6582.8, 6657.2, 6707.1</i>	6488.9, 6516.7, 6525.7, 6574.1, 6647.6, 6690.0, 6708.	6590.3	219.1	4.565
⁴ I _{11/2}	<i>10204.9, 10318.9</i>	10206.3, 10210.4, 10244.3, 10266.5, 10286.3, 10317.0	10253.1	110.7	4.826
⁴ I _{9/2}	12522.5	12523.9, 12567.1, 12595.4, 12649.0, 12778.8	12620.9(*)	254.9	3.358
⁴ F _{9/2}	15336.7	15335.5, 15347.8, 15429.6, 15443.4, 15516.1	15410.3	180.6	3.590
⁴ S _{3/2}	18489.2	18490.4, 18543.4	18539.5	53	1.774
² H _{11/2}	<i>19266.7, 19347.6</i>	19267.7, 19319.2, 19341.7, 19377.9, 19404.3, 19411.8	19345.9	144.1	4.082
⁴ F _{7/2}	20520.6	20521.8, 20586.2, 20626.8, 20649.5.	20590.1(*)	127.7	2.874
⁴ F _{5/2}	22041.0	22037.3, 22078.4, 22090.7.	22060.9(*)	53.4	2.592
⁴ F _{3/2}	22716.9	22718.0, 22782.6	22740.9(*)	64.6	1.732
² H _{9/2}	24617.8	24619.0, 24654.4, 24681.1, 24731.5, 24841.0	24710.9(*)	222	3.507
⁴ G _{11/2}	26001.0	26003.9, 26023.4, 26075.1, 26130.2, 26182.4, 26229.4	26120.5(*)	225.5	3.921
⁴ G _{9/2}	26467.3	26469.5, 26489.9, 26505.5, 26516.9, 26549.6	26470.9(*)	80.1	4.221
⁴ K _{15/2}	27471.0	27476.4, 27519.7, 27561.3, 27618.7, 27719.2, 27834.4, 27865.1, 27966.3	27690.9(*)	489.9	3.712
² G _{7/2}	28093.0	28095.2, 28133.0, 28141.2, 28165.8	28093.0(*)	70.6	3.345

Tableau 4.10 : Comparaison des énergies des sous-niveaux de champ cristallin observées et calculées de l'ion Er³⁺ dans le verre NKZACL. Les nombres en italique sont ceux qui ont été utilisés dans l'affinement des paramètres de champ cristallin. Les autres nombres ont été calculés a posteriori en utilisant les paramètres affinés et les barycentres, ainsi que des barycentres fixés manuellement et marqués d'un (*). À l'exception de la fonction de partition, tous les nombres sont en cm⁻¹.

Multiplet Er ³⁺	Résultats Expérimentaux	Résultats du Champ cristallin	Barycentre	Eclatement du champ cristallin	Fonction de Partition Z
⁴ I _{15/2}	<i>0.0, 38.0, 67.6, 94.0, 152.0, 225.4, 257.2, 380.5</i>	0.0, 39.8, 74.4, 100.4, 160.1, 226.9, 265.3, 383.7	154.5	383.7	4.369
⁴ I _{13/2}	<i>6520.3, 6558.6, 6609.6, 6638.0, 6679.2, 6718.1, 6811.5</i>	6523.9, 6562.7, 6602.1, 6637.9, 6684.1, 6711.2, 6818.3.	6647.1	294.4	4.199
⁴ I _{11/2}	<i>10194.1, 10227.0, 10267.4, 10308.6, 10377.5</i>	10196.1, 10230.6, 10262.9, 10298.4, 10310.0, 10383.0.	10277.1	186.9	4.163
⁴ I _{9/2}	12512.3	12512.7, 12570.2, 12592.2, 12644.3, 12684.2	12600.2(*)	171.5	3.406
⁴ F _{9/2}	15120.1, <i>15153.8, 15236.8</i>	15120.5, 15162.1, 15233.9, 15288.6, 15349.0	15228.9	228.5	3.172
⁴ S _{3/2}	18268.8	18271.7, 18379.7	18346.9	108	1.593
² H _{11/2}	18772.7	18774.7, 18788.8, 18816.7, 18827.6, 18860.2, 18870.3	18807.7	95.6	4.817
⁴ F _{7/2}	20435.0	20432.2, 20536.2, 20590.4, 20683.2	20560.9(*)	251	2.368
⁴ F _{5/2}	22344.36	22342.7, 22361.9, 22436.7.	22407.4(*)	94	2.546
⁴ F _{3/2}	22530.11	22533.2, 22686.3	22559.1(*)	153.1	1.477
² H _{9/2}	24535.87	24538.1, 24574.0, 24607.8, 24668.9, 24678.4	24626.9(*)	140.3	3.594
⁴ G _{11/2}	25366.54	25365.6, 25384.6, 25456.2, 25486.6, 25545.1, 25554.7	25446.9(*)	189.1	3.937
⁴ G _{9/2}	26317.17	26315.7, 26329.4, 26341.3, 26364.5, 26370.3	26320.9(*)	54.6	4.378
⁴ K _{15/2}	27320.58	27319.5, 27417.9, 27531.8, 27631.4, 27701.9, 27807.2, 27840.2, 27883.0	27668.9(*)	563.5	2.601
² G _{7/2}	27897.1	27896.3, 27914.3, 27924.1, 28151.7	27870.5(*)	255.4	3.082

Tableau 4.11 : Comparaison des énergies des sous-niveaux de champ cristallin observées et calculées de l'ion Er³⁺ dans le verre TZBO. Les nombres en italique sont ceux qui ont été utilisés dans l'affinement des paramètres de champ cristallin. Les autres nombres ont été calculés a posteriori en utilisant les paramètres affinés et les barycentres, ainsi que des barycentres fixés manuellement et marqués d'un (*). À l'exception de la fonction de partition, tous les nombres sont en cm⁻¹.

Pour le verre Er:NKZACl, les 14 paramètres de champ cristallin B_q^k récemment établis dans le verre 30 GeO₂-30TeO₂-15ZnO-10Na₂CO₃-10CaF₂-3La₂O₃-2ErF₃[10] ont été testés et n'ont pas donné une bonne coïncidence entre les niveaux d'énergie expérimentaux et calculés. Même en modifiant la sélection des niveaux d'énergie d'entrée, et en modifiant un peu les paramètres B_q^k cela n'a pas conduit à une solution satisfaisante. C'est une forte indication que les champs cristallins sont très différents dans ces verres. Comme la levée complète de dégénérescence des sous niveaux de champ cristallin est complète, les groupes de symétrie cubique n'ont même pas été testés. En effet, l'éclatement du champ cristallin et l'écart moyen en énergie, entre les sous-niveaux de champ cristallin du multiplet $^4I_{15/2}$ sont plus élevés dans ce verre que dans le verre d'oxyfluorogermanotellurite [10].

Finalement, un bon ajustement a été obtenu, et les paramètres B_q^k affinés qui ont donné la solution la plus satisfaisante avec un écart type de 3,3 cm⁻¹ sont présentés dans le Tableau 4.12. Les niveaux d'énergie expérimentaux et calculés sont rapportés dans les Tableaux 4.10 et 4.11. Pour l'Er:TZBO, l'ensemble des paramètres B_q^k du verre oxyfluorogermanotellurate dopé Er³⁺ [10] n'a pas marché non plus, comme on peut le voir à partir de l'éclatement du champ cristallin et de l'écart énergétique moyen entre les sous-niveaux du champ cristallin du multiplet $^4I_{15/2}$. La détermination d'un ensemble cohérent de niveaux d'énergie expérimentaux a nécessité une déconvolution complète des spectres d'émission avec des fonctions gaussiennes.

L'utilisation de l'ensemble de paramètres B_q^k de Francini et al. pour un anti prisme carré [24], n'a pas fonctionné au premier essai. En effet, d'après leurs calculs, dans la configuration octaédrique du champ de ligands, la dégénérescence du multiplet $^4I_{15/2}$ doit être complètement levée puisque dans un groupe cubique, le nombre attendu de niveaux d'énergie (doublet) est de 5. Finalement, nous avons réussi à faire converger les calculs en utilisant leurs paramètres de champ cristallin pour la configuration de l'antiprisme carré avec tous les signes des parties imaginaires des paramètres B_q^k inversés, avec application de quelques facteurs multiplicatifs. Le meilleur ajustement des niveaux d'énergie expérimentaux, avec écart type moyen de 3,7 cm⁻¹, a été obtenu avec les paramètres de champ cristallin présentés dans le Tableau 4.12.

D'après les Tableaux 4.10 et 4.11, on peut voir que pour le verre Er:TZBO, une valeur d'éclatement du champ cristallin de 383,7 cm⁻¹ qui a été trouvée pour le multiplet $^4I_{15/2}$. Cette valeur est supérieure à 337,7 cm⁻¹ trouvée dans le verre Er:NKZACl, aussi supérieure à la valeur de 233,3 cm⁻¹ trouvée dans le verre oxyfluorogermanotellurite dopé Er³⁺[10]. Les calculs des fonctions d'ondes ont montré que les sous-niveaux de champ cristallin $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$ et $^4F_{9/2}$ correspondent à des états purs à plus de 99,8 % dans les verres Er:NKZACl et 99,6 % dans les verres Er:TZBO.

B_q^k	Er:TZBO	Er:NKZACl	EGT2 (*)
B_0^2	-14.342	-283.594	891.315
B_2^2	751.227	188.011	287.125
B_0^4	903.770	1588.030	84.297
B_2^4	-287.164+367.776i	-295.038-14.921i	106.943-54.001i
B_4^4	24.305-337.51i	-191.989-16.112i	45.729-86.293i
B_0^6	201.057	-71.900	-167.264
B_2^6	-56.617-209.948i	-171.192-3.117i	43.215-16.669i
B_4^6	-72.31+151.858i	-448.423-44.484i	22.875+15.583i
B_6^6	-1.179+26.064i	-79.460-14.447i	-14.120+39.120i

Tableau 4.12: Paramètres de champ cristallin B_q^k calculés pour la symétrie du groupe de symétrie ponctuel C_2 dans les verres Er:NKZACl, Er:TZBO et EGT2[10].(*) EGT2 :30 GeO₂-30 TeO₂-15 ZnO-10 Na₂CO₃-10 CaF₂-3 La₂O₃-2 ErF₃. Tous les nombres sont exprimés en cm⁻¹.

Afin de comparer l'intensité du champ cristallin exercé autour des électrons 4f de l'Er³⁺ dans les verres Er:TZBO et Er:NKZACl, avec celle observée dans d'autres matériaux, nous avons calculé le nombre N_v introduit par Auzel et Malta [25], défini comme étant la force de champ cristallin, suivant la relation :

$$N_v = \left[\sum_{k,q} \frac{4\pi}{2k+1} (B_q^k)^2 \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

Nous avons trouvé que $N_v=2257$ cm⁻¹ dans le verre Er:TZBO et $N_v=2171$ cm⁻¹ dans le verre Er:NKZACl. Ces valeurs sont bien supérieures au $N_v=1589$ cm⁻¹ déjà trouvée dans le verre oxyfluorogermanotellurite dopé Er³⁺ [10]. La différence entre les trois champs cristallins dans les trois verres se manifeste à travers les différents signes des paramètres B_q^k et les différentes contributions à l'intensité globale du champ cristallin des paramètres B_q^2 , B_q^4 , et B_q^6 . Dans les deux verres de cette étude, la contribution la plus importante provient de la sommation sur les paramètres B_q^4 , alors que dans le verre oxyfluorogermanotellurite dopé Er³⁺ [10], elle provient de ceux B_q^2 . Le rapport des contributions des paramètres B_q^2 , entre les verres Er:TZBO et Er:NKZACl s'élève à $\approx 7,5$, tandis que celui des ensembles de paramètres B_q^4 et B_q^6 s'élève à $\approx 0,5$ et $\approx 0,4$, respectivement.

Si nous définissons les nombres N_q^k , selon la formule (4.5), en fixant $k = 2, 4, 6$, respectivement, et en restreignant la sommation sur l'indice q , alors nous voyons que dans les verres oxyfluorogermanotellurates dopés Er³⁺ et Er:TZBO, nous avons $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ et $N_q^2 > N_q^4 > N_q^6$, alors que dans le verre Er:NKZACl nous avons $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ mais $N_q^4 > N_q^6 > N_q^2$. En termes de paramètres de qualité spectroscopique, Ω_2/Ω_6 et Ω_4/Ω_6 , les verres oxyfluorogermanotellurites dopés Er³⁺ et Er:NKZACl sont plus proches l'un de l'autre (respectivement 6,3 contre 6,7 et 1,7 contre 2,0) que de l'Er:TZBO (4,7 et 1,4, respectivement). Calibration des sections efficaces d'émission par la méthode Fuchtbauer-Ladenburg (FL) et la méthode de réciprocité (RM)

Dans la Figure 4.9 sont représentés les spectres d'émission à température ambiante (RT) de la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, après excitation à 974 nm, des verres non traités thermiquement Er:TZBO et

Er:NKZACl. Ces spectres sont calibrés en unités de section efficace par la méthode Fuchtbauer–Ladenburg (FL), et la méthode de réciprocité (RM). La calibration en unités de section efficace par les méthodes FL et RM a été effectuée, en utilisant les rapports de branchement β et les durées de vie radiative τ_{rad} issues de l'analyse de J-O d'une part (Section 1.4.2), et les fonctions de partition Z induites par les calculs de champ cristallin, d'autre part (Section 1.5).

D'après la Figure 4.9, on peut remarquer que la valeur maximale de la section efficace d'émission ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (avec les méthodes FL et RM) dans le verre Er:TZBO est légèrement supérieure à celle obtenue dans le verre Er:NKZACl. De plus, les positions de zéro phonon correspondent bien dans les deux systèmes de verre pour les spectres calibrés RM et FL. En tenant compte de la précision de la méthode de J-O, on peut également considérer que la durée de vie radiative de J-O est très bien recoupée par la méthode de réciprocité. A noter que dans la référence [10], un facteur 3 a été introduit par erreur dans l'étalonnage Fuchtbauer-Ladenburg des spectres d'émission en unités de section efficace, ce qui a conduit à une augmentation "déraisonnable" des durées de vie radiative des niveaux ${}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{11/2}$. Cela suggère qu'il y a un effet très faible de réabsorption dans ces verres, dans la gamme spectrale proche infrarouge. Il est maintenant intéressant de comparer les durées de vie radiative à celles obtenues expérimentalement.

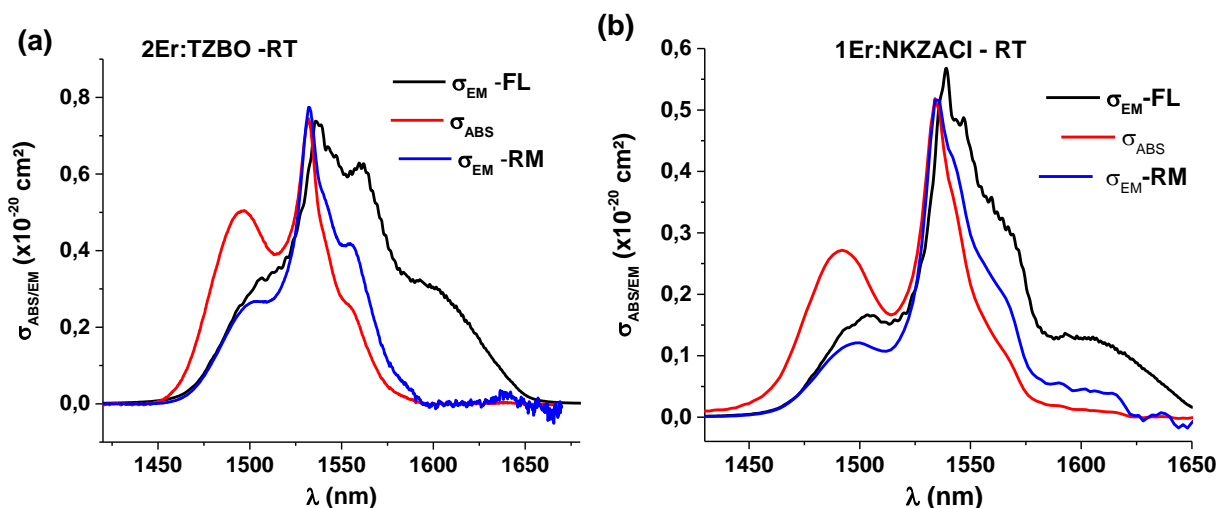


Figure 4.9 : (a) Spectre d'Absorption, spectre d'émission calibré par la méthode RM- et FL-, à $\sim 1.54 \mu\text{m}$ du Er:TZBO, et (b) du verre Er:NKZACl.

1.6 Déclin de fluorescence des ions d'Er³⁺ dans les verres TZBO et NKZACl

Les Figures 4.10 et 4.11 montrent les déclins de fluorescences à 1535 nm, 980 nm et 540 nm, correspondant aux transitions : ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et $({}^4S_{3/2}, {}^2H_{11/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ respectivement. Les taux radiatifs résultants sont présentés dans le Tableau 4.13. Les déclins présentent un comportement complexe, avec une pente linéaire classique à des temps plus longs et un comportement non linéaire à des temps courts, révélant un chemin de désexcitation plus complexe

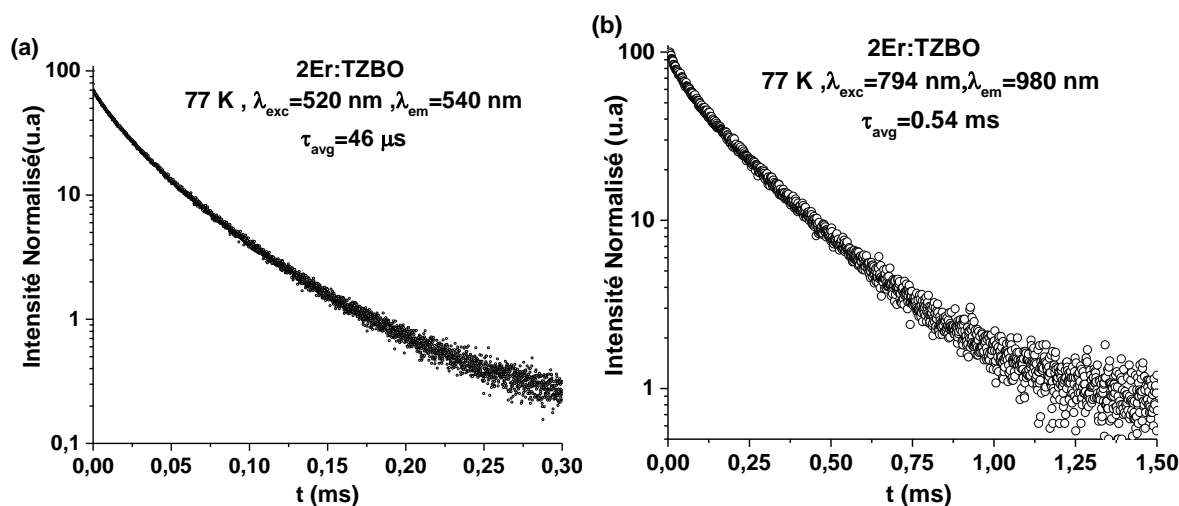
ou des transferts d'énergie non radiatifs. Pour cette raison, il convient de calculer une durée de vie moyenne à l'aide de l'expression suivante [26-27] :

$$\tau_{avg} = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} \quad (4.6)$$

Le rendement quantique d'émission de ${}^4I_{13/2}$, défini comme $\eta = (\tau_{exp}/\tau_{rad}) \times 100$, avec $\tau_{exp} \approx \tau_{avg}$, est beaucoup plus faible dans Er:NKZACL (20,25 %) que dans Er:TZBO (85,60 %). La diminution de rendement quantique dans le verre Er:NKZACL pour toutes les émissions suggère des pertes non radiatives très importantes tels que les transferts d'énergie, les émissions de multi- phonons ou même l'extinction par les groupes OH[28].

Transitions	Er:TZBO			Er:NKZACL		
	τ_{avg} (ms)	τ_{rad} (ms)	η (%)	τ_{avg} (ms)	τ_{rad} (ms)	η (%)
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	2.97	3.47	85.60	1.770	8.74	20.25
${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.54	2.82	19.10	0.006	8.13	0.06
$({}^4S_{3/2}, {}^2H_{11/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$	0.05	0.02	230 (*)	0.002	0.04	5.00

Tableau 4. 13 : Durées de vie expérimentales (moyennes), durées de vie radiatives et les rendements quantiques des émissions $({}^4S_{3/2}, {}^2H_{11/2}) \rightarrow {}^4I_{13/2}$ et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dans les verres Er:TZBO et Er:NKZACL. (*) Le rendement quantique apparent de l'émission $({}^4S_{3/2}, {}^2H_{11/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dans Er:TZBO est supérieur à 100 % en raison de mécanismes de relaxation croisée impliquant les niveaux d'énergie métastables ${}^4I_{13/2}$ ou ${}^4I_{15/2}$



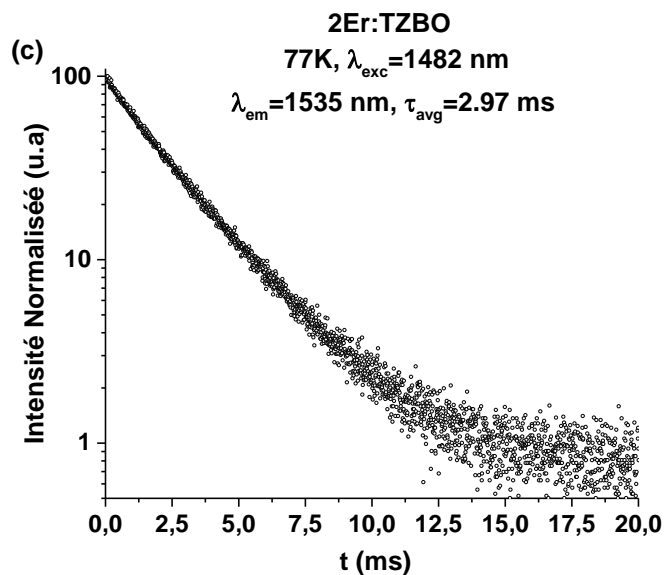


Figure 4.10: Déclins de fluorescence des ions d' Er^{3+} (a) $\lambda_{em}=540$ nm ($^4S_{3/2}$), (b) $\lambda_{em}=980$ nm ($^4I_{11/2}$) and (c) $\lambda_{em}=1535$ nm ($^4I_{13/2}$) dans le verre Er: TZBO à 77 K.

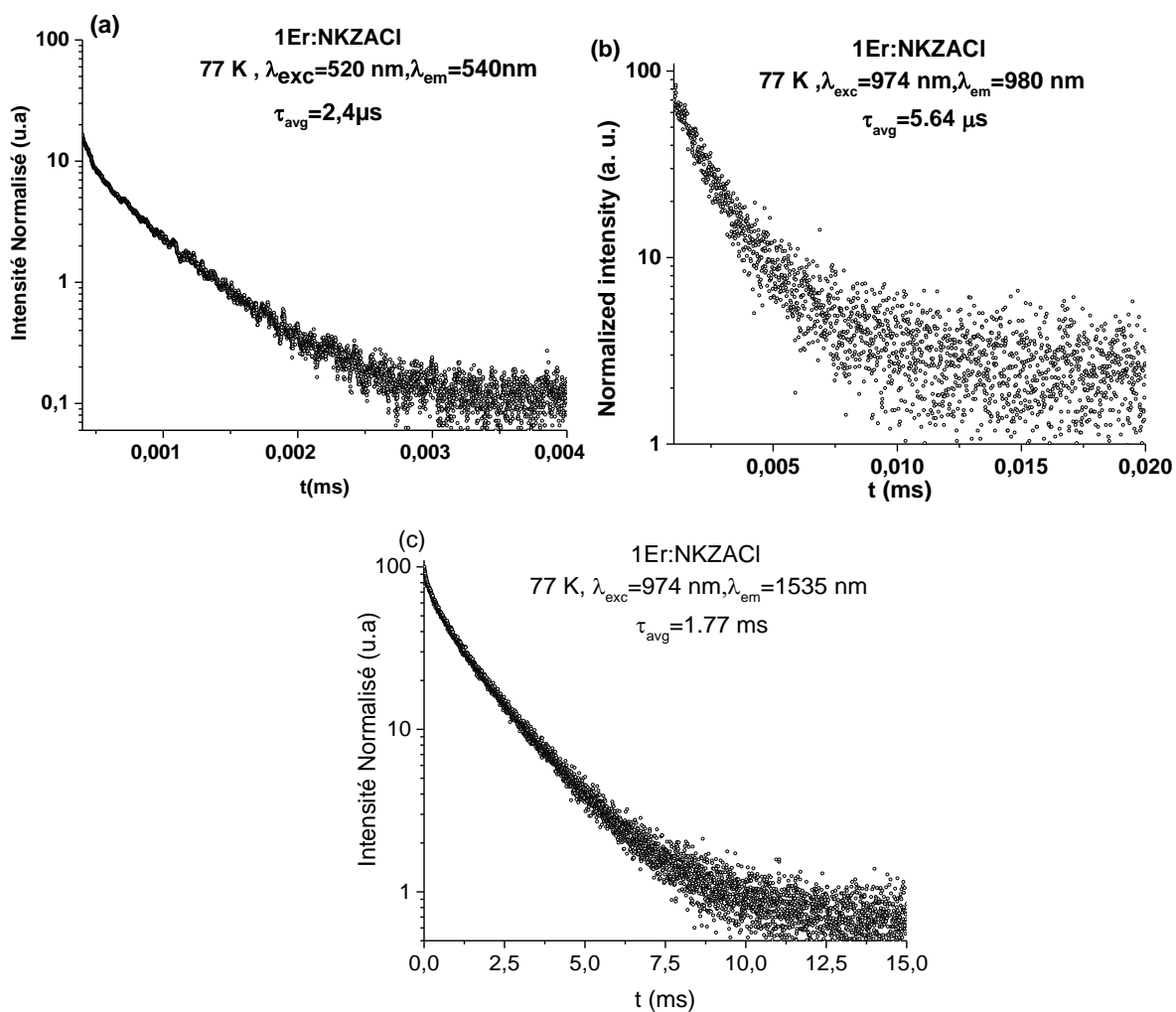


Figure 4.11 : Déclin de fluorescence des ions d' Er^{3+} (a) $\lambda_{em}=540$ nm ($^4S_{3/2}$), (b) $\lambda_{em}=980$ nm ($^4I_{11/2}$) and (c) $\lambda_{em}=1535$ nm ($^4I_{13/2}$) dans le verre Er: TZBO à 77 K.

1.7 Conclusions :

Dans cette première partie, on a présenté et discuté les différents résultats des propriétés physico-chimiques, structurales et spectroscopiques des verres synthétisés Er :NKZACl et Er :TZBO. Cette caractérisation a mis en exergue les résultats suivants :

- Nous avons établi que les verres préparés dans cette étude sont thermiquement stables ($\Delta T \geq 94$ K).
- Les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt pour les verres Er:NKZACl et Er:TZBO sont tous dans l'ordre $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, ce qui est similaire à ce que l'on trouve couramment dans les verres de phosphates et de tellures dopés Er^{3+} .
- Les diagrammes des niveaux d'énergie pour les ions d' Er^{3+} dans les verres NKZACl et TZBO ont été obtenus à partir de spectres d'émission à 77 K, complétés par des calculs de champ cristallin d'un hamiltonien affiné de symétrie C_2 . La force du champ cristallin est $N_V = 2257 \text{ cm}^{-1}$ dans Er:TZBO et de 2171 cm^{-1} dans Er:NKZACl.
- Le verre Er:TZBO présente des valeurs plus élevées de section efficace d'émission stimulée et de rendement quantique pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Ces propriétés démontrent que ce verre peut être utilisé pour des applications dans le domaine de l'émission laser et de l'amplification optique dans la région spectrale de $1.5 \mu\text{m}$.

2 Verres dopés Eu^{3+} : Etude des propriétés physico-chimiques, structurales, optiques et spectroscopiques.

2.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons une série de mesure des propriétés physico-chimiques, structurales, optiques et spectroscopiques de deux verres de phosphates dopés Europium (Eu^{3+}) présentés dans la Figure 4.12. Le Tableau 4.14 récapitule les proportions molaires des constituants chimiques et les dénominations des deux verres de phosphate dopés Eu^{3+} que nous avons élaborés:

Nomenclature	Composition de la matrice (%mol)
PNZFEu_{0.5}	70% NaPO ₃ -20% ZnO-10% ZnF ₂ -0.5% Eu ₂ O ₃
PNZClEu_{0.5}	70% NaPO ₃ -20% ZnO-10% ZnCl ₂ -0.5% Eu ₂ O ₃

Tableau 4.14 : Compositions des échantillons synthétisés.

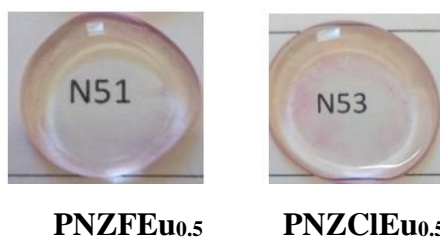


Figure 4.12 : Photos des verres dopés Eu^{3+} .

2.2 Compositions chimiques des verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5} mesurées par EDS/WDS :

La composition chimique des verres a été déterminée par EPMA/WDS/EDS et présentée dans les tableaux 4.15 et 4.16, pour les verres PNZFEu_{0.5} (Na, P, Zn, F, Cl, O, Eu) et PNZClEu_{0.5} (Na, P, Zn, F, Cl, O, Eu), respectivement (voir les figures 3, 4 présentés en Annexe). On constate la présence du Fluor dans le verre PNZClEu_{0.5} qui peut être due aux conditions de la synthèse (la présence des résidus du fluor dans le creuset). Aussi, la présence des éléments (K, Si, Ca) sont des impuretés causées par le polissage. Enfin, la présence du carbone est due à la carbonisation des échantillons afin de les rendre conducteurs pour que la caractérisation par WDS soit possible. Les concentrations en ions Eu^{3+} ont également été mesurées ; des concentrations moyennes de 1.763×10^{20} et $1.689 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour le PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5} sont respectivement utilisées dans cette étude.

Echantillon	70%NaPO ₃ -20%ZnO-10%ZnF ₂ -0.5%Eu ₂ O ₃ (PNZFEu _{0.5}) (% mol)		
Atomes	Nombre d'atomes	% Atomique (Théo)	% Atomique (Exp)
Na	70	16.568	18.438
P	70	16.57	15.744
Zn	30	7.1005	6.752
F	20	4.733	2.506
O	231.5	54.792	55.941
Eu	1	0.236	0.225
Cl	0	0	0.01
K	0	0	0.327
Si	0	0	0.04
Ca	0	0	0.02

Tableau 15. Analyse EPMA/WDS du verre PNZFEu_{0.5}

Echantillon	70%NaPO ₃ -20%ZnO-10%ZnCl ₂ -0.5%Eu ₂ O ₃ (PNZClEu _{0.5}) (% mol)		
Atomes	Nombre d'atomes	% Atomique (Théo)	% Atomique (Exp)
Na	70	16.56	17.92
P	70	16.57	15.849
Zn	30	7.1005	6.491
F	0	0	2.697
O	231.5	231.5	55.685
Eu	1	0.236	0.127
Cl	20	4.733	0.738
K	0	0	0.32
Si	0	0	0.04
Ca	0	0	0.02

Tableau 16. Analyse EPMA/WDS du verre PNZClEu_{0.5}

2.3 Stabilité thermique des verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5}

La Figure 4.13 présente la courbe DSC des verres (PNZFEu_{0.5}) et (PNZClEu_{0.5}). Les températures caractéristiques mesurées sont : la température de transition vitreuse T_g , la température de début de cristallisation T_X , et la température de cristallisation T_C , qui sont regroupées dans le Tableau 4.17. Afin d'évaluer la stabilité thermique contre la dévitrification, une différence de température est généralement utilisée comme suit : $\Delta T = T_X - T_g$ [3-4]. On constate alors que pour ces deux échantillons, le critère de stabilité thermique est largement respecté avec des ΔT bien supérieurs à 100°C. Par comparaison entre les deux échantillons, on constate que l'ajout de ZnF₂ dans la structure de phosphate permet d'avoir des températures T_g et T_X bien supérieures à celles obtenues avec l'ajout de ZnCl₂. Ce résultat nous permet de confirmer que l'ajout de ZnF₂ augmente la stabilité thermique des verres phosphatés.

Verres	T_g (°C)	T_X (°C)	T_C (°C)	ΔT
PNZClEu _{0.5}	286	427	488	141
PNZFEu _{0.5}	302	464	506	162

Tableau 4.17 : Températures caractéristiques des verres étudiés.

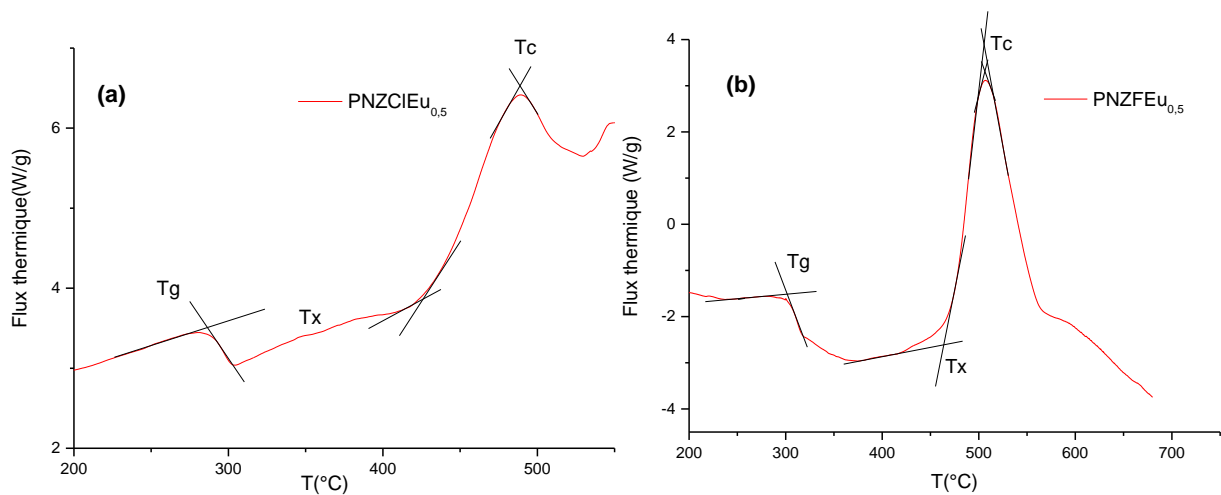


Figure 4.13: Courbe DSC des verres (a) $PNZClEu_{0.5}$ et (b) $PNZFEu_{0.5}$

2.4 Propriété structurale des verres $PNZFEu_{0.5}$ et $PNZClEu_{0.5}$

La Figure 4.14 montre les diffractogrammes des rayons X (XRD) des échantillons de verre $PNZFEu_{0.5}$ et $PNZClEu_{0.5}$ élaborés. On constate l'absence de tout pic de diffraction distinct et pointu. Par ailleurs, on note une large bosse aux faibles angles de diffusion permettant d'évaluer la nature amorphe de ces verres. Le traitement thermique à $380^{\circ}C$ pendant 1h de l'échantillon $PNZClEu_{0.5}$ (voir Figure 4.14-(b)), montre des pics de diffraction indiquant la présence de phases cristallines. La recherche de la vitrocéramique par un affinement de traitement thermique est une des perspectives de cette étude.

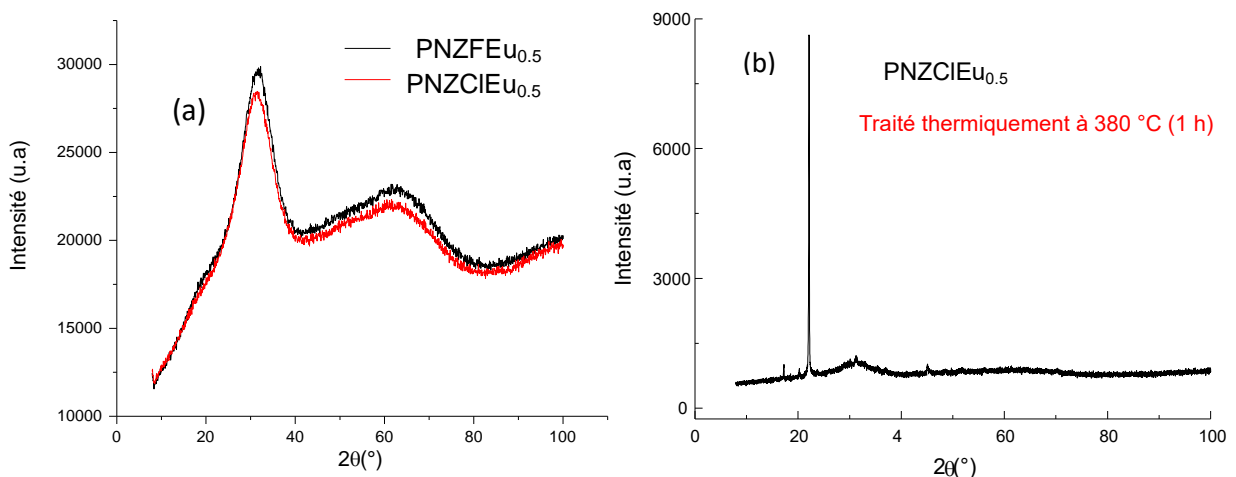


Figure 4.14 (a).diagramme de diffraction des rayons X des verres $PNZFEu_{0.5}$ et $PNZClEu_{0.5}$ (b).diagramme de diffraction des rayons X du verre recuit $PNZClEu_{0.5}$ à $380^{\circ}C$ pendant 1 h .

2.5 Energie de gap et l'énergie d'Urbach

L'absorption due à la transition bande à bande des matériaux amorphes peut être analysée à l'aide de gap optique [29]. A partir des spectres d'absorption, on peut estimer l'énergie de gap optique (E_{opt}) des verres, en utilisant la règle de Davis et Mott [30] :

$$\alpha(\nu) = \frac{A(h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (4.7)$$

où A est une constante de proportionnalité, E_{opt} est l'énergie du gap optique, $h\nu$ est l'énergie du photon incident, et n est un indice qui dépend de la nature de la transition : indirecte quand $n=2$, ou directe pour $n=1/2$. La Figure 4.15 présente la variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique E des verres synthétisés. L'intersection de la droite d'ajustement de ces courbes avec l'axe des abscisses, donne la valeur du gap optique E_{opt} . Les résultats de cette analyse sont rapportés dans le Tableau 4.18 pour une proportion molaire fixe de ZnO (20 %). La substitution de $ZnCl_2$ ou ZnF_2 à $NaPO_3$ conduit à la variation du gap direct de 4,48 à 4,52 eV et de 4,30 à 4,37 eV pour le gap indirect. Ces systèmes de verres ont des valeurs d'énergie de gap optique plus élevées que les verres rapportés par TBLFE [29] et $EuSr_{10}ZnPbP$ [31]. La valeur élevée du gap optique confirme le caractère isolant des systèmes de verre $PNZF_{Eu_{0,5}}$ et $PNZCl_{Eu_{0,5}}$ [31].

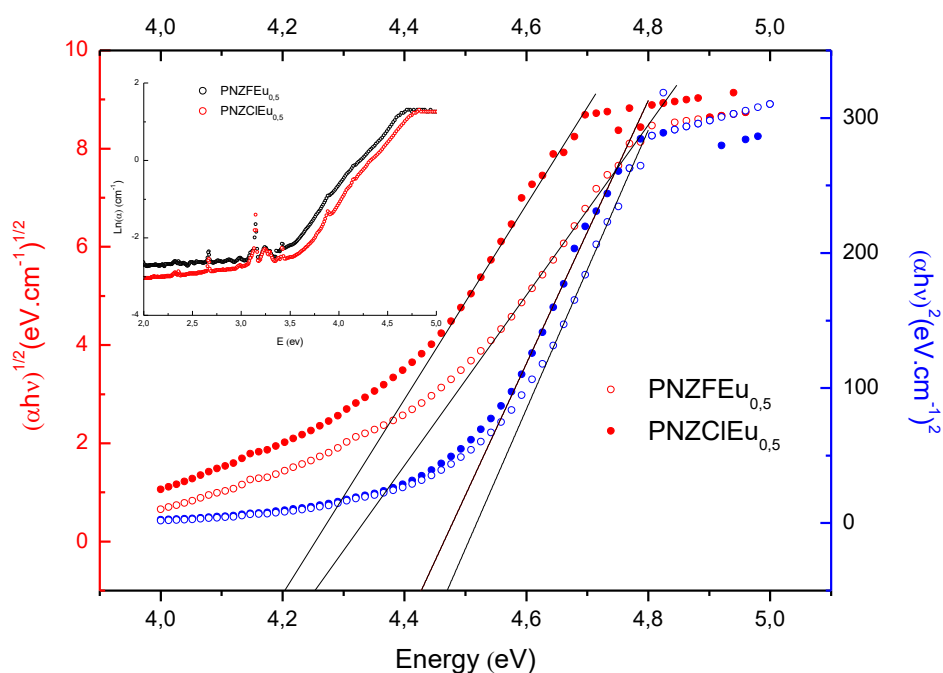


Figure 4.15 : Variation du gap direct, indirect et l'énergie d'Urbach des verres $PNZF_{Eu_{0,5}}$ et $PNZCl_{Eu_{0,5}}$

Echantillons	Energie de gap directe (eV)	Energie de gap indirecte (eV)	Energie d'Urbach (eV)	Ref
PNZFEu _{0.5}	4.52	4.37	0.34	[ce travail]
PNZClEu _{0.5}	4.48	4.30	0.35	[ce travail]
EuSr10ZnPbP	4.45	4.04	0.37	[8]
TBLFE	2.69	2.62	0.24	[9]

Tableau 4.18 : Gap optique direct ($n=1/2$), et indirect ($n=2$), Energie d'Urbach des verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5}

L'énergie d'Urbach E_U donne une information sur le désordre dans le matériau. L'ajustement théorique de la courbe semi-logarithmique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, nous a permis de déterminer l'énergie E_U , exprimée par l'équation d'Urbach[29] :

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (4.8)$$

où α_0 est une constante, E_U est l'énergie d'Urbach. E_U peut être obtenue à partir de la courbe $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ illustrée dans l'encadré de la Figure 4.15. Les valeurs d'énergie d'Urbach sont respectivement 0,34 eV pour PNZFEu_{0.5} et 0,35 eV pour PNZClEu_{0.5}. Ces valeurs sont similaires au système EuSr10ZnPbP [31] et supérieures au verre TBLFE [29]. L'augmentation de E_U indique un nombre plus élevé de défauts ponctuels dans les systèmes de verre [31].

2.6 Spectroscopie d'absorption des ions Eu³⁺ dans les verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5}

Les spectres d'absorption des verres PNZF, PNZCl dopés 0,5%Eu₂O₃ dans la région spectrale UV-VIS et NIR sont présentés dans la Figure 4.16. Le spectre d'absorption présente cinq bandes d'absorption attribuées aux transitions d'absorption de l'état fondamental ⁷F₀ aux états excités plus élevés ⁵G₂, ⁵D₂, ⁵D₁, ⁵L₆ et ⁷F₆, respectivement. Les bandes d'absorption ⁷F₀→⁵D_J sont en revanche faibles, les niveaux ⁷F_{0,1} → ⁷F₆ situés dans la région IR sont plus forts et sont bien résolus grâce à la règle du spin autorisé. La bande d'absorption assignée comme ⁷F₀-⁵L₆ s'avère plus intense que les autres transitions, bien qu'elle soit interdite par les règles de sélection ΔS et ΔL mais autorisée par la règle de sélection ΔJ . L'intensité de la transition permise par le dipôle magnétique (DM) ⁷F₀-⁵D₁ est relativement plus faible que celle de la transition permise par le dipôle électrique (ED) induit par ⁷F₀-⁵D₂ (transition hypersensible) dans les deux verres. La Figure 4.17 présente le diagramme énergétique des ions d'Eu³⁺ obtenus à partir des spectres d'absorption UV-Visible et IR des verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5}. Les bandes d'absorption correspondent à l'excitation optique f-f du niveau fondamental ⁷F₀ et des niveaux ⁷F₁ thermiquement peuplés aux états excités de l'ion Eu³⁺ se chevauchent pratiquement. En effet, le premier niveau d'ions libres excités ⁷F₁ d'Eu³⁺ n'est qu'à environ 380 cm⁻¹ au-dessus de l'état fondamental ⁷F₀. Cette situation se présente dans le cas de

l'euporium à cause de sa configuration électronique donnant lieu à une différence énergétique très faible entre l'état fondamental et le premier état excité. Ce dernier peut se peupler facilement sous l'action de l'agitation thermique.

A température ambiante, la population thermique fractionnaire du niveau 7F_1 ne peut être négligée : environ 66 % des ions peuplent le niveau 7F_0 , 32 % le niveau 7F_1 et aussi environ 2 % le niveau 7F_2 . La section efficace d'absorption à 393,5 nm a été déterminée comme étant de $7,6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ pour les verres PNZFEu_{0,5} et PNZCIEu_{0,5}.

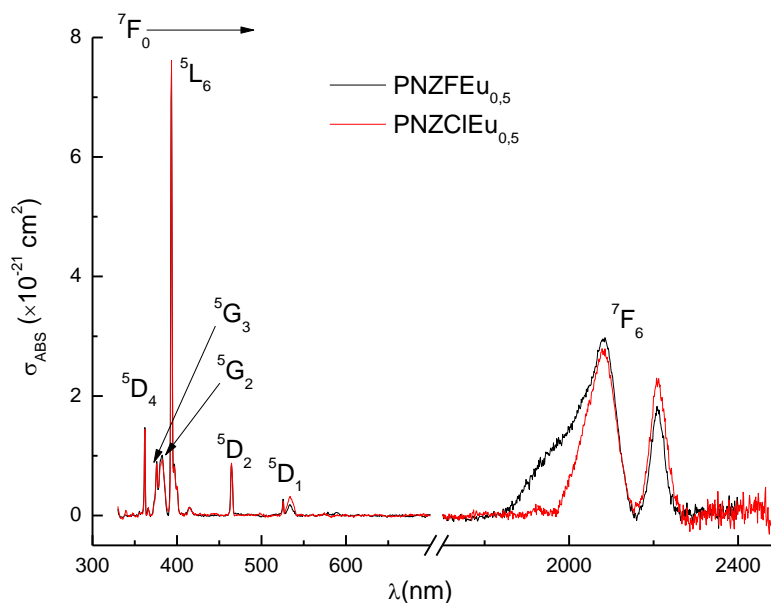


Figure 4.16 : Spectres d'absorption des verres PNZFEu_{0,5} et PNZCIEu_{0,5} à température ambiante (RT).

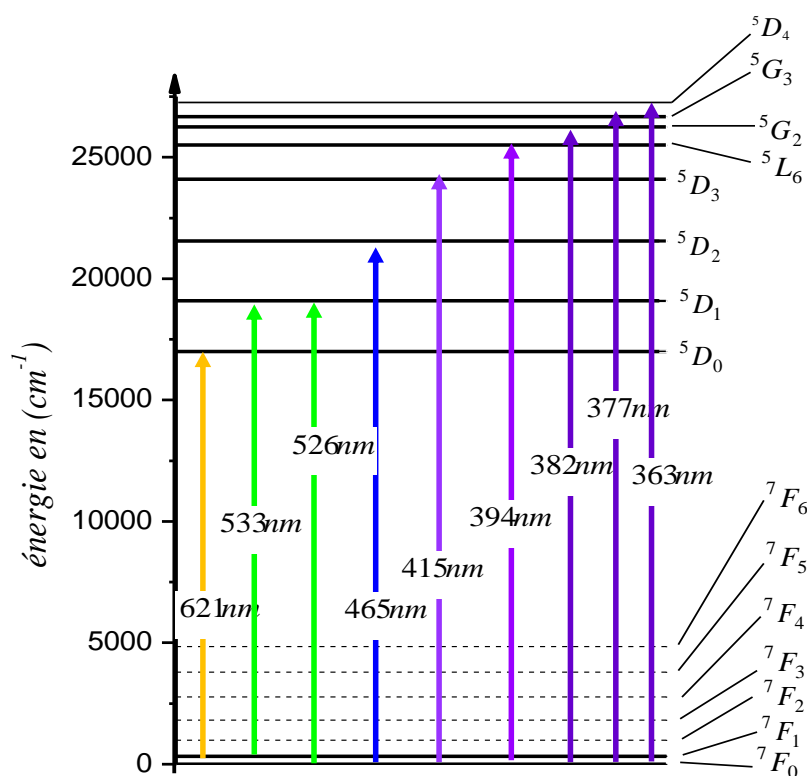


Figure 4.17 : Niveaux d'énergie observés par la spectroscopie d'absorption UV-visible des verres PNZFEu_{0,5} et PNZClEu_{0,5}

2.7 Spectroscopie d'émission : étude des spectres d'émission à température ambiante et à basse température (77K)

L'excitation à 465 nm de l'euprium trivalent correspond à la transition de l'état fondamental 7F_0 vers la bande du niveau excité 5D_2 . La désexcitation de ce niveau, donne des spectres de fluorescence à des transitions Stokes d'énergies plus basses que celle d'excitation. Dans le domaine du visible et proche IR. Les spectres d'émission des verres PNZFEu_{0,5} et PNZClEu_{0,5} sont présentés dans la Figure 4.18. Ils se composent des transitions bien connues autour de 579, 592, 616, 655, 699, 750, 814 nm correspondant aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$.

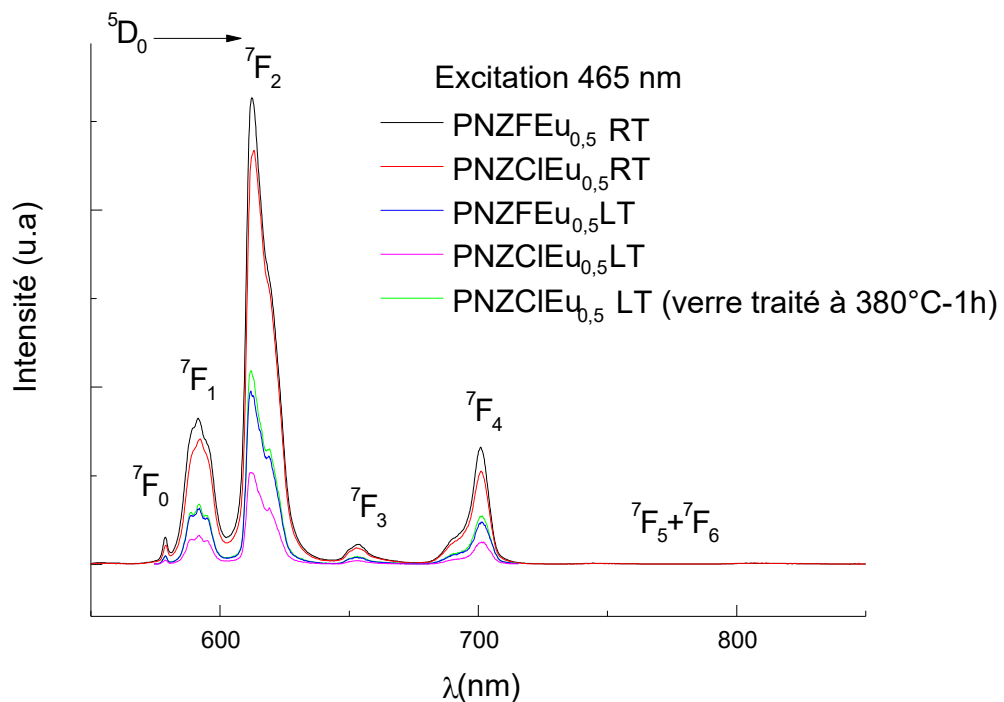


Figure 4.18 : Spectres d'émission à RT et LT des verres PNZFEu_{0,5}, PNZClEu_{0,5} et du verre PNZClEu_{0,5} recuit à 380°C pendant 1h.

Les mesures des spectres d'émission sont effectuées à température ambiante (RT) et à basse température (LT) T=77K. La Figure 4.19 schématise les transitions émises par l'Eu³⁺ à travers son diagramme énergétique. Généralement, l'émission orange due à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ domine lorsque les ions d'Eu³⁺ préfèrent occuper des sites de symétrie d'inversion, tandis que l'émission rouge provenant de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est prédominante lorsque ces ions résident dans un environnement fortement asymétrique [32]. En effet, l'intensité de ces transitions est une mesure de l'environnement local des ions Eu³⁺. De plus, la transition dipolaire électrique hypersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dépend fortement de la symétrie locale autour de l'ion Eu³⁺, cette transition est

extrêmement sensible à la symétrie du ligand et à la covalence des liaisons [33], et tend à être beaucoup plus intense dans les sites non-symétriques.

En revanche, la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est indépendante de la symétrie du ligand et de la covalence des liaisons. Dans le présent travail, l'intensité d'émission la plus forte concerne la transition, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, correspondant à une émission rouge intense à 616 nm du matériau. Cette observation indique que la symétrie locale autour des ions d' Eu^{3+} dans les matrices $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$ est faible, donc la majorité des ions d' Eu^{3+} sont situés dans un environnement asymétrique. Il est à noter que les intensités d'émission des verres $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$ à température ambiante, présentent une intensité importante par rapport à ceux à basse température.

La superposition de plusieurs spectres d'émission de verre $\text{PNZFEu}_{0.5}$, à température ambiante et à basse température, et également à différentes longueurs d'onde d'excitations est présentée dans la Figure 4.20. Elle montre un seul pic pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ce qui explique que le site est unidimensionnel. Par ailleurs, la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ se divise en trois bandes indiquant que le site cristallographique des ions Eu^{3+} est aussi bas qu'orthorhombique, monoclinique ou triclinique [34-35]. Un très petit décalage est observé au niveau de ces bandes en fonction du changement de longueur d'onde d'excitation.

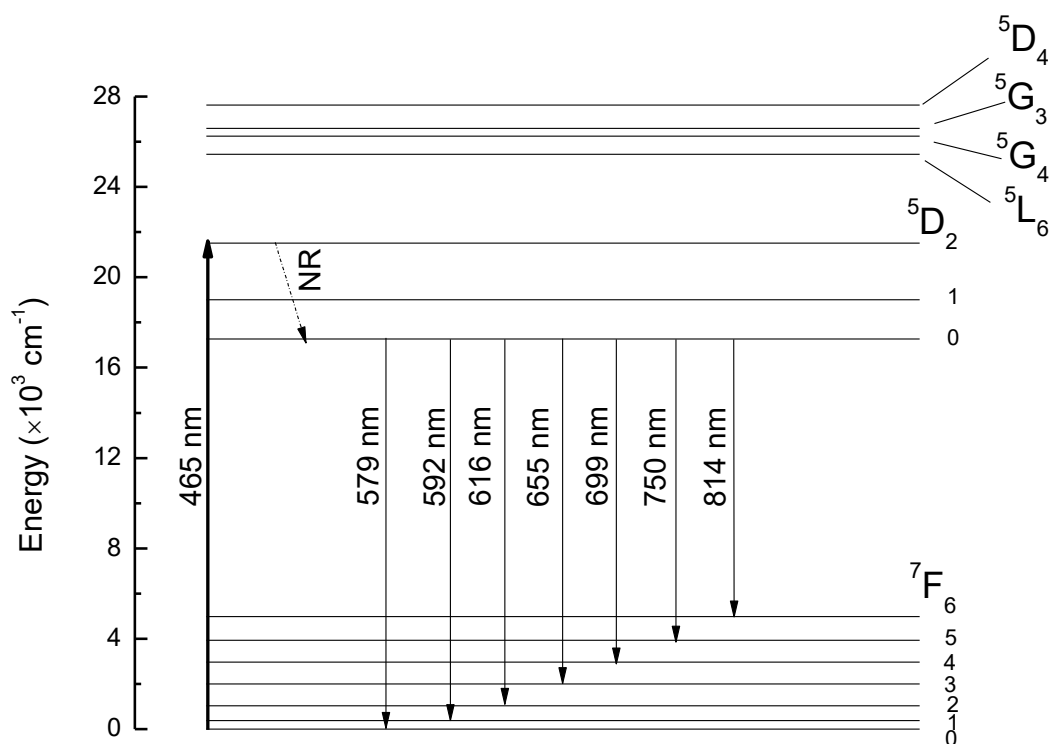


Figure 4.19 : Mécanisme d'émission de l' Eu^{3+} dans les verres $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$.

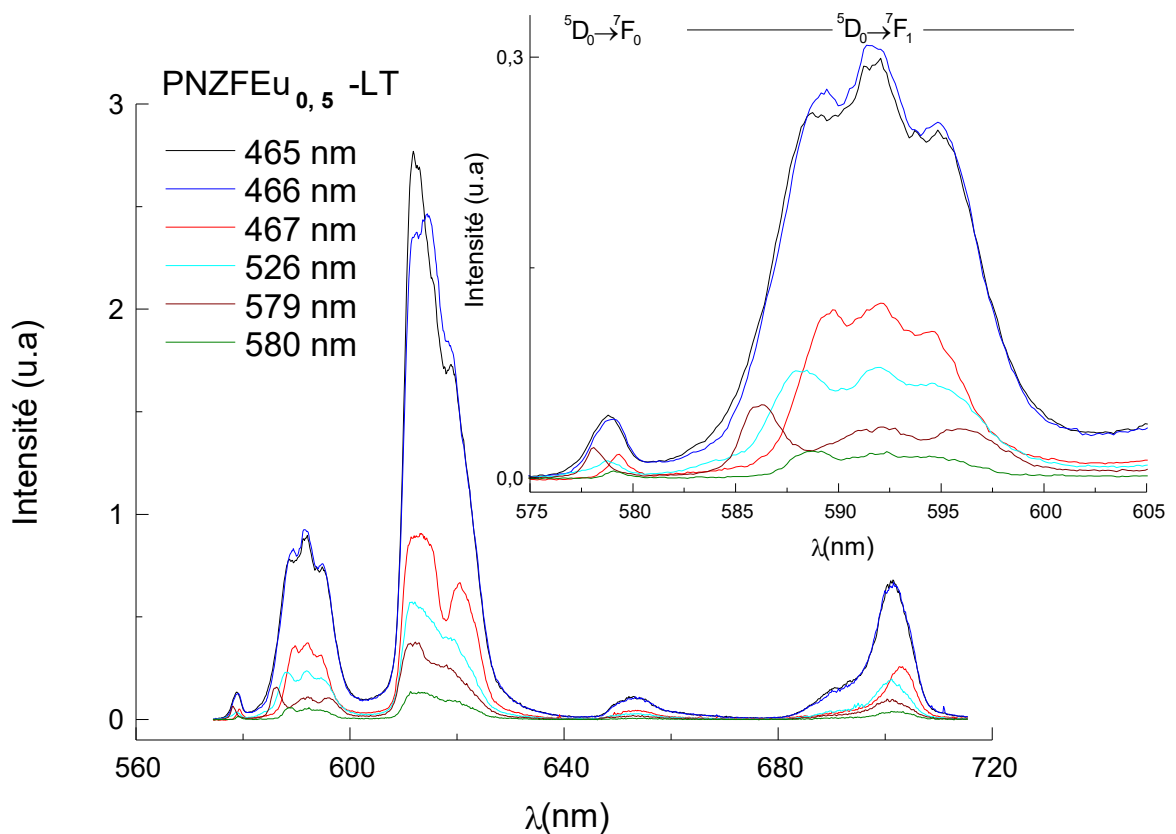


Figure 4.20: Spectres d'émission du PNZFEu_{0,5} à LT excités à différentes longueurs d'ondes.

2.7.1 Analyse de Judd-Ofelt des matrices PNZFEu_{0,5} et PNZClEu_{0,5}

Les paramètres d'intensité de J-O Ω_t ($t=2,4,6$) qui sont généralement dérivés de spectres d'absorption, sont des indicateurs importants pour prédire certaines propriétés radiatives telles que les forces d'oscillateurs, les rapports de branchement de luminescence, les probabilités de transfert d'énergie et la durée de vie radiative à l'état excité [36]. En raison de la structure particulière du niveau d'énergie d'Eu³⁺, les paramètres d'intensité de J-O ont été calculés à partir des spectres d'émission pour les deux verres. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.19, le paramètre d'intensité Ω_2 a été identifié comme étant associé à l'asymétrie et la covalence entre les ions TR et les anions ligands, les paramètres $\Omega_{4,6}$ sont liés à la rigidité des échantillons. Dans les deux verres PNZFEu_{0,5} et PNZClEu_{0,5}, l'ordre des paramètres Ω_t est: $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$. La grande valeur de Ω_2 pour les systèmes de verres indique une covalence plus forte des liaisons Eu-O.

Le rapport d'intensité de fluorescence intégré de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, le rapport d'asymétrie R, peut être considéré comme le paramètre spectroscopique clé pour estimer l'asymétrie du site et la covalence de la liaison chimique des ions Eu³⁺[37]. La valeur de ce rapport d'asymétrie est de 3,5-4 dans les verres, ce qui est élevé et révèle une forte asymétrie locale et la formation de la liaison forte Eu-O dans les verres, confirme le raisonnement ci-dessus. La Figure 4.21 montre les spectres d'émission des verres, calibrés en unité de section efficace par la méthode de (FL) à basse température et à température ambiante, après excitation à 465 nm.

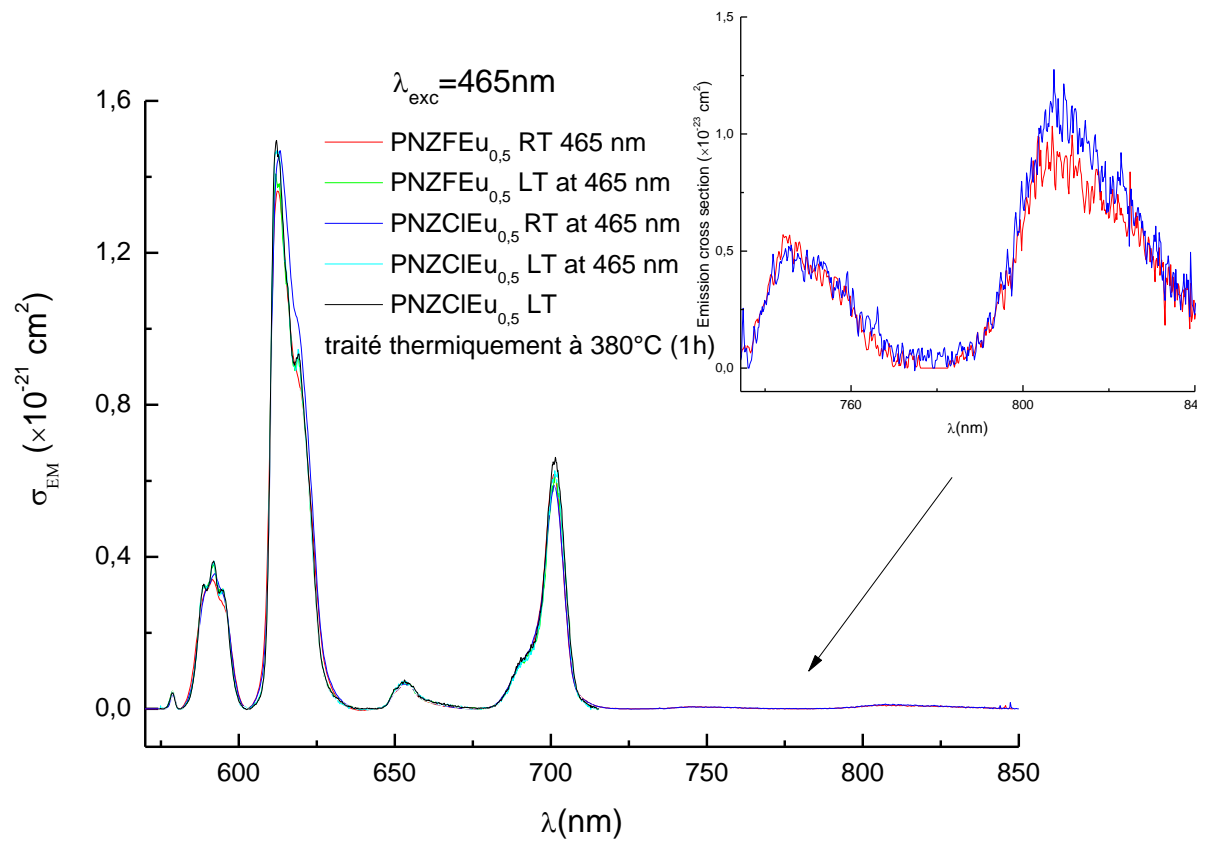


Figure 4.21 : Sections efficaces d'émissions stimulées des verres PNZFEu_{0,5} et PNZClEu_{0,5}, calibrés par la méthode Fuchtbauer-Ladenburg, à température ambiante (RT) et à basse température (LT).

Echantillons	Transitions	$\bar{\nu}(cm^{-1})$	Ω_2 ($\times 10^{20} cm^2$)	Ω_4 ($\times 10^{20} cm^2$)	Ω_6 ($\times 10^{20} cm^2$)	$f \times 10^{-6}$	A_R (s^{-1})	β_r (%)	R	τ_R (ms)	η (%)
PNZFEu_{0.5}-RT	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17280	5.96	2.80	1.41	0.0030	1.40	0.45	3.64	3.27	83.8
	→ ⁷ F ₁	16900				0.12	54.08	17.66			
	→ ⁷ F ₂	16230				0.47	196.8	64.29			
	→ ⁷ F ₃	15271				0.017	6.44	2.11			
	→ ⁷ F ₄	14308				0.14	45.55	14.88			
	→ ⁷ F ₅	13336				0.0022	0.61	0.20			
	→ ⁷ F ₆	12280				0.0052	1.26	0.41			
PNZFEu_{0.5}-LT	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17282	5.80	2.78	--	0.003	1.41	0.47	3.54	3.34	77.8
	→ ⁷ F ₁	16899				0.12	54.07	18.05			
	→ ⁷ F ₂	16230				0.45	191.7	64.01			
	→ ⁷ F ₃	15258				0.02	7.10	2.37			
	→ ⁷ F ₄	14302				0.14	45.23	15.01			
	→ ⁷ F ₅	--				--	--	--			
	→ ⁷ F ₆	--				--	--	--			
PNZClEu_{0.5}-RT	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17276	6.49	2.74	1.65	0.002	1.06	0.33	3.96	3.10	80.3
	→ ⁷ F ₁	16894				0.12	54.03	16.75			
	→ ⁷ F ₂	16222				0.51	214.1	66.39			
	→ ⁷ F ₃	15266				0.018	6.57	2.04			
	→ ⁷ F ₄	14309				0.14	44.63	13.84			
	→ ⁷ F ₅	13307				0.0022	0.64	0.20			
	→ ⁷ F ₆	12283				0.006	1.48	0.46			
PNZClEu_{0.5}-LT	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17286	5.92	2.41	--	0.003	1.42	0.47	3.61	3.29	77.2
	→ ⁷ F ₁	16899				0.12	54.08	17.79			
	→ ⁷ F ₂	16233				0.46	195.4	64.28			
	→ ⁷ F ₃	15259				0.02	7.40	2.43			
	→ ⁷ F ₄	14302				0.14	45.71	15.03			
	→ ⁷ F ₅	--				--	--	--			
	→ ⁷ F ₆	--				--	--	--			
PNZClEu_{0.5}-Traité thermiquement -LT	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17284	5.97	2.97	--	0.003	1.30	0.42	3.64	3.24	--
	→ ⁷ F ₁	16899				0.12	54.07	17.53			
	→ ⁷ F ₂	16231				0.47	197.2	63.95			
	→ ⁷ F ₃	15255				0.02	7.57	2.46			
	→ ⁷ F ₄	14303				0.15	48.21	15.63			
	→ ⁷ F ₅	--				--	--	--			
	→ ⁷ F ₆	--				--	--	--			

Tableau 4.19 : Analyse de Judd-Ofelt des verres PNZFEu_{0.5}, PNZClEu_{0.5} et du verre traité thermiquement PNZClEu_{0.5} : paramètres de J-O ($\Omega_{2,4,6}$), les forces d'oscillateurs f , les probabilités de transition radiatives (A_R), rapport de branchement (β_R), rapport d'asymétrie (R), la durée de vie radiative (τ_R) et le rendement quantique (η).

2.8 Analyse du champ cristallin

Afin d'étudier l'effet de la matrice hôte sur la structure électronique de l'ion dopant Eu^{3+} , les paramètres de champ cristallin (CF) ont été évalués en supposant une symétrie orthorhombique C_{2v} pour l'environnement local des ions d' Eu^{3+} , afin d'estimer la force CF subie par les ions d' Eu^{3+} [38-43]. En utilisant le modèle du hamiltonien de l'ion libre (HFI) [21], une analyse des niveaux d'énergie a été effectuée. Les énergies des niveaux Stark des multiplets 7F_1 et 7F_2 ont été obtenues à partir du spectre d'émission expérimental enregistré à 77K par déconvolution gaussienne des bandes présentées à la Figure 4.22. La différence d'énergie entre les niveaux Stark extrêmes pour les niveaux 7F_1 et 7F_2 est comparable dans les deux verres (voir Tableau 4.20). A partir des positions de niveau Stark des multiplets 7F_1 et 7F_2 , une analyse de champ cristallin CF a été réalisée, pour connaître la variation de la force CF agissant sur les ions Eu^{3+} dans les verres $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$. L'analyse CF a été réalisée en utilisant le formalisme de Wybourne [44].

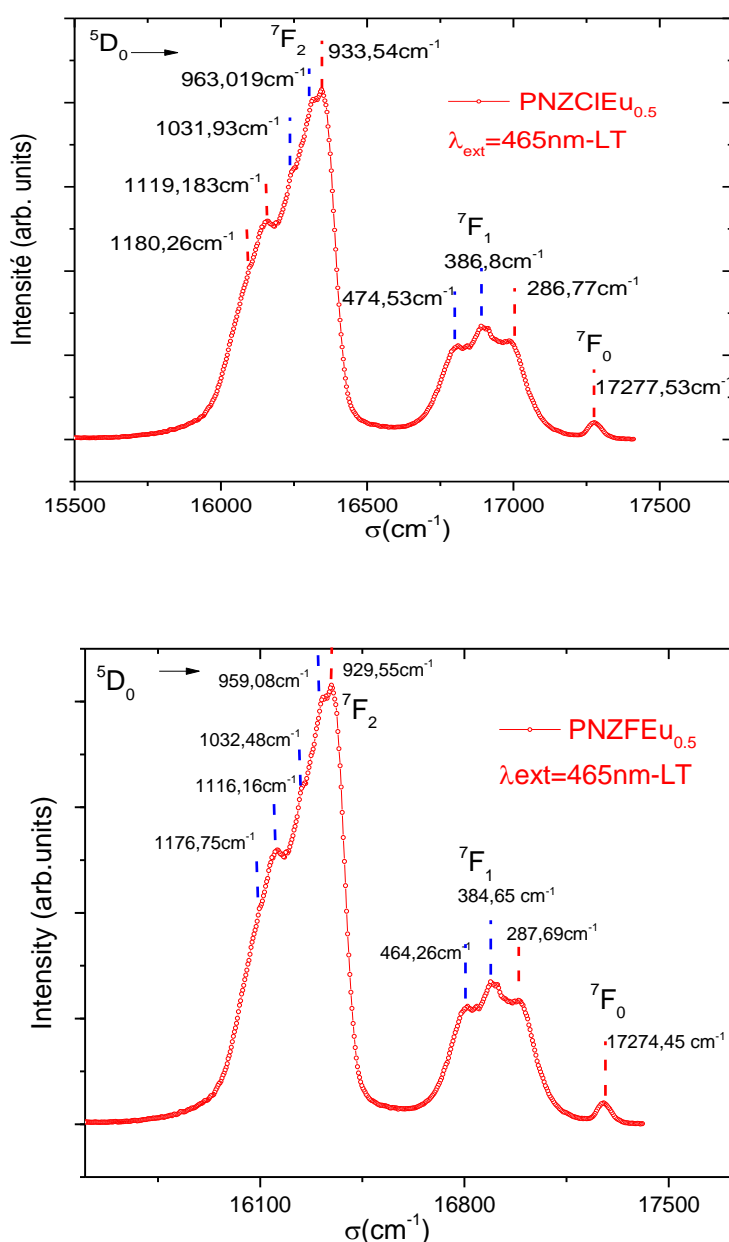


Figure 4.22: Éclatement des niveaux Stark ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$, des verres $\text{PNZFEu}_{0.5}$ and $\text{PNZClEu}_{0.5}$

Les paramètres de champ cristallin B_q^k ont été obtenus en donnant le meilleur accord entre l'éclatement en énergie expérimentale et calculée des multiplets 7F_1 et 7F_2 des ions Eu^{3+} (voir Tableau 4.20). Pour estimer la qualité de l'ajustement, l'écart quadratique moyen (rms) σ a été déterminé et trouvé égal à ± 3.35 et 2.40 cm^{-1} pour $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$, respectivement. Ces résultats révèlent un bon accord entre les énergies expérimentales et calculées [42].

Les paramètres B_q^k et leurs rapports B_2^2/B_0^2 et B_4^4/B_0^4 pour les verres actuels, sont présentés dans le Tableau 4.21 avec des paramètres similaires des verres PKBAFEu_{10} , PKBAEu_{10} et PKSAEu_{10} pour comparaisons [43, 45-46]. On peut remarquer que les paramètres CF sont comparables à ceux rapportés dans le Tableau 4.16 [43, 45-46]. Afin de comparer l'intensité du champ cristallin exercé autour des électrons 4f de l' Eu^{3+} dans les verres $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$, avec les matériaux phosphatés similaires [43, 45-46], nous avons calculé la force de champ cristallin S comme suit [47] :

$$S = \left\{ \frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{2k+1} \left(|B_0^k|^2 + 2 \sum_{q>0} |Re B_q^k|^2 + |Im B_q^k|^2 \right) \right\}^{1/2} \quad (4.9)$$

Nous avons trouvé que $S=296 \text{ cm}^{-1}$ dans le verre $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $S=287 \text{ cm}^{-1}$ dans le verre $\text{PNZClEu}_{0.5}$. Ces valeurs sont légèrement inférieures aux verres phosphatés rapportées dans les travaux [43, 45, 46]. L'intensité du champ cristallin plus élevée est due à la plus grande densité de charge et/ou à la distance Eu-O plus petite [45], tandis que la faible valeur de S peut être attribuée à la réduction de la densité de charge et/ou à l'augmentation de la distance Eu-O [48].

$2S+1L_j$ Crystal field levels	PNZFEu _{0.5}		PNZClEu _{0.5}	
	E _{exp}	E _{cal}	E _{exp}	E _{cal}
7F_0	0.0	0.1	0.0	0.8
7F_1	274.3	279.1	284.4	287.1
	380.7	379.8	391.7	392.3
	499.5	495.6	493.8	490.8
	904.5	900.0	903.4	899.3
7F_2	940	944.4	935.5	938.3
	984.1	980.6	977.3	974.4
	1047.2	1046.6	1035.9	1036.5
	1161.0	1165.4	1149.7	1152.9
5D_0	17280	17280.0	17277.0	17277.0
$\sigma(N)^{(a)}$	3.35(10)		2.40(10)	

(a): " σ " indique l'écart quadratique moyen entre les valeurs expérimentales et calculées ; "N" indique le nombre des niveaux utilisés dans le calcul.

Tableau 4.20 : Comparaison des niveaux d'énergies expérimentaux et calculés de l' Eu^{3+} dans les verres PNZF et PNZCl. Tous les nombres sont exprimés en cm^{-1} .

B_q^k	PNZFEu _{0.5}	PNZClEu _{0.5}	PKBAEu10 [45]	PKBAFEu10 [46]	PKSAEu10[43]
B_0^2	-550.825	-537.992	-314	-306	-479
B_2^2	-230.285	-196.010	-168	-215	-119
B_0^4	576.100	546.194	865	990	1321
B_2^4	12.199	37.344	358	292	275
B_4^4	-807.250	-793.882	-1073	-1100	-731
B_2^2/B_0^2	0.418	0.36	0.54	0.70	0.24
B_4^4/B_0^4	-1.40	-1.45	-1.24	-1.11	-0.55
S	296	287	364	380	396

Tableau 4.21 : Ensemble des paramètres de champ cristallin B_q^k et de force CF (S) calculés, pour la symétrie de groupe de points C_{2v} , dans les échantillons PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5}, comparés avec d'autres matrices vitreuses. Tous les nombres sont en cm^{-1} .

2.9 Déclin de fluorescence des ions d'Eu³⁺ dans les verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5}

Les déclins de fluorescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'Eu³⁺ dans les verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5}, correspond à une émission de 612 nm, ont été enregistrés à température ambiante et à basse température, après excitation à 465 nm. En raison du grand écart d'énergie entre le 5D_0 et le 7F_6 ($\sim 12\,000\,cm^{-1}$) comme le montre la Figure 4.23, la durée de vie du 5D_0 , généralement de l'ordre de quelques millisecondes, ne varie pas d'une manière significative en dessous de la température ambiante (300 K). Le déclin de fluorescence à partir de 5D_0 des ions d'Eu³⁺, est généralement exponentiel avec un temps d'accumulation initial variant de la μs à la ms dans différents hôtes en raison de la relaxation non radiative de 5D_1 et des états supérieurs [49].

Comme on peut le voir dans la Figure 4.23, il est clair que les profils des déclins sont presque mono-exponentiels et sont très similaires pour les deux systèmes. Généralement, l'intensité de fluorescence émise par les verres dopés aux ions terres rares varie avec la composition du verre hôte [50] et la concentration des ions terres rares. En effet, certains auteurs ont rapporté que si la concentration en ions Eu³⁺ augmente au-delà de 1,0 mol% [51-53], ou 2 mol% [54], la diminution de l'intensité de luminescence est observée (concentration quenching).

Le rendement quantique η pour le niveau 5D_0 peut être calculé, en utilisant la durée de vie de fluorescence expérimentale τ_{exp} et le taux radiative τ_{rad} par la relation

$$\eta = \frac{\tau_{mes}}{\tau_{rad}} \quad (4.10)$$

Les verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5} présentent des rendements quantiques élevés (**près de 80 %**) qui sont une conséquence de l'absence majeure de transitions non radiatives, telles que la relaxation multi phonon, la relaxation croisée et les énergies de phonons plus faibles. Cette valeur est supérieure (**~48%**) rapportée dans les verres Li₂B₄O₇:0.5Eu et CaB₄O₇:0.5Eu [55], et très proche du phosphore commercial Y₂O₃ (~95%) [56]. Le stockage d'énergie ($G = \sigma_{em} \times \tau_{exp}$) est un paramètre utilisé pour prédire la transition d'émission laser probable des ions d'Eu⁺³.

La section efficace stimulée décrit l'amplification optique maximale, peut être un paramètre important dans le développement d'applications laser à gain élevé et à seuil bas, tandis que le gain optique permet de concevoir des matériaux lasers actifs et hautement efficaces et stables. Le paramètre de gain optique pour l'émission rouge (⁵D₀→⁷F₂) est égal à 3,66×10⁻²⁴ Cm².S, ce qui est pratiquement identique au RLTB [57]. Il convient de mentionner que les émissions rouges présentent de bons paramètres laser qui fait de la matrice hôte un bon candidat laser pour ces émissions visibles.

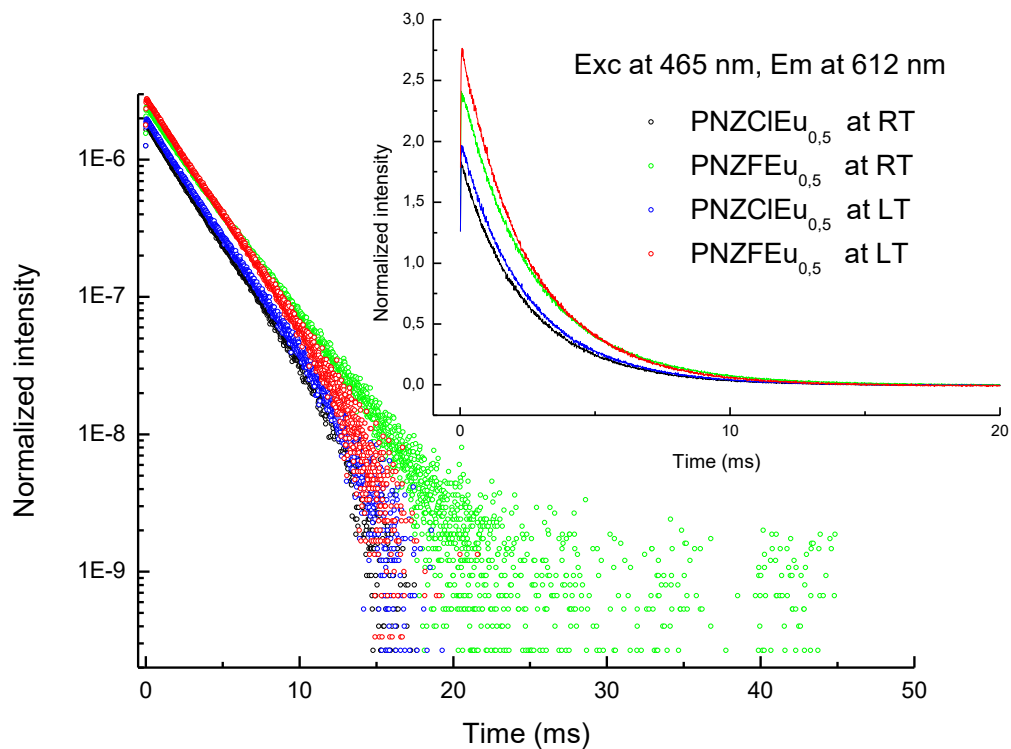


Figure 4.23 : Déclin de fluorescence dans les verres PNZFEu_{0.5} et PNZClEu_{0.5} à température ambiante (RT) et à basse température (LT).

2.10 Conclusions

Dans cette deuxième partie, on a présenté et discuté les différents résultats des propriétés : physico-chimiques, structurales, optiques et spectroscopiques des verres de phosphate dopés Eu^{3+} : $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$. Il a été montré que :

- La structure électronique des ions Eu^{3+} dans les verres de phosphate a été analysée à partir des spectres d'absorption et d'émission.
- Les éclatements énergétiques des transitions ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_{1,2}$ ont été utilisées pour estimer les paramètres B_q^k . Le nombre des niveaux d'énergie suggère que le site ionique d' Eu^{3+} dans les verres étudiés peut être décrit par une symétrie locale C_{2v} . L'intensité du champ cristallin a été calculée, et on a montré qu'elle varie avec la composition chimique de la matrice hôte.
- Les paramètres JO ont été calculés en analysant les spectres d'émission pour les verres synthétisés, à basse température (LT) et à température ambiante (RT). Une valeur relativement plus élevée du paramètre d'intensité Ω_2 indique une covalence plus élevée et/ou une asymétrie plus élevée autour des ions Eu^{3+} dans les matrices $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$.
- Une section efficace d'émission stimulée relativement grande, des rapports de branchement et de rendement quantique élevés confirmant que les verres étudiés émettent une luminescence rouge intense à 616 nm. Ces résultats indiquent que les verres $\text{PNZFEu}_{0.5}$ et $\text{PNZClEu}_{0.5}$ sont de bons matériaux pour les dispositifs optiques.

Références

- [1] S. Chaguetmi, A. Boutarfaia, M. Poulain, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 15 (2013) 605-609.
- [2] S. Dai, T. Xu, Q. X. Shein, X. Wang, *Journal of Rare Earths*, 26 (6) (2008) 915–918.
- [3] Y. Benmadani, A. Kermaoui, M. Chalal, W. Khemici, A. Kellou and F. Pellé, *Optical Materials.*, 35 (2013) 2234–2240.
- [4] D. R. Uhlmann, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 25 (1977) 42.
- [5] H. Liu, Y. Lu, Y. Qu, H. Lu, Y. Yue, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 450 (2016) 95–102.
- [6] S.H. Abdul Aziz, R. El-Mallawany, S. S. Badaron, H. M. Kamari, K. Amin Matori, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015) 5.
- [7] G. Wallez, F. Lucas, J.-P. Sourounand, M. Quarton, *Materials Research Bulletin*, 34 (1999) 1251-1261.
- [8] P. Scherrer, N. Gesell, W. Gott, *Math. Phys.*, (1918) 96.
- [9] M. Lesniak et al., *Materials*, 12 (2019) 3429.
- [10] H. Zanane, M. Velazquez, D. Denux, J.R. Duclère, J. Cornette, A. Kermaoui, H. Kellou, M. Lahaye, S. Buffière, *Opt. Mater.*, 100 (2020) 1–8.
- [11] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127 (1962) 750.
- [12] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 511.
- [13] Ph. Goldner, *Mol. Phys.*, 101 (7) (2003) 903–908.
- [14] C. K. Jorgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 281.
- [15] F. Auzel, *J. All. & Comp.*, 380 (2004) 9–14.
- [16] S. Babu, M. Seshadri, V. Reddy Prasad, Y. C. Ratnakaram, *Mat. Res. Bull.*, 70 (2015) 935–944.
- [17] A.F. Obaton, C. Labbe, P. Le Boulanger, B. Elouadi, G. Boulon, *Spectrochimica Acta Part A.*, 55 (1999) 263-271.
- [18] S. Hraiech, C. Bouzidi and M. Férid, *Phys. B Condens. Matter*, 522 (2017) 15–21.
- [19] S. Babu, M. Seshadri, V. Reddy Prasad, Y. C. Ratnakaram, *Mat. Res. Bull.*, 70 (2015) 935–944.
- [20] M. Pokhrel, G. A. Kumar, S. Balaji, R. Debnath and D. K. Sardar, “JUDD,” *J. Lumin.*, 132 (2012) 1910–1916.
- [21] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 3443–3457.
- [22] A. Ferrier, M. Velazquez, J.-L. Doualan, R. Moncorgé, *J. Opt. Soc. Am. B*, 24 (2007) 2526.
- [23] A. Ferrier, M. Velazquez, R. Moncorgé, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 1-11.
- [24] R. Francini, U. M. Grassano, G. G. Tarasov, *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 7975.
- [25] F. Auzel, O. Malta, *J. Phys.*, 44 (1983) 201.
- [26] E. Nakazawa, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton FL, 1999.
- [27] R. Belhoucif, M. Velazquez, O. Plantevin, P. Aschehoug, P. Goldner, G. Christian, *Optical Materials*, 73 (2017) 658-665.
- [28] S. Damodaraiah, V. Reddy Prasad, Y. C. Ratnakaram, *J. Alloys Comp.*, 741 (2018) 269-280.
- [29] S. Selvi, K. Marimuthu, G. Muralidharan, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 290–299.
- [30] E.A. Davis, N.F. Mott, *Philos. Mag.* 22 (1970) 0903–0922.
- [31] A.Maity, S.Jana, S.Ghosh, S.Sharma, *J.Non-Cryst.Solids*550 (2020) 120322.
- [32] G. Seeta Rama Raju, H.C. Jung, J.Y. Park, B.K. Moon, R. Balakrishnaiah, J.H. Jeong, J.H. Kim, *Sens. Actuators B Chem.* 146 (2010) 395–402.
- [33] G. Lakshminarayana, E. M. Weis, A. C. Lira, U. Caldiño, D. J. Williams, and M. P. Hehlen, *J. Lumin.* 139, (2013) 132–142.
- [34] J. Fernandez, R. Balda, J.L. Adam, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998) 4985.
- [35] C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 23, North-Holland, Amsterdam, 1996 (Chapter 155).
- [36] M. P. Hehlen, M. G. Brik, and K. W. Krämer, *J. Lumin.* 136, (2013) 221–239.

- [37] K. UpendraKumar, S. SurendraBabu, Ch. SrinivasaRao and C.K. Jayasankar, *Opt. Commun.*, 2011, 284, 2909–2914.
- [38] C. Brecher, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 2297.
- [39] C. Brecher, L.A. Riseberg, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 2607.
- [40] C. Brecher, L.A. Riseberg, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 81.
- [41] C. K. Jayasankar, K. Ramanjaneya Setty, P. Babu, *Phys Rev B* 69 (21), 214108 (2004)
- [42] V. Venkatramu , D. Navarro-Urrios , P. Babu,C.K. Jayasankar, V. Lavin, *J.Non-Cryst.Solids*351 (10-11), 929-935 (2005).
- [43] K.Linganna, C.K. Jayasankar, *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 97 (2012) 788–797.
- [44] B.G. Wybourne, Wiley-Interscience, New York, 1965.
- [45] S. Surendra ,P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, Th. Troster, G. Wortmann, *J. Lumin.* 126 (2007) 109.
- [46] R. Balakrishnaiah, R. Vijaya, P. Babu, C.K. Jayasankar, M.L.P. Reddy, *J. Non- Cryst. Solids* 353 (2007) 1397.
- [47] N.C. Chang, J.B. Gruber, R.P. Leavitt, C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3877.
- [48] V. Lavin, P. Babu, C. K. Jayasankar, I. R. Martin, and V. D. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* 115, 10935 (2001).
- [49] X.Y. Chen, G.K. Liu,*J. Solid State Chemistry* 178 (2005) 419–428.
- [50] W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, M. Maczka, W. Ryba-Romanowski, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 2452–2457.
- [51] N. Sooraj Hussain, Y. Prabhakara Reddy, S. Buddhudu, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1813–1821.
- [52] A.Kumar, D.K. Rai, S.B. Rai, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 2115–2125.
- [53] K.K. Mahato, S.B. Rai, A. Rai, *Spectrochim. Acta A* 60 (2004) 979–985.
- [54] B.C. Jamalaih, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, L. Rama Moorthy, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 63–67.
- [55] I.I. Kindrat, B.V. Padlyak, *Opt. Mater.* (2018) 77, 93-103
- [56] W.D.A.M. de Boer, C. Mc Gonigle, T. Gregorkiewicz, Y. Fujiwara, S. Tanabe, P. Stallinga , *Sci. Rep.* (2014) 4, 5235.
- [57] S.A. Saleem, B.C. Jamalaih, A. Mohan Babu, K. Pavani, L. Rama Moorthy, *J. Of Rare Earths*, Vol. 28, No. 2, (2010), p. 189.

Conclusion Générale & Perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons synthétisé et caractérisé de nouvelles compositions de verres dopés terres rares. Dans ce contexte, nous avons pu obtenir pour ces systèmes des propriétés physico-chimiques et spectroscopiques optimales pour l'émission laser à large bande et pour l'amplification optique. D'une manière générale, les matrices hôtes de l'ion dopant, peuvent conférer à ce dernier une plus grande valeur des sections efficaces d'absorption, d'émission, et de gain de fluorescence dans le domaine infrarouge ou du visible, suivant la nature de l'élément de dopage de la famille de terres rares. L'utilisation de la méthode trempe, nous a permis d'élaborer les systèmes de verre dopés Er^{3+} et Eu^{3+} suivants :

- $\text{NaPO}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2 + \text{Er}_2\text{O}_3$ (Er:NKZACl, 2Er:NKZACl),
- $\text{TeO}_2 + \text{BaCO}_3 + \text{ZnO} + \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$ (Er:TZBO),
- $\text{NaPO}_3 + \text{ZnO} + \text{ZnF}_2 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ (PNZFEu_{0.5}),
- $\text{NaPO}_3 + \text{ZnO} + \text{ZnCl}_2 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ (PNZCIEu_{0.5}),

Afin de déterminer les différentes propriétés physico-chimiques, structurales, optiques, et spectroscopiques de ces systèmes vitreux, nous avons effectué un ensemble de mesures en utilisant plusieurs techniques de caractérisation disponibles, à savoir l'analyse quantitative et qualitative de la composition chimique des verres par le MEB WDS/EDS, la diffraction des RX (DRX), l'analyse thermique différentielle (DSC), la spectroscopie d'absorption UV-Visible et IR, ainsi que la spectroscopie d'émission (Vis-IR) et les mesures des déclin de fluorescence. Dans le cas des systèmes vitreux dopés Er^{3+} , nous avons obtenu les résultats suivants :

- Concernant les propriétés physico-chimiques et structurales, la composition chimique des verres déterminée par la technique EPMA/WDS, s'est avérée uniforme pour les verres de phosphates et de tellure. Nous avons, d'après les mesures des températures caractéristiques de la DSC, constaté que les verres élaborés sont thermiquement stables (une grande résistance vis-à-vis de la dévitrification, $\Delta T \geq 100$ °C). Les diffractogrammes X (DRX) des différents échantillons de verres préparés présentent une large bosse sans aucun pic distinct. Ce résultat indique une structure amorphe des échantillons vitreux. Par ailleurs, le traitement thermique du verre NKZACl dopé à $2\text{Er}_2\text{O}_3$, provoque une cristallisation partielle, qui conduit finalement à des tailles de grains d'environ 80 nm, d'une phase encore inconnue, mais qui n'ont aucun effet sur les propriétés spectroscopiques.
- Via l'utilisation de la spectroscopie d'absorption UV-Vis-IR, nous nous sommes intéressés aux propriétés spectroscopiques des ions trivalents d' Er^{3+} dans les verres NKZACl et TZBO. Les ions Er^{3+} présentent des pics d'absorption à des longueurs d'ondes bien déterminées, marquant le passage de ces ions de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers les différents états excités. L'échantillon Er:TZBO présente des valeurs élevées de sections efficaces d'absorption par rapport à celles du verre de phosphate Er:NKZACl. Le calcul des paramètres d'intensité de

Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), caractérisant le couple matrice-ion dopant, et qui traduisent l'interaction entre l'ion Er^{3+} et le champ des ligands, a été évalué à partir des spectres d'absorption. Les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt pour les verres Er:NKZACl et Er:TZBO sont tous dans l'ordre $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, ce qui est similaire à ce que l'on trouve couramment dans les verres de phosphate et de tellure dopés Er^{3+} . Les paramètres de qualité spectroscopiques Ω_2/Ω_6 et Ω_4/Ω_6 , sont plutôt plus élevés pour le verre NKZACl que pour le verre TZBO.

- A partir de l'usage de la spectroscopie d'émission, nous avons à partir de spectres d'émission à 77 K, complétés par des calculs de champ cristallin d'un hamiltonien raffiné de symétrie C_2 , déterminé les diagrammes des niveaux d'énergie pour les ions d' Er^{3+} dans les verres NKZACl et TZBO. L'intensité du champ cristallin est $N_v = 2257 \text{ cm}^{-1}$ dans Er:TZBO, et de 2171 cm^{-1} dans Er:NKZACl. Par ailleurs, le verre Er:TZBO présente des valeurs plus élevées de section efficace d'émission stimulée (de l'ordre de $8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$), et de rendement quantique (85.60%) pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Ces résultats montrent que ce verre est un bon candidat pour l'émission laser et l'amplification optique dans la région spectrale de 1,5 μm .

Pour les systèmes vitreux dopés Eu^{3+} , la même démarche a permis de développer des verres d'oxyfluorophosphate (PNZFEu_{0.5}) et d'oxychlorophosphate (PNZClEu_{0.5}) résistants à l'humidité, plus stables avec une bonne qualité optique. Les résultats obtenus sont comme suit :

- Les paramètres d'intensités J-O ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) ont été évalués en analysant les spectres d'émission des verres synthétisés, à basse température et à température ambiante. Nous avons utilisé les paramètres de JO pour calculer les différents paramètres spectroscopiques pour le niveau 5D_0 des ions Eu^{3+} . Une valeur relativement plus élevée du paramètre d'intensité Ω_2 indique une covalence plus élevée et/ou une asymétrie plus élevée autour des ions Eu^{3+} dans les matrices hôtes. La force relative de la liaison covalente/ionique entre l'ion Eu^{3+} et les ligands est estimée à l'aide du rapport d'intensité de fluorescence relative des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ qui s'avère relativement plus élevée pour le verre PNZClEu_{0.5}.
- La structure électronique des ions Eu^{3+} dans les verres de phosphate a été analysée à partir des spectres d'absorption et d'émission au moyen d'un modèle hamiltonien. Les éclatements Stark des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ ont été utilisés pour estimer les paramètres B_q^k . Le nombre des niveaux Stark suggère que le site de l'ion Eu^{3+} dans les verres (PNZFEu_{0.5}) et (PNZClEu_{0.5}), peut-être décrit par une symétrie locale C_{2v} . L'intensité du champ cristallin a été calculée et on a constaté qu'elle varie avec la composition chimique du verre.
- Les profils de déclin de fluorescence du niveau 5D_0 des ions Eu^{3+} dans les verres étudiés s'avèrent être des exponentielles simples, indiquant la quasi-absence de transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} dans les verres (PNZFEu_{0.5}) et (PNZClEu_{0.5}).

- Des sections efficaces d'émission stimulée relativement importante, des rapports de branchement β et des rendements quantiques de fluorescence ($\approx 80\%$) élevés confirment que les verres (PNZFEu_{0.5}) et (PNZClEu_{0.5}) émettent une luminescence rouge intense à 616 nm, ce qui suggère que les verres sont de bons matériaux pour les dispositifs optiques.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce mémoire de thèse suggère des perspectives nombreuses. On peut citer :

- l'amélioration des propriétés thermomécaniques et optiques des verres par ajout de nouveaux modificateurs et intermédiaires,
- le développement de nanostructures cristallines ou vitrocéramiques transparentes par le recuit thermique des verres dopés terres rares,
- l'élaboration des verres multi-dopés TR/NPs (Er³⁺/ Au NPs, Er³⁺/ Ag NPs,...) par la méthode classique ou Sol-Gel qui permettrait l'exaltation de la fluorescence émises par les éléments lanthanides.

Annexe

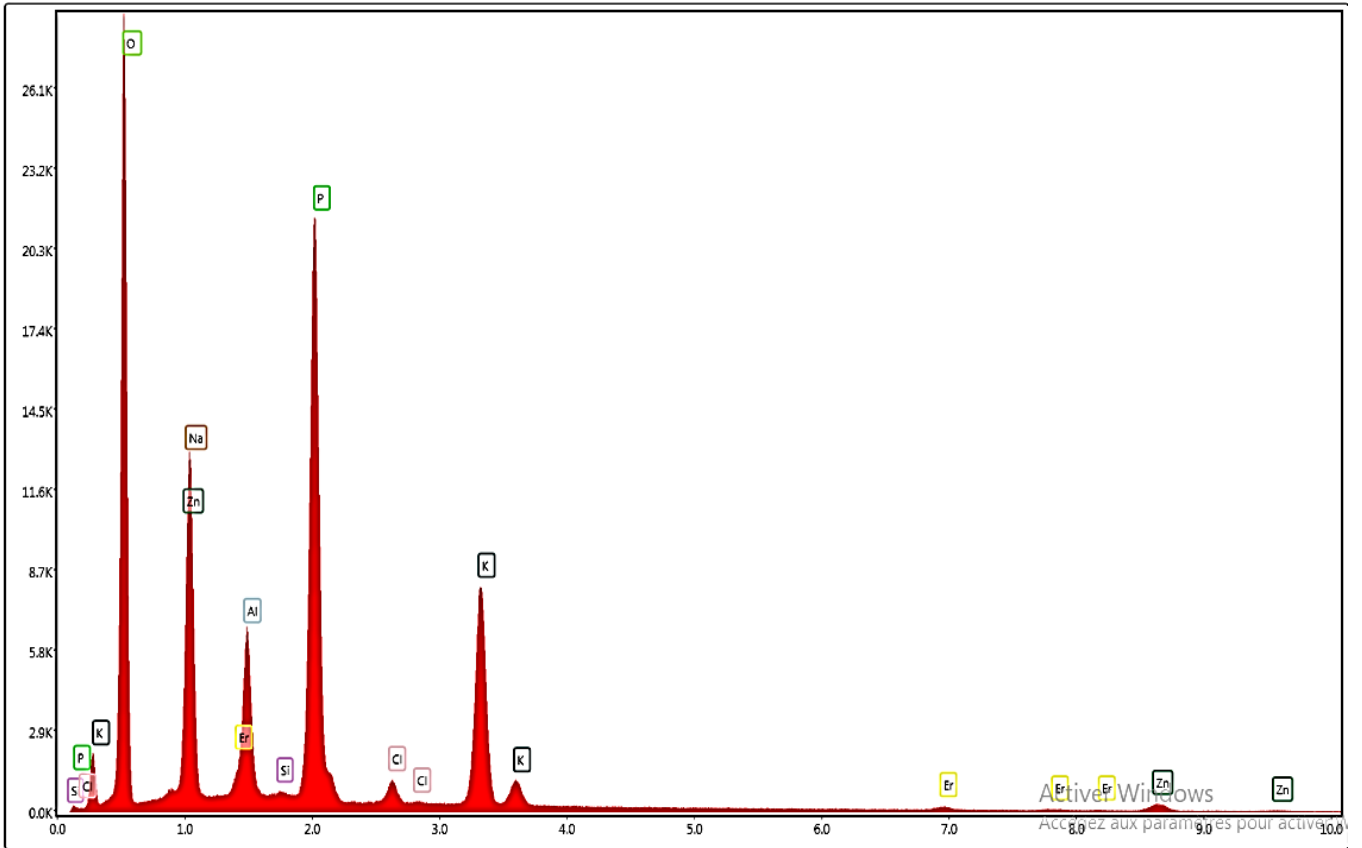


Figure 1: Spectre EDS des verres Er:NKZACl et 2Er:NKZACl

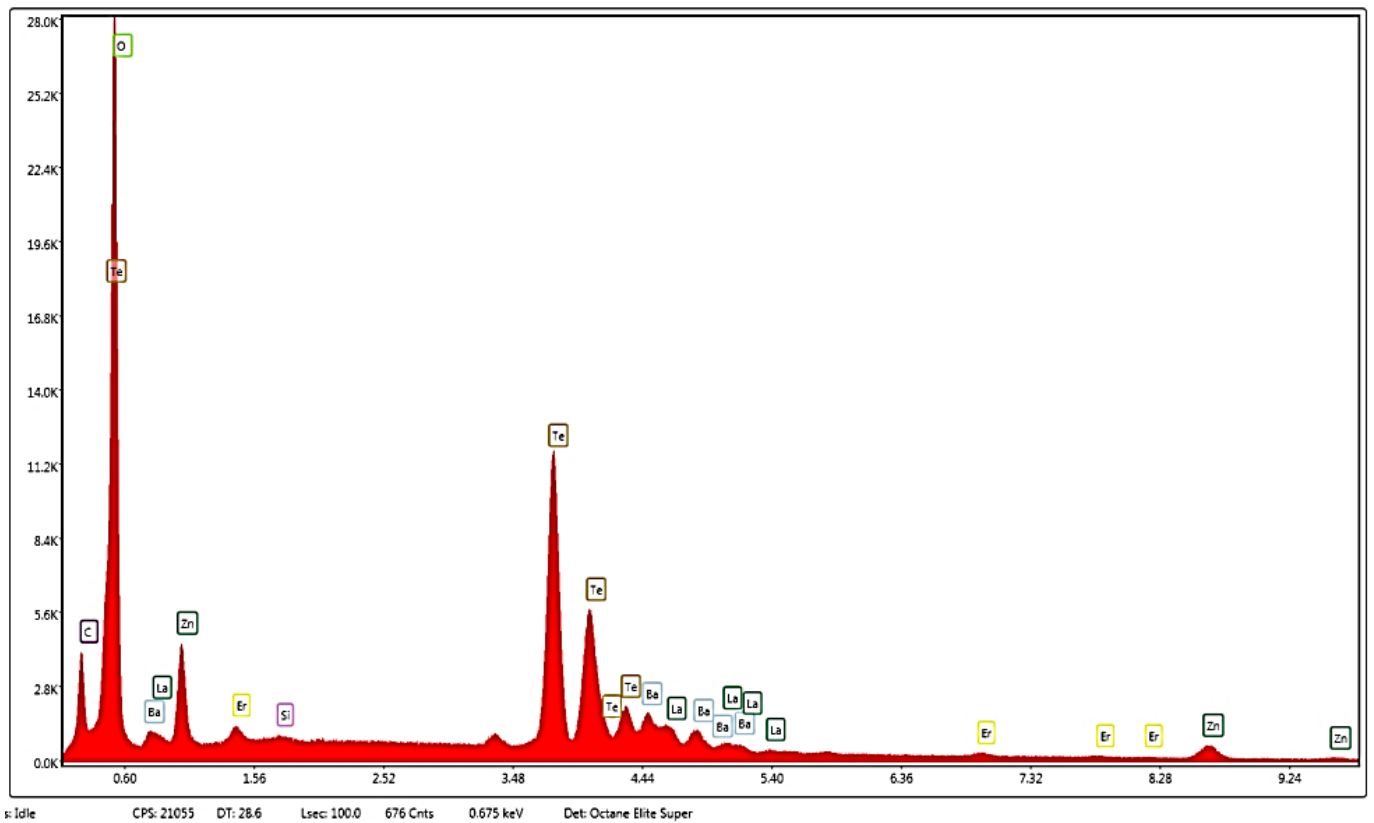


Figure 2 : Spectre EDS de verre Er:TZBO

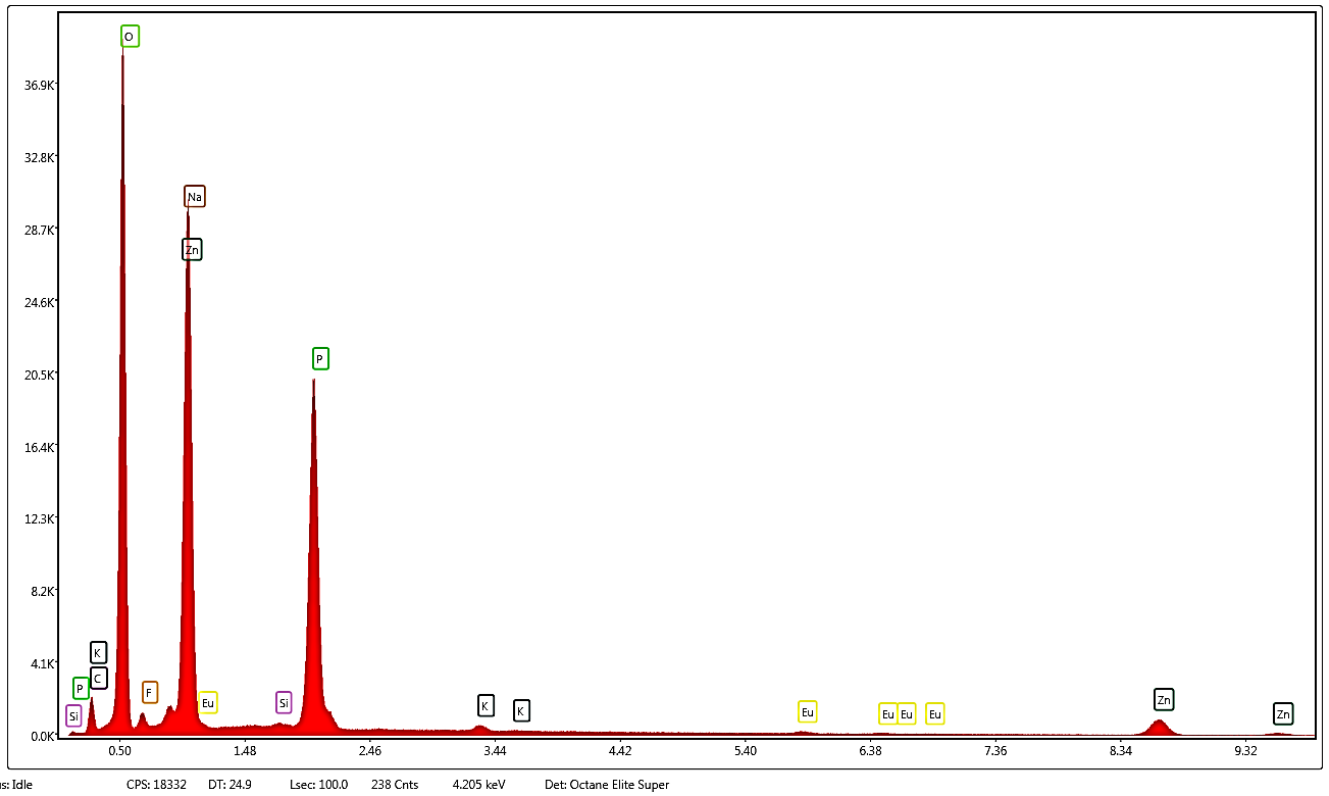


Figure 3: Spectre EDS de verre PNZFEu_{0.5}

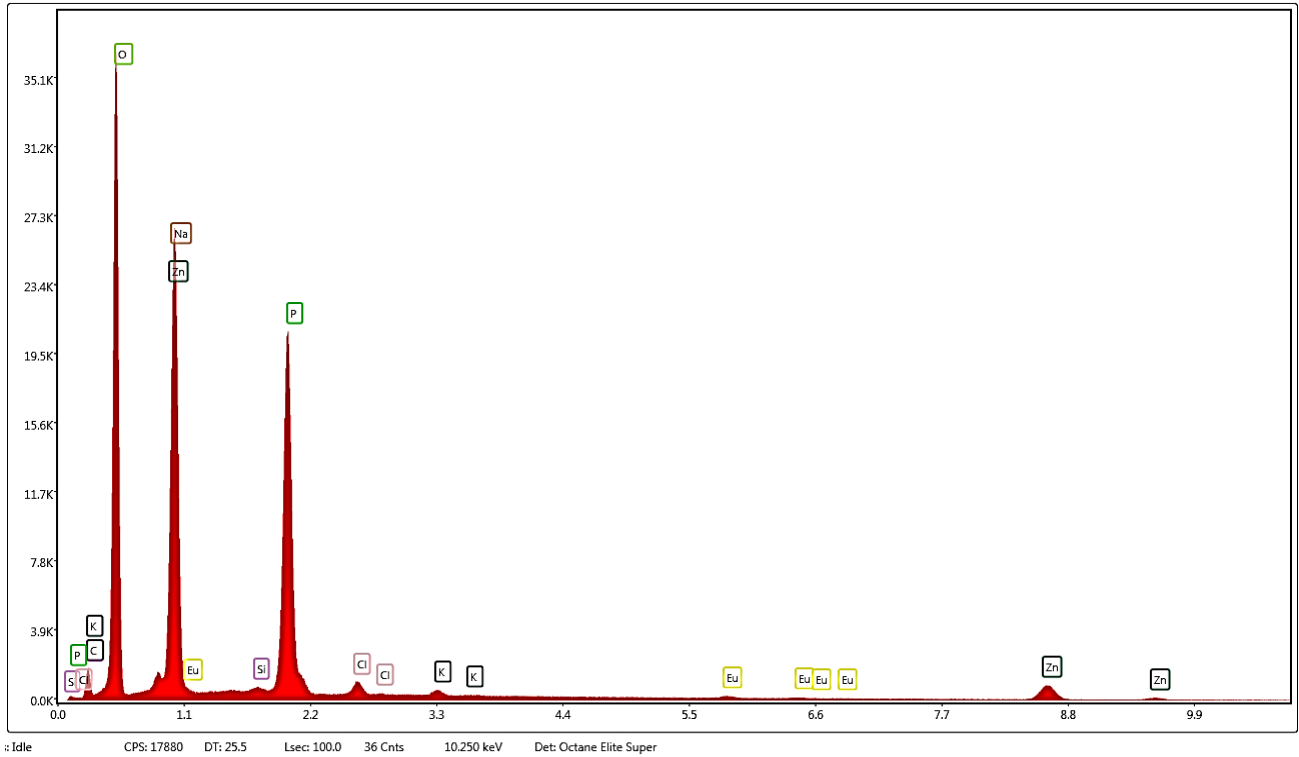


Figure 4: Spectre EDS de verre PNZClEu_{0.5}

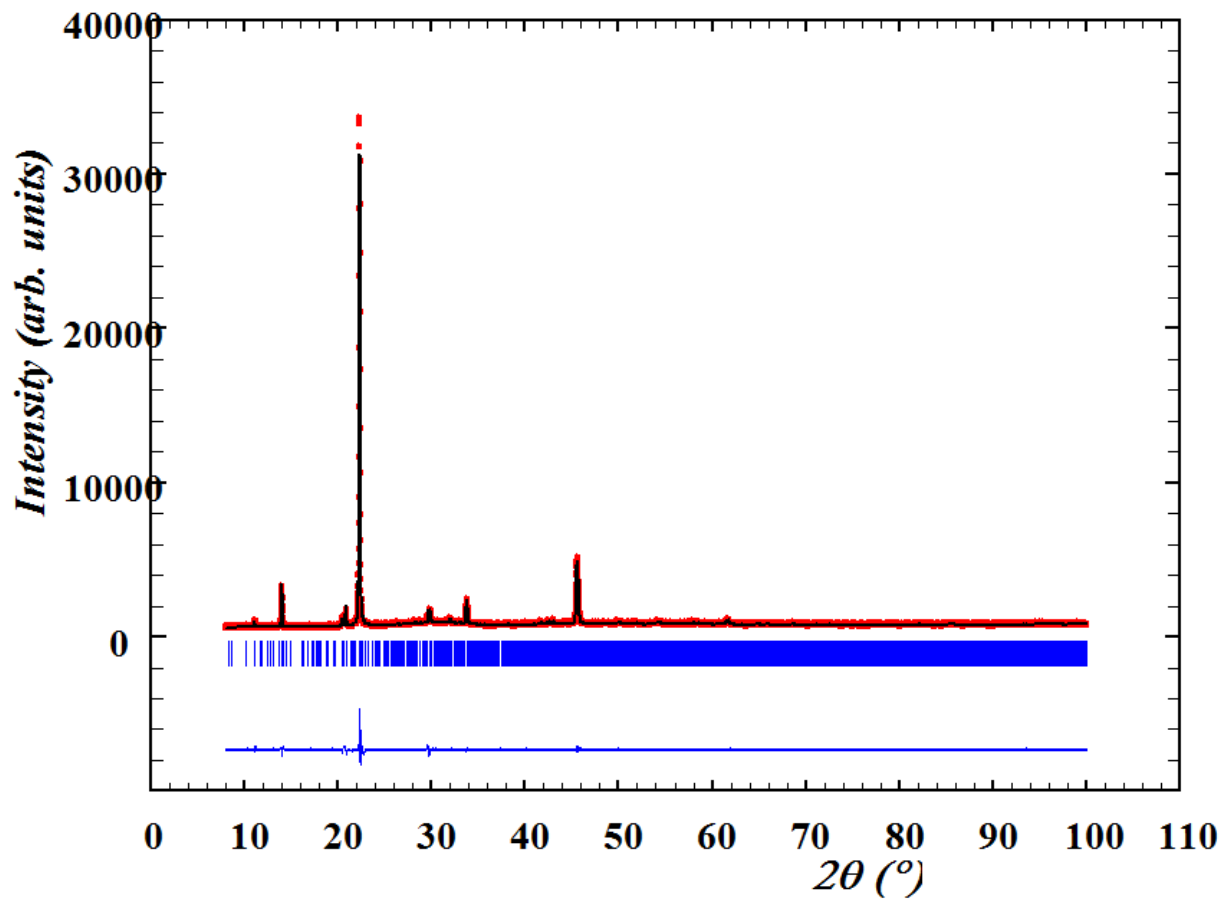


Figure 5. Le raffinement de Bail du verre traité thermiquement Er: NKZACl: Diagramme DRX de poudre NKZACl montrant la bonne correspondance avec une cellule unitaire quasi-orthorhombique décrite dans le Chapitre 4

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	A _{ED} (s ⁻¹)	A _{MD} (s ⁻¹)	β	τ_{rad} (ms)
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1523.4	68.86067	43.02129	1	8.938
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	978.0	98.77266	0	0.81624	8.264
→ ⁴ I _{13/2}	2731.7	12.53059	9.70552	0.18376	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	801	91.0113	0	0.74114	8.143
→ ⁴ I _{13/2}	1689.2	29.71156	0	0.24195	
→ ⁴ I _{11/2}	4425.9	0.63548	1.44116	0.01691	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	654	904.12796	0	0.89458	0.990
→ ⁴ I _{13/2}	1146.0	49.8634	0	0.04934	
→ ⁴ I _{11/2}	1974.1	43.58204	6.71063	0.04976	
→ ⁴ I _{9/2}	3563.6	3.60883	2.77955	6.32092×10 ⁻³	
⁴ S _{3/2} + ² H _{11/2}					
→ ⁴ I _{15/2}	523.4	1.88629×10 ⁴	0	0.93171	0.049
→ ⁴ I _{13/2}	797.35	620.64684	197.58908	0.04042	
→ ⁴ I _{11/2}	1126.0	186.72402	25.19477	0.01047	
→ ⁴ I _{9/2}	1510.2	281.14893	2.00824	0.01399	
→ ⁴ F _{9/2}	2621.0	68.9166	0.40852	3.42421×10 ⁻³	
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2}	490.8	1.17464	0	0.75263	0.640
→ ⁴ I _{13/2}	724.1	214.32156	0	0.13732	
→ ⁴ I _{11/2}	985.2	98.06419	0	0.06283	
→ ⁴ I _{9/2}	1267.35	54.06403	7.75595	0.03961	
→ ⁴ F _{9/2}	1966.8	3.3509	8.11369	7.34572×10 ⁻³	
→ ⁴ S _{3/2} + ² H _{11/2}	7879.9	0.40521	0	2.59632×10 ⁻⁴	
$\Omega_2=4.6378, \Omega_4=1.0635, \Omega_6=0.72191 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$					
$\delta_{\text{RMS}}=0.1332$					

Tableau 1. Les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt des ions d'Er³⁺ dans le verre Er : NKZACl obtenus par la procédure standard (non normalisée) avec la transition ⁴I_{15/2} → ⁴G_{11/2} incluse dans l'analyse J-O

Transition	$\bar{\lambda}$ (nm)	AED (s ⁻¹)	AMD (s ⁻¹)	β	τ_{rad} (ms)
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	1532.2	205.91783	69.49636	1	3.631
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	979.96	289.56459	0	0.84295	2.911
→ ⁴ I _{13/2}	2718.92	37.77	16.17751	0.15705	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	802	241.55578	0	0.71084	2.943
→ ⁴ I _{13/2}	1682.86	94.0047	0	0.27663	
→ ⁴ I _{11/2}	4416.32	1.87372	2.38406	0.01253	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	656.2	2.53175×10 ³	0	0.89824	0.355
→ ⁴ I _{13/2}	1147.75	135.76405	0	0.04817	
→ ⁴ I _{11/2}	1986.19	127.05908	10.82908	0.04892	
→ ⁴ I _{9/2}	3609.55	8.77205	4.39608	4.67192×10 ⁻³	
⁴ S _{3/2} + ² H _{11/2}					
→ ⁴ I _{15/2}	524.7	4.75731×10 ⁴	0	0.92992	0.012
→ ⁴ I _{13/2}	797.96	1.80373×10 ³	324.00354	0.04159	
→ ⁴ I _{11/2}	1129.43	497.48121	41.03276	0.01053	
→ ⁴ I _{9/2}	1517.52	742.7032	3.2531	0.01458	
→ ⁴ F _{9/2}	2618.31	172.39615	0.67349	3.38302×10 ⁻³	
⁴ F _{7/2} → ⁴ I _{15/2}	489	3.57882	0	0.77056	0.215
→ ⁴ I _{13/2}	718.2	582.19176	0	0.12535	
→ ⁴ I _{11/2}	976.0	280.53509	0	0.0604	
→ ⁴ I _{9/2}	1253.0	164.59163	13.19029	0.03828	
→ ⁴ F _{9/2}	1919.1	9.33865	14.35454	5.10138×10 ⁻³	
→ ⁴ S _{3/2} + ² H _{11/2}	7187.1	1.44282	0	3.10654×10 ⁻⁴	
$\Omega_2=6.54447, \Omega_4=1.6004, \Omega_6=1.28641 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$					
$\delta_{\text{RMS}}=0.28997$					

Tableau 2. Les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt des ions Er³⁺ dans le verre Er: TZBO obtenus par la procédure standard (non normalisée) avec la transition ⁴I_{15/2} → ⁴G_{11/2} incluse dans l'analyse J-O

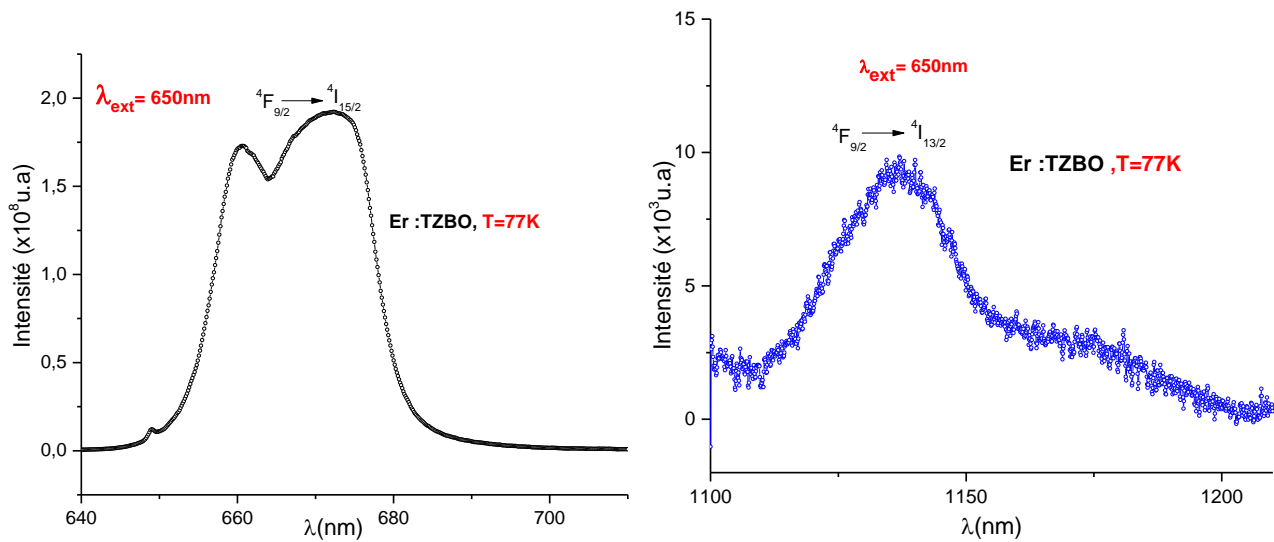


Figure 6. Spectres d'émission (NIR-IR) à 77 K ($\lambda_{exc}=650$ nm) du verre Er: TZBO

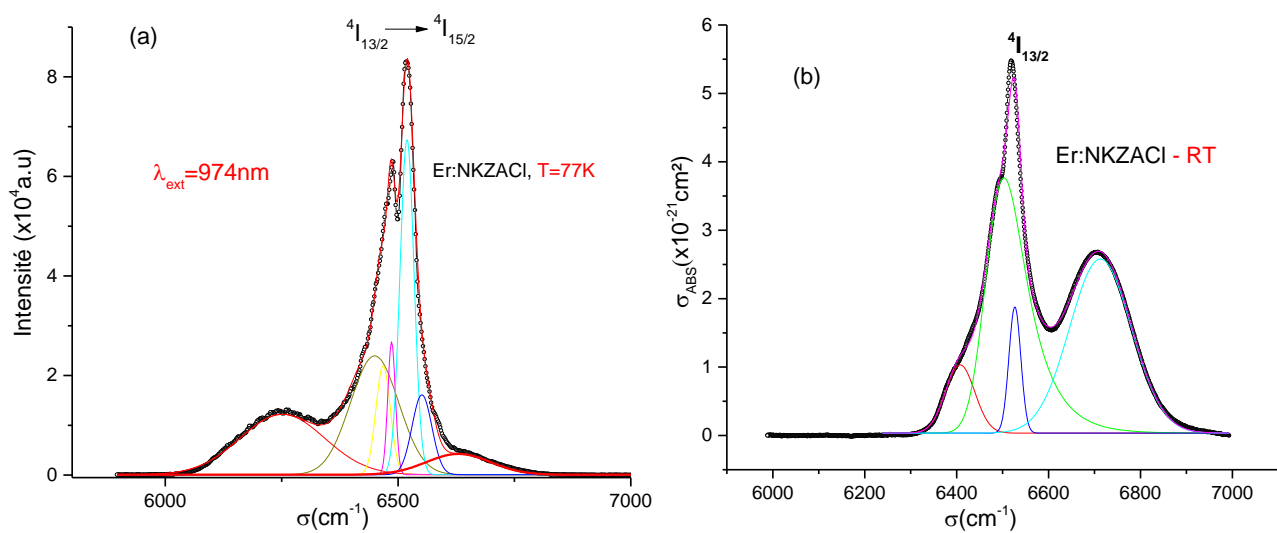


Figure 7. (a) Spectre d'émission du verre Er: NKZACl à 77K, décomposé en 6 pics gaussiens ; (b) Spectre d'absorption à RT décomposé en 4 pics gaussiens

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publication Internationale

1. **Samah Amrouch**, Rekia Belhoucif , Mohand Chalal , Matias Velazquez , Yannick Guyot , Omar Lamrous ,« **Influence of ZnF₂ and ZnCl₂ on luminescence investigations and crystal field calculation of Eu³⁺ doped zinc oxide-phosphate glasses** », **Optical Materials** **128 (2022) 112387**.<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112387>.

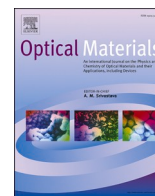
Participations aux communications et conférences internationales et nationales :

1. **Communications Internationales**

1. **“Synthese et caractérisation de verres spéciaux dopés terres rares pour des applications laser “ :**
M.Velázquez, **S.Amrouch**, M.Chalal, Y.Guyot, R.Belhoucif, O.Lamrous, **Journées Nationales des cristaux pour l’Optique ,JNCO’10,Congrès”Optique Dijon”, Dijon-France ,5-9 Juillet 2021.**
2. **Optical And Spectroscopic Properties Of Er³⁺ Doped Oxy-Fluoro Tellurite Glasses : Effect Of BaF₂ And BaO ,**
S. Amrouch , Mohand Chalal , Soraya zaiba et Omar Lamrous , (**ICAMME 19**) **15-19 April 2019 -Meknes-Maroc**
3. **Thermal,Optical and spectroscopic properties of Eu³⁺ doped Oxy , Chloro or Fluororophosphate glasses**
Samah Amrouch, Mohand Chalal, Soraya Zaiba, Aicha Kermaoui, Allaoua Oulebsir, Hayet Zanane, Naguib Abdedou, Torkia Djouama , Omar Ziane And Omar Lamrous, **International Conference On Optics and Photonics Algeria (OPAL 2018) ,Oran -Algérie 5-7 mai 2018.**
4. **Physico-Chemical ,Optical and Spectroscopic properties of Nd³⁺ doped oxychlorophosphates glasses : Substitution effect of ZnCl₂ to NaPO₃**
S. Amrouch, M. Chalal, S. Zaiba, H. Zanane, N. Abdeddou, A. Oulebsir, A. Kermaoui, T. Djouama, O. Ziane, O. Lamrous /**4ème conférence Internationale sur l’Optique, la Photonique et ses Applications (ICOPA-4) – 5-7/12/2016 - ICMCB-CNRS Pessac, France.**
5. **Synthèse et caractérisations d’une nouvelle famille de verres phosphates de type KH₂PO₄-NaPO₃-ZnO-AL₂O₃ DOPES Nd³⁺ : Effet de l’AL₂O₃**
S. Amrouch, M. Chalal, S. Zaiba, O. Lamrous/ **International Conférence Of Optics (ICO 2016)**, Sétif, Algérie, 4-5 Décembre 2016
6. **Effect of Zinc Oxide on the physicochemical, Optical and spectroscopic properties of Nd³⁺ doped fluorophosphates glasses**
M. Chalal, S. Zaiba, **S. Amrouch**, H. Zanane, N. Abdeddou, A. Oulebsir, T. Djouama, A. Kermaoui, O. Ziane. **Optics and Photonics Algeria (OPAL)**, USTHB-Alger, 13-15 décembre 2015.

2. Communications Nationales

- 1. Spectroscopic properties and Judd-Ofelt intensity parameters of Er³⁺ doped oxychlorophosphate glasses for laser application**
S. Amrouch, M. Chalal, A. Kermaoui, A. Oulebsir, S. Zaiba, H. Zanane, T. Djouama, N. Abdedou, O. Ziane and O. Lamrous, Séminaire National sur le Laser Solaire et Matériaux, SNLSM, El Oued , Algérie 25-26 Février 2018.
- 2. Participation dans l'École Thématique Nano-Optique et Plasmonique Tizi-Ouzou, 23 au 26 juin 2018, Amrouch samah .**
- 3. Spectroscopic properties and judd-Ofelt Intensity Parameters of Er³⁺ Doped Oxyfluoro-Tellurite Glasses**
S. Amrouch, M. Chalal, O. Lamrous. CPCQ 2017, JCTC12, 27 au 30 Mars 2017, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO), Algérie
- 4. Elaboration, Synthèse et caractérisation des verres nanostructures (vitrocéramique ou en présence de nanoparticules métalliques) dopes aux terres rares pour l'amplification optique .**
H. Zanane, A. Kermaoui, M. Chalal, S. Amrouch, A. Djaadoune, A. Kellou, 21èmes Journées Scientifiques et Pédagogiques, (JSP'21) - Faculté de Physique- (USTHB), 26-27 Avril 2017
- 5. Spectroscopie des ions trivalents d'Europium dans les matrices vitreuses oxy, chloro, ou fluorophosphatées**
S. Bouchatal, S. Amrouch, M. Chalal. 21èmes Journées Scientifiques et Pédagogiques, (JSP'21) - Faculté de Physique- (USTHB), 26-27 Avril 2017.
- 6. Etude des propriétés optiques et spectroscopiques des verres oxyphosphates de NaPO₃-KH₂PO₄-Al₂O₃ codopés aux ions trivalents d'Er³⁺/Yb³⁺.**
F. Deghmoum , S. Amrouch, M. Chalal. 21èmes Journées Scientifiques et Pédagogiques, (JSP'21) - Faculté de Physique- (USTHB), 26-27 Avril 2017
- 7. Judd-Ofelt intensity parameters of Er³⁺ doped oxyfluoro-phosphate glasses**
S. Amrouch, M. Chalal, A. Oulebsir, H. Zanane, A. Kermaoui, O. Lamrous. Journée d'étude sur la photonique et ses application 23 Février 2017, Ecole Militaire Polytechnique, Bordj El Bahri, Alger.
- 8. Etude de l'émission à 1.06 µm du Nd³⁺ dans les matrices oxyfluorophosphatées de type 80-x NaPO₃- 20ZnF₂- x ZnO.**
S. Amrouch , M. Chalal, S. Zaiba, H. Zanane, N. Abdedou, A. Oulbesir, A. Kermaoui , T. Djouama, O. Ziane , O. Lamrous . 20^{ème} Journées Scientifiques et Pédagogiques (JSP'20) - Faculté de Physique- (USTHB), 26-27 avril 2016.
- 9. Effet du ZnF₂ et du ZnCl₂ sur les propriétés optiques des verres phosphatés dopés Nd³⁺**
S. Amrouch, M. Chalal, H. Zanane, A. Kermaoui, N. Abdedou, T. Djouama, O. Ziane. 19ème Journées Scientifiques et Pédagogiques (JSP'18) - Faculté de Physique- (USTHB), 28-29 avril 2015.



Influence of ZnF_2 and ZnCl_2 on luminescence investigations and crystal field calculation of Eu^{3+} doped zinc oxide-phosphate glasses

Samah Amrouch^{a,b,*}, Rekia Belhoucif^{c,d,e}, Mohand Chalal^{c,f}, Matias Velázquez^b, Yannick Guyot^g, Omar Lamrous^a

^a Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, BP 17 RP, 15000, Tizi-Ouzou, Algeria

^b Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP, 38000, Grenoble, France

^c Faculté de Physique, Laboratoire D'Électronique Quantique, USTHB, BP 32 El Alia, 16111, Bab Ezzouar, Alger, Algeria

^d Faculté des Sciences, Département de Physique, UMBB, Route de La Gare Ferroviaire, 35000, Boumerdes, Algeria

^e Laboratoire Revêtement, Matériaux et Environnement, UMBB, Boumerdes, Algeria

^f Laboratoire CSPBAT, CNRS (UMR 7244), Université Sorbonne Paris Nord, UFR SMBH, 74 Rue Marcel Cachin, 93017, Bobigny, France

^g Institut Lumière Matière (ILM), UMR-CNRS 5306, Université Lyon1, F-69622, Villeurbanne Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Eu^{3+} ion spectroscopy

Phosphate glasses

Judd-ofelt theory

Second and fourth rank crystal-field

ABSTRACT

A series of Eu^{3+} -doped $70\text{NaPO}_3\text{-}20\text{ZnO-}10(\text{ZnF}_2/\text{ZnCl}_2)$ glasses were prepared by conventional melting quenching method. The samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), electron probe microanalysis (EDS/WDS) and optical spectroscopy. Using the emission spectra a set of Judd-Ofelt (JO) intensity parameters ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) was refined, which in turn permitted to calculate transition probabilities (A_{ED}, A_{MD}), branching ratios (β), radiative lifetimes (τ_{rad}) and stimulated emission cross-sections for the ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_J$ transitions. The relative luminescence intensity ratio of ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2\text{-}{}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ transitions has been evaluated to estimate the local site symmetry around the Eu^{3+} ions. Second and fourth rank crystal-field (CF) parameters together with the CF strength parameter have been reported for the first time for such study by assuming the C_{2v} symmetry for the Eu^{3+} ions in both the phosphate glasses. Large stimulated emission cross-section, high branching ratios and quantum efficiencies ($\sim 80\%$), also, intense red luminescence at 616 nm confirm that these present glasses suggesting for visible red lasers materials and optical devices.

1. Introduction

Rare-earth doped materials have a wide range of practical uses, which encourages the development of novel materials. Eu^{3+} -doped crystals or glasses are promising materials for photonic devices and optoelectronics as optical amplifiers, optical communications, laser materials, sensors, high density and optical memory devices [1–7]. The choice for Eu^{3+} cations to dope materials is due to their narrow emission band, longer excited-state lifetimes, almost monochromatic light with excellent red emission efficiency, due to its hypersensitive ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ radiative emission transition at 612 nm, and purely MD emission transition at 593 nm corresponding to the ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ transition [8,9].

The chemical composition of the glass host plays a very important role in the determination of the spectroscopic characteristics of Eu^{3+} ions. Among various glasses, phosphate glasses have attracted much attention due to their low melting points, high transparency, and their

ability to dissolve rather high concentrations of rare earth ions before the quenching effect comes into play [10–12]. However, these hosts are chemically unstable, and their hygroscopic behavior constitutes a disadvantage for their long-term use under normal atmospheric conditions [10–14]. Addition of alkaline oxide such as (ZnO, BaO, SrO) in phosphate glasses increases the thermal stability and the transparency in the UV–Visible spectral ranges, also helps to distribute Ln^{3+} ions throughout the matrix, preventing non-radiative relaxations which increasing fluorescence emission [15,16]. Additives such as fluorides ($\text{ZnF}_2, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2 \dots$) and chlorides ($\text{ZnCl}_2, \text{PbCl}_2 \dots$) in phosphate host are used to tailor their chemical composition, which also increases the radiative emission of the fluorescent level [9–12].

Combinations of the zinc oxide-chlorid ZnO-ZnCl_2 and zinc oxide-fluoride ZnO-ZnF_2 constituents, result excellent changes of optical and spectral performance of phosphate glasses. In this work, our contribution focuses on the effect of the additives ZnCl_2 and ZnF_2 , in Eu^{3+} doped

* Corresponding author. Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, BP 17 RP, 15000, Tizi-Ouzou, Algeria.
E-mail address: amrouch.samah@ummto.dz (S. Amrouch).

NaPO₃-ZnO glasses composition, on the optical and spectroscopic properties. A series of experimental measurements were performed, which include absorption spectra in the UV-Visible and IR spectral ranges, chemical analysis by electron probe microanalysis with wavelength dispersion spectroscopy (EPMA/WDS), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and emission spectroscopy. Finally, from the emission spectra, the Judd-Ofelt intensity parameters $\Omega_k = 2,4,6$ and the "laser" spectroscopic parameters (β , τ_{rad} , A_{ED} , A_{MD}) were estimated. The luminescence decay of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition was also analyzed.

2. Experimental

Phosphates glasses samples with chemical composition: 70NaPO₃+20ZnO+10ZnF₂+0.5Eu₂O₃ and 70NaPO₃-20ZnO-10ZnCl₂+0.5Eu₂O₃ (in mol%) (hereafter, named as PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} respectively [17]), have been obtained by melt quenching method. High purity powders were used: NaPO₃ (>99%), ZnO (>99.9%), ZnF₂(>98%), ZnCl₂(>98%), Eu₂O₃ (99.9%). Each chemical composition batch amounts were calculated to yield 4 g-glasses. The homogeneously mixed powders were melted in a covered platinum crucible at 950–1100 °C, depending on the composition, by means of an electric furnace at ambient atmosphere for about 30 min to 1 h. The obtained glass samples were immediately introduced into an annealing furnace, preheated just below the glass transition temperature T_g -20 °C, and annealed for 2 h, in order to reduce the thermal and mechanical strains. The glasses thus obtained were polished to measure their structural, optical and spectroscopic properties.

The room temperature absorption spectra were obtained for all samples in the 200–2500 nm spectral range, with a Perkin Elmer UV-VIS-NIR spectrophotometer. The density of the prepared glasses was measured using Archimedes principle, with distilled water as immersion liquid. The Eu³⁺ contents were determined by EPMA/WDS and EDS. In the remainder of this paper, we shall use an average concentration of 1.763×10^{20} Eu³⁺.cm⁻³ for PNZFEu_{0.5} and 1.689×10^{20} Eu³⁺.cm⁻³ for PNZClEu_{0.5}.

The differential scanning calorimetry analyses of the glasses were performed by means of a differential thermal analyser DSC Mettler Toledo, with a heating rate of 10 °C/min. The samples were heated using stainless steel crucibles in a temperature range of 25 °C–750 °C under N₂ atmosphere with a (60 ml/min) flow. The X-ray diffraction was carried out in a powder diffractometer (MPD PANalytical X'pert Pro), in the 2 θ range 8–100° with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), operating at (40 kV and 30 mA). Emission spectra at room temperature (RT) and low temperature (LT, 77 K) were recorded in the visible under pulsed excitation at 465, 525 and 575 nm from an OPO laser (EKSPLA NT342, 10 Hz, 7 ns) associated with an ANDOR ICCD camera. The emission spectra are not corrected for spectral and amplitude sensitivity. Luminescence decay curves were recorded at RT and LT with the help of either a R928 AsGa

(Research Inc.) photomultiplier tubes coupled with a Wave Runner 64Xi Lecroy digital oscilloscope, in the visible spectral ranges, corresponding to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ emission transition at 612 nm and by exciting the sample at 465 nm using the same pulsed tuneable OPO laser. Using the Fresnel's expression relating optical transmission coefficient and linear refractive index ($T = 2n/(n^2+1)$), an estimate of the linear refractive index was performed. The average linear refractive index obtained is 1.60 for the two glasses.

3. Results and discussions

3.1. Thermal stability of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses

Fig. 1 displays the DSC curve of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glass hosts. The measured characteristic temperatures were the transition temperature T_g , the starting point of crystallization temperature T_x , the crystallization temperature T_c of glass hosts, and they are listed in Table 1. In order to evaluate thermal stability against devitrification, a temperature difference is usually employed as follows: $\Delta T = T_x - T_g$ [18, 19]. We found that these glasses are thermally stable ($\Delta T > 120^\circ\text{C}$, see Table 1). By comparison between the two samples, it can be seen that the addition of ZnF₂ in the phosphate structure allows to have T_g and T_x much higher than those obtained with the addition of ZnCl₂. This result allows us to conclude that the addition of ZnF₂ increases the thermal stability of phosphate glasses.

3.2. X-ray diffraction (XRD) glasses

Fig. 2 shows the X-ray diffraction patterns (XRDs), of the PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glass samples prepared. The absence of any sharp peak, and a broad diffusion at low angles, is typical of long-range structural disorder, can assess the amorphous nature of the glasses [20,21]. While the thermal annealing at 380 °C for 1 h shows some diffraction peaks indicating its tendency towards crystallinity (Fig. 2). The research of the glass ceramic is in progress by a thermal treatment refinement.

3.3. Band gap and urbach energy

The absorption due to the band-to-band transition of amorphous materials can be analyzed using optical band gap [22]. From absorption

Table 1

Thermal properties of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glass samples. T_g , T_x and T_c represent the glass transition temperature, the starting point of crystallization temperature, the crystallization temperature, respectively, and $\Delta T = T_x - T_g$.

Glass	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)
PNZClEu _{0.5}	286	427	488	141
PNZFEu _{0.5}	302	464	506	162

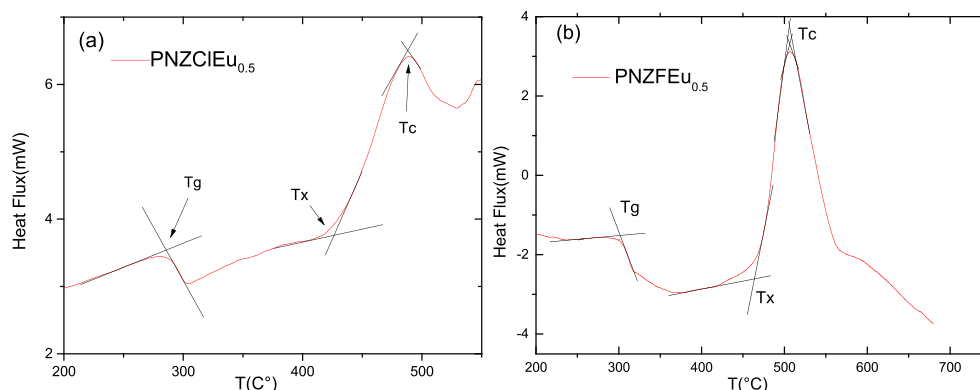


Fig. 1. DSC curves of (a) PNZClEu_{0.5} and, (b) PNZFEu_{0.5} glass samples.

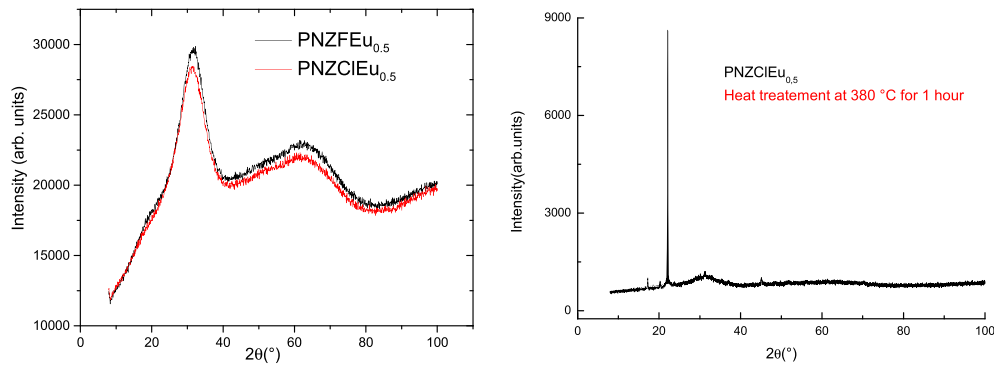


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses (at left) and PNZClEu_{0.5} glass annealing at 380 °C for 1 h (at right).

spectra, we can estimate the optical band gap (E_{opt}) for the glasses, using Davis and Mott rule [23]:

$$\alpha(\nu) = \frac{A(h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (1)$$

where A is a proportionality constant, E_{opt} is the optical energy gap, $h\nu$ is the incident photon energy and n is an index which depends on the nature of the transition: indirect when $n = 2$, or direct for $n = 1/2$. The plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$) of the glasses are shown in Fig. 3. The E_{opt} of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses, can be calculated from the linear portion of the curves by extrapolating them to cross the $h\nu$ axis at $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ and $(\alpha h\nu)^2 = 0$, respectively. The optical band gaps are shown in Table 2. For a fixed molar proportion of ZnO (20%), the substitution of ZnCl₂ or ZnF₂ for NaPO₃ leads to the direct gap variation from 4.48 to 4.52 eV and from 4.30 to 4.37 eV for indirect gap, respectively. These glass systems have a higher optical band gap values than TBLFE [22] and EuSr10ZnPbP [21] reported glasses. The higher value of the optical band gap confirms the insulating nature of the PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glass systems [21]. In many crystalline and amorphous materials, the $\alpha(\nu)$ depends exponentially on $h\nu$, and this exponential dependence is expressed by Urbach's equation [22]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (2)$$

where α_0 is a constant and E_U is the Urbach energy. The E_U can be obtained from the curve $\ln(\alpha)$ versus $h\nu$ shown in the inset of Fig. 3. The

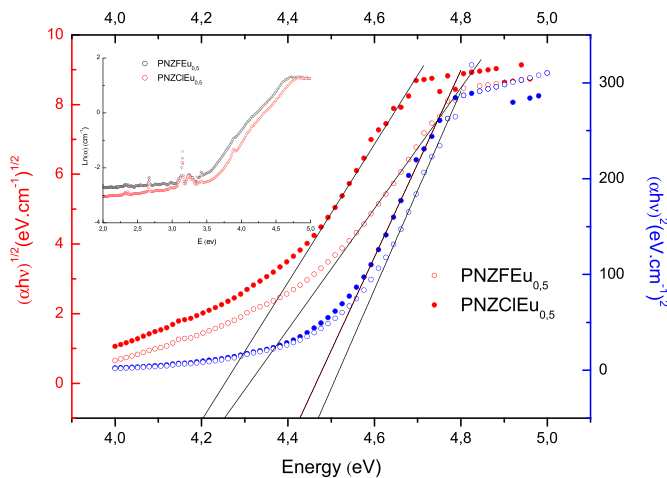


Fig. 3. Variation of the optical band gap for direct and indirect transition in the PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses. The inset is the Urbach energy of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} Glasses.

Table 2

The direct ($n = 1/2$), and indirect ($n = 2$) band gap and Urbach energy of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses.

Samples	Direct Band gap (eV)	Indirect band gap (eV)	Urbach energy (eV)	Ref
PNZFEu _{0.5}	4.52	4.37	0.34	[Present work]
PNZClEu _{0.5}	4.48	4.30	0.35	[Present work]
EuSr10ZnPbP	4.45	4.04	0.37	[21]
TBLFE	2.69	2.62	0.24	[22]

Urbach energy values are found to be 0.34 eV for PNZFEu_{0.5} and 0.35 eV for PNZClEu_{0.5}, respectively. These values are similar to EuSr10ZnPbP [21] system, and higher than TBLFE [22] glass. The increase of E_U indicates a higher number of defects in the glass systems [21].

4. Absorption spectra

The absorption spectra of 0.5Eu₂O₃ doped PNZF, PNZCl glasses for UV-VIS and NIR regions are shown in Fig. 4. The absorption spectrum presents five absorption bands that are attributed to the absorption transitions from the ground state 7F_0 to the excited states 5G_2 , 5D_2 , 5D_1 , 5L_6 , and 7F_6 , respectively. The $^7F_0 \rightarrow ^5D_J$ absorption bands are weak due to spin-forbidden rule. In contrast, the $^7F_0, 1 \rightarrow ^7F_6$ levels lying in the IR region are stronger and are well resolved owing to spin-allowed rule. The absorption band assigned as $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ is found to be more intense than the other transitions, though it is forbidden by the ΔS and ΔL selection rules but allowed by the ΔJ selection rule. The intensity of $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ magnetic dipole allowed transition is relatively weaker than that of $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (hypersensitive transition) induced electric dipole allowed transition for all compositions.

The absorption bands correspond to the f-f optical excitation from ground 7F_0 and thermally populated 7F_1 levels at the excited states of the Eu³⁺ ion, and they practically overlap. Indeed, the first excited 7F_1 free-ion level of Eu³⁺ is only about 380 cm⁻¹ above the ground state 7F_0 . At room temperature, the fractional thermal population of the 7F_1 level cannot be neglected: about 66% of the ions populate the 7F_0 level, 32% the 7F_1 level and also about 2% the 7F_2 level. The absorption cross-section at 393.5 nm was determined to be 7.6×10^{-21} cm² for both PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses.

5. Emission spectra and Judd Ofelt analysis

Emission spectrum at room and low temperature of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glass measured under a 465 nm laser excitation is shown in Fig. 5. Only emission from the 5D_0 level was occurring, owing to the efficient multiphonon relaxation from the higher 5D_J levels to the 5D_0 level. The spectra consists of the well-known $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

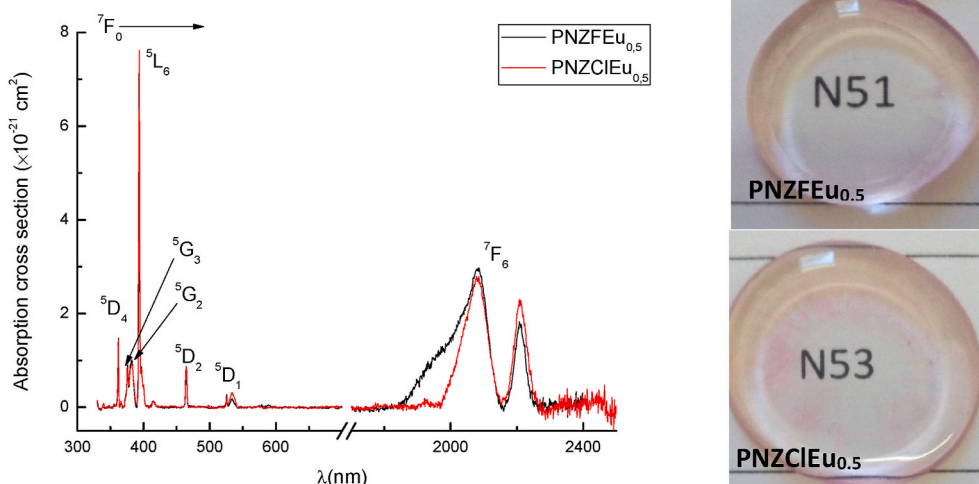


Fig. 4. Absorption cross section spectra of Eu^{3+} doped phosphate glasses at room temperature.

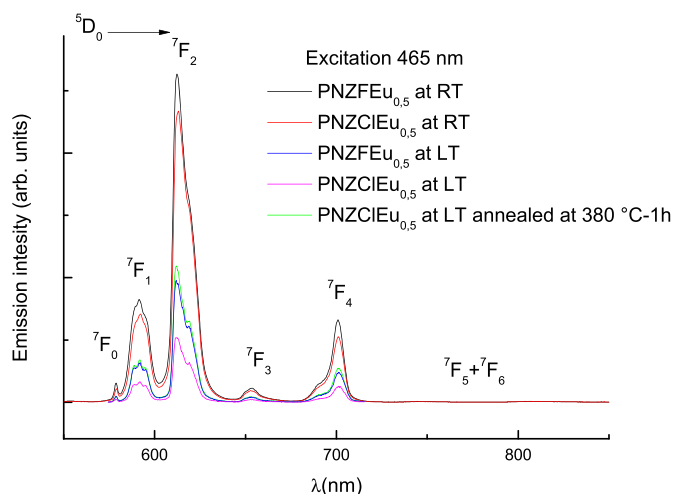


Fig. 5. Luminescence spectra of $\text{PNZFEu}_{0.5}$, $\text{PNZClEu}_{0.5}$ glasses and $\text{PNZClEu}_{0.5}$ annealed glass at $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h at low and room temperature.

and 6) transitions namely ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ (579 nm), ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ (592 nm), ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ (616 nm), ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_3$ (655 nm) and ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_4$ (699 nm), ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_5$ (750 nm), ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_6$ (814 nm). Generally, the orange emission due to ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ transition dominates when Eu^{3+} ions prefer to occupy the inversion symmetry sites, whereas the red emission originating from ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ transition is predominant when these ions reside in a highly asymmetric environment [24]. Thus, intensity of these transitions is a measure of the local environment of Eu^{3+} ions. In addition, the hypersensitive transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ is induced electric dipole allowed and depends strongly on the local symmetry around Eu^{3+} ion, this transition is extremely sensitive to ligand symmetry and bond covalence [25], and tends to be much more intense in non-symmetric sites and high bond covalence. In contrast, the transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ is magnetic dipole allowed and is independent on ligand symmetry and bond covalence. In the present work, the strongest emission intensity is for ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ transition, corresponding to 616 nm intense red emission of the phosphor material. This observation indicates that local symmetry around Eu^{3+} ions in the $\text{PNZFEu}_{0.5}$ and $\text{PNZClEu}_{0.5}$ matrix is low, and thus the majority of Eu^{3+} ions are located in an asymmetric environment. The transitions from ${}^5\text{D}_0$ to ${}^7\text{F}_{0,3,5}$ are very weak because violate the selection rules, and hence are forbidden both in magnetic and induced electric dipoles schemes. It should be noted that the emission intensities of glasses are pronounced at room temperature, the annealed glass at $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ at 1 h exhibit a large

intensity compared to those at low temperature which may be due to the nanocrystallite phase formed in the annealed glass. The superposition of several emission spectra of samples excited at room and low temperature (Fig. 5) and also at different wavelengths (Fig. 6) indicates that for the ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ transition we observe only one peak, which explains the one dimensional site, while the magnetic dipole ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ transition splits into three components, indicating that the crystallographic site of the Eu^{3+} ions in the present glasses is as low as orthorhombic, monoclinic or triclinic in a crystalline lattice [26,27]. A very small shift is observed in stark level of these bands according to the change of wavelength. The energy level diagram for the emission mechanism of Eu^{3+} in the studied glasses is shown in Fig. 7.

J-O intensity parameters Ω_t ($t = 2, 4, 6$) are important indicators to predict some radiative properties such as oscillator strengths, luminescence branching ratios, energy-transfer probabilities, and excited-state radiative lifetime [28], which are usually derived from absorption spectrum. Nevertheless, they were calculated from the emission spectrum due to the special energy level structure of Eu^{3+} in present work. The J-O analysis described in detail elsewhere [29–32], and the results are gathered in Table 3. The intensity parameter Ω_2 has been identified to be associated with the asymmetry and the covalence between RE ions and ligand anions, and $\Omega_{4,6}$ parameters are related to the bulk property

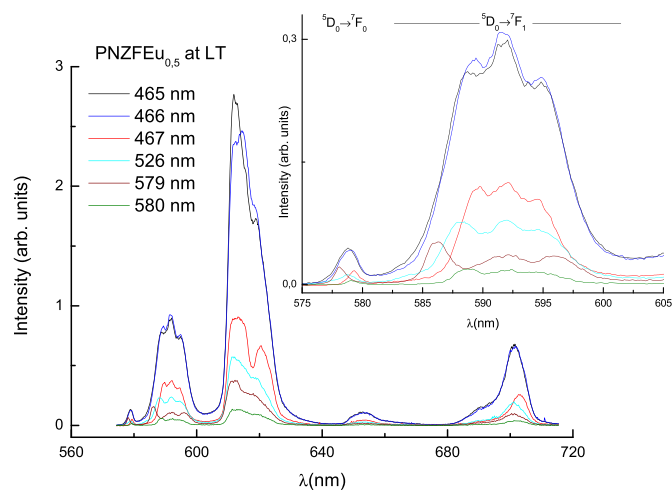


Fig. 6. Emission spectra of $\text{PNZFEu}_{0.5}$ at low temperature excited at different wavelengths, The inset is a zoom in the 575–605 nm spectral range, showing wavelength dependence of the ${}^7\text{F}_{0,1}$ bands degeneracies.

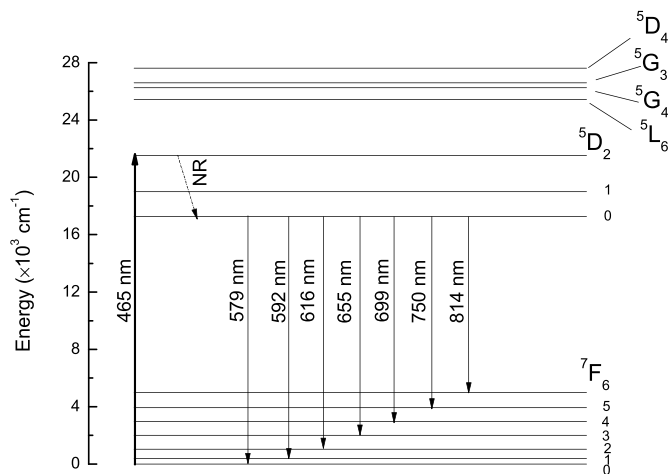


Fig. 7. Emission mechanism of Eu^{3+} -doped PNZFEu_{0.5} or PNZClEu_{0.5} glasses.

and rigidity of the samples, respectively. In both PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses, the trend is as follows: $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$. The larger value Ω_2 for glasses systems indicates stronger covalency of Eu–O bonds. The integrated fluorescence intensity ratio of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, the asymmetry ratio R, can be viewed as the spectroscopic key parameter to estimate the site asymmetry and the chemical bond covalency of Eu^{3+} ions [33]. The value of this asymmetry ratio is 3.5–4 in glasses, which is high and reveals a high local asymmetry and the formation of the strong Eu–O bond in the glasses, confirmed the line of reasoning above. Fig. 8 shows the glasses emission spectra, calibrated in cross section unit by the

Fuchtbauer-Ladenburg (FL) method, at low and room temperature after excitation at 465 nm.

6. Crystal field analysis

Using phenomenological free-ion Hamiltonian (HFI) model [34], energy level analysis has been carried out. The second and fourth rank crystal-field (CF) parameters have been evaluated by assuming a C_{2v} orthorhombic symmetry for the local environment of Eu^{3+} ions to estimate the CF strength parameter experienced by Eu^{3+} ions [35–40]. This approximation is made since a subgroup of almost all the higher order point groups which allow optical activity from the ${}^5\text{D}_0$ level to ${}^7\text{F}_J$ Stark levels and is the highest order noncentrosymmetric point group that removes complete degeneracy of the ${}^7\text{F}_J$ levels. Only 10 components ${}^5\text{D}_0$ and ${}^7\text{F}_{0,1,2}$ multiplets of $3003|SLMJ\rangle$ Stark sublevels of the $4f^6$ configuration which constitute the truncation of the wave function is taken account. The restricted set of wave functions has in most cases been found sufficient to describe in an adequate way the effect of the neighboring atoms on the electronic structure of the Eu^{3+} ion. The energies of the Stark levels of the ${}^7\text{F}_1$ and ${}^7\text{F}_2$ multiplets were obtained from the experimental emission spectrum recorded at 77 K by Gaussian deconvolution of the respective bands presented in Fig. 9. The energy difference between the extreme Stark levels for the ${}^7\text{F}_1$ and ${}^7\text{F}_2$ levels are comparable in both glasses. From the Stark level positions of the ${}^7\text{F}_1$ and ${}^7\text{F}_2$ multiplets, CF analysis has been carried out, to know the variation of CF strength acting on the Eu^{3+} ions in glasses. The CF analysis was carried out using Wybourne's formalism [41]. The relevant CF parameters B_kq were obtained by giving the best fitting between the experimental and calculated splittings of the ${}^7\text{F}_1$ and ${}^7\text{F}_2$ multiplets of Eu^{3+} ions (see Table 4). To estimate the quality of the fit, the

Table 3

Results of the Judd-Ofelt analysis carried out in the PNZFEu_{0.5}, PNZClEu_{0.5} and annealed PNZClEu_{0.5} glasses: JO parameters ($\Omega_{2,4,6}$), electric and magnetic dipole oscillator strength (f), radiative transition rates (A_R), branching ratios (β_R), asymmetry ratio (R), radiative lifetimes (τ_R) and quantum efficiency (η).

Samples	Transitions	$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	$\Omega_2 (\times 10^{20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (\times 10^{20} \text{ cm}^2)$	$f \times 10^{-6}$	$A_R (\text{s}^{-1})$	$\beta_r (\%)$	R	τ_R (ms)	η (%)
PNZFEu _{0.5} -RT at 465 nm	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17280	5.96	2.80	1.41	0.0030	1.40	0.45	3.64	3.27	83.80
	$\rightarrow {}^7\text{F}_1$	16900				0.12	54.08	17.66			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_2$	16230				0.47	196.85	64.29			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_3$	15271				0.017	6.44	2.11			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_4$	14308				0.14	45.55	14.88			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_5$	13336				0.0022	0.61	0.20			
PNZFEu _{0.5} -LT at 465 nm	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17282	5.80	2.78	–	0.0052	1.26	0.41	3.54	3.34	77.84
	$\rightarrow {}^7\text{F}_1$	16899				0.003	1.41	0.47			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_2$	16230				0.12	54.07	18.05			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_3$	15258				0.45	191.74	64.01			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_4$	14302				0.02	7.10	2.37			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_5$	–				0.14	45.23	15.01			
PNZClEu _{0.5} -RT at 465 nm	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17276	6.49	2.74	1.65	0.002	1.06	0.33	3.96	3.10	80.32
	$\rightarrow {}^7\text{F}_1$	16894				0.12	54.03	16.75			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_2$	16222				0.51	214.13	66.39			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_3$	15266				0.018	6.57	2.04			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_4$	14309				0.14	44.63	13.84			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_5$	13307				0.0022	0.64	0.20			
PNZClEu _{0.5} -LT at 465 nm	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17286	5.92	2.41	–	0.006	1.48	0.46	3.61	3.29	77.20
	$\rightarrow {}^7\text{F}_1$	16899				0.003	1.42	0.47			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_2$	16233				0.12	54.08	17.79			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_3$	15259				0.46	195.46	64.28			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_4$	14302				0.02	7.40	2.43			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_5$	–				0.14	45.71	15.03			
Annealed PNZClEu _{0.5} -LT- at 465 nm	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17284	5.97	2.97	–	0.003	1.30	0.42	3.64	3.24	–
	$\rightarrow {}^7\text{F}_1$	16899				0.12	54.07	17.53			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_2$	16231				0.47	197.23	63.95			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_3$	15255				0.02	7.57	2.46			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_4$	14303				0.15	48.21	15.63			
	$\rightarrow {}^7\text{F}_5$	–				–	–	–			

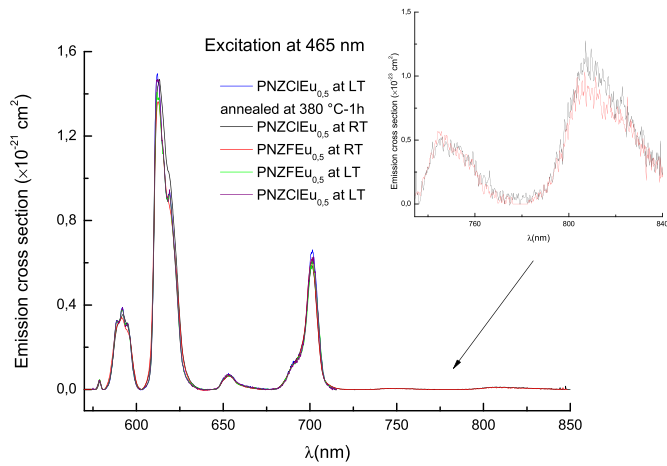


Fig. 8. Stimulated emission cross-sections of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses calibrated by the Fuchtbauer-Ladensburg method, at room and low temperature. The inset is a zoom of the ⁷F_{5,6} transitions cross sections.

root-mean-square (r.m.s.) deviation referred as standard deviation (σ) has been determined and found to be ± 3.35 , 2.40 cm^{-1} for PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5}, respectively which reveals that good fit between observed and calculated energies [42]. The CF parameters B_q^k and their ratios B_2^2/B_0^2 and B_4^4/B_0^4 for the present glasses, are presented in Table 5 along with similar parameters for the PKBAFEu10, PKBAEu10 and PKSAEu10 glasses for comparison [2,3,40]. The ratios B_2^2/B_0^2 and B_4^4/B_0^4 change dramatically and care should be taken when comparing with other results. We can notice that the CF parameters are comparable with those reported Eu³⁺ phosphates glass systems [2,3,40]. In order to compare the crystal field strength exerted around the Eu³⁺ 4f electrons in the PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses, with similar phosphate materials [2,3,40], we calculated the scalar CF strength parameter S [43], as follows:

$$s = \left\{ \frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{2k+1} \left(|B_0^k|^2 + 2 \sum_{q \neq 0} |B_q^k|^2 + |\text{Im} B_q^k|^2 \right) \right\}^{1/2} \quad (3)$$

We found that $S = 296 \text{ cm}^{-1}$ in the PNZFEu_{0.5} glass and $S = 287 \text{ cm}^{-1}$ in the PNZClEu_{0.5} glass. These values are slightly less than phosphate glasses reported in [2,3,40] works. The higher crystal field strength is due to the larger charge density and/or smaller Eu–O distance [2,44] while low S value can be attributed to the reduction in charge density and/or increase in the Eu–O distance [45].

7. Fluorescence decays

The luminescence decays of the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition at low and room temperature in PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} excited state to its lower lying energy levels have been recorded monitoring the excitation and emission wavelengths at 465 nm and 612 nm, respectively. Due to the large energy gap between the ⁵D₀ and ⁷F₆ ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$) as shown in Fig. 7, the lifetime of ⁵D₀, usually on the order of milliseconds, does not vary significantly below room temperature (300 K). The fluorescence decay from ⁵D₀ of Eu³⁺ ions at normal sites is generally single exponential with an initial buildup time varying from μs to ms in different hosts due to nonradiative relaxation from ⁵D₁ and upper states [46]. As seen from

Table 4

Comparison of experimental and calculated crystal-field levels for Eu³⁺ ions in PNZF and PNZCl glasses. All numbers are in cm^{-1} .

^{2S+1} L _J	PNZFEu _{0.5}		PNZClEu _{0.5}	
	E _{exp}	E _{cal}	E _{exp}	E _{cal}
Crystal field levels				
⁷ F ₀	0.0	0.1	0.0	0.8
⁷ F ₁	274.3	279.1	284.4	287.1
	380.7	379.8	391.7	392.3
	499.5	495.6	493.8	490.8
⁷ F ₂	904.5	900.0	903.4	899.3
	940	944.4	935.5	938.3
	984.1	980.6	977.3	974.4
	1047.2	1046.6	1035.9	1036.5
	1161.0	1165.4	1149.7	1152.9
⁵ D ₀	17280	17280.0	17277.0	17277.0
$\sigma(\text{N})^{(a)}$	3.35 (10)		2.40 (10)	

(a): “ σ ” indicates root mean-square deviation between experimental and calculated values; “N” indicates number of levels used in the fitting.

Table 5

Calculated sets of crystal-field B_q^k parameters and CF strength parameter (S) for the C_{2v}-point group symmetry in the samples PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5}, compared with those of some known host. All numbers are in cm^{-1} .

B_q^k	PNZFEu _{0.5}	PNZClEu _{0.5}	PKBAEu10 [2]	PKBAFEu10 [3]	PKSAEu10 [41]
B_0^2	-550.825	-537.992	-314	-306	-479
B_2^2	-230.285	-196.010	-168	-215	-119
B_0^4	576.100	546.194	865	990	1321
B_2^4	12.199	37.344	358	292	275
B_4^4	-807.250	-793.882	-1073	-1100	-731
B_2^2/B_0^2	0.418	0.36	0.54	0.70	0.24
B_4^4/B_0^4	-1.40	-1.45	-1.24	-1.11	-0.55
S	296	287	364	380	396

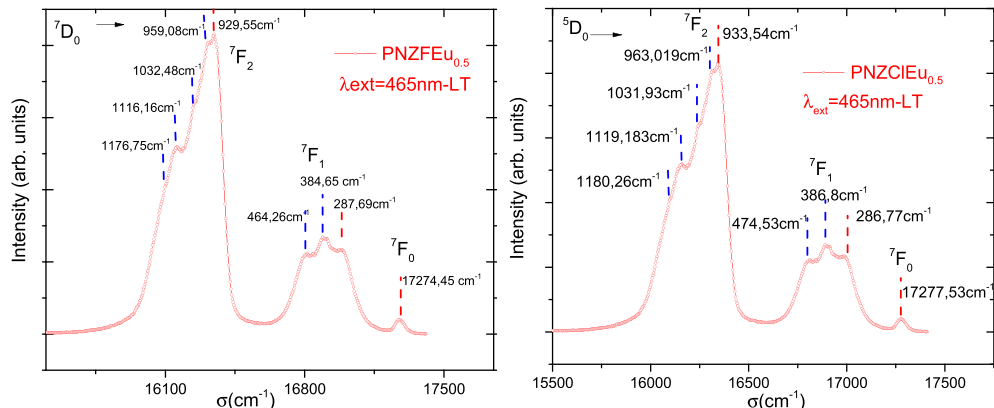


Fig. 9. ⁵D₀ → ⁷F_{0,1,2} Stark level splittings of PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses.

Fig. 10, it is clear that the decay profiles are almost single exponential and are very similar for both systems. Mostly, the fluorescence intensity emitted by rare earth ions doped glasses varies with the composition of the glass host [47] and the concentration of the rare earth ions. Indeed, some authors reported that if Eu^{3+} ion concentration increases beyond 1.0 mol% [48–50], or 2 mol % [51] then the decrease in luminescence intensity (concentration quenching) is observed.

The quantum efficiency η for ${}^5\text{D}_0$ level can be calculated using the fluorescent lifetime τ_{exp} and the radiative transition rate τ_{rad} through the relation

$$\eta = \frac{\tau_{\text{mes}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (4)$$

For both glasses the quantum efficiencies are less than unity, which is clearly due to manifestation of the non-radiative process. On the other hand, the glasses present high quantum efficiencies (nearly 80%) which are a consequence of the absence of major non-radiative channels such as multi phonon relaxation, cross-relaxation and the expected lower phonon energies. This value is higher than ($\sim 48\%$) reported in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:0.5\text{Eu}$ and $\text{CaB}_4\text{O}_7:0.5\text{Eu}$ glasses [52], and very close to commercial Y_2O_3 phosphor ($\sim 95\%$) [53]. The energy storage ($G = \sigma_{\text{em}} \times \tau_{\text{exp}}$) is critical parameter used to predict probable lasing emission transition of Eu^{3+} ions. The stimulated cross section describes maximum spatial optical amplification which can be an important parameter in development of high gain and low threshold laser applications, while the optical gain design highly efficient and stable laser active materials. The optical gain parameter for the red emission (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) is equal to $3.66 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ s}$ which is practically identical with RLTB [54]. It worth to mention that red emissions exhibit good laser parameters that make the glasses host matrix as a good laser candidate for these visible emission.

8. Conclusions

Oxyfluoro-phosphate and oxychloro-phosphate glasses containing Eu^{3+} -ions have successfully developed and shown good optical quality, moisture resistant and more stable.

The electronic structure of Eu^{3+} ions in phosphate glasses has been analyzed from absorption and emission spectra by means of a model Hamiltonian. Stark splittings of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$ transitions have been used to estimate the Bkq parameters. The number of Stark levels suggests that the Eu^{3+} ion site in the title glasses can be described by a local C_{2v} symmetry. The crystal-field strength has been calculated and found that it varies with host composition.

The JO parameters have been derived by analyzing emission

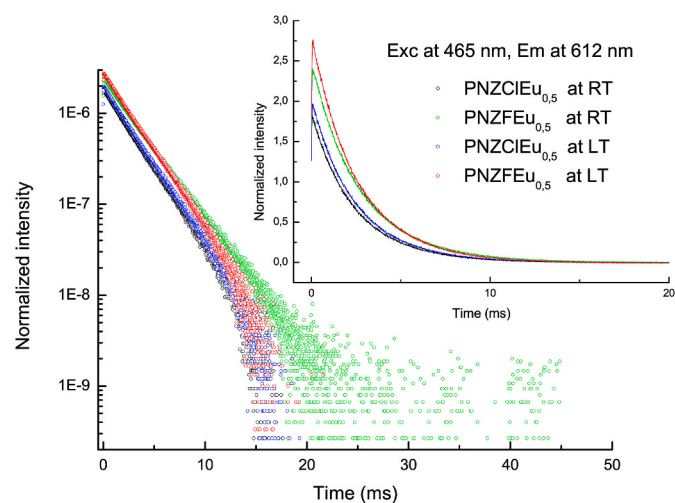


Fig. 10. Fluorescence decays measured in the PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses at low and room temperature.

spectrum for glasses measured at low and room temperature and are found to be relatively more reliable, which are used to predict radiative properties for ${}^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} ions. A relatively higher value of the intensity parameter Ω_2 indicates higher covalence and/or higher asymmetry around Eu^{3+} ions in the present host. The decay profiles of the ${}^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} ions in the studied glasses are found to be single exponential indicating the almost absence of energy transfer between Eu^{3+} ions in the present glass host.

Relatively large stimulated emission cross-section, high branching ratios and quantum efficiencies confirm that the present glasses with Eu^{3+} ions emits intense red luminescence at 616 nm by suggesting PNZFEu_{0.5} and PNZClEu_{0.5} glasses are the good materials for optical devices.

CRediT authorship contribution statement

Samah Amrouch: Conceptualization, Writing – original draft. **Rekia Belhoucif:** Methodology, Software. **Mohand Chalal:** Visualization. **Matias Velázquez:** Data curation. **Yannick Guyot:** Software, Validation. **Omar Lamrous:** Visualization, Investigation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

Samah Amrouch is the owner of a PNE program fellowship of the Algerian Ministry of Higher Education and Research. She also thanks the French CMDO⁺ network of the MITI-CNRS for an ITC mobility fellowship. We thank Thierry Encinas, Rachel Martin and Florence Robaut for technical assistance in XRD, SEM-EDX and EPMA-EDS analysis.

References

- [1] C. Gorller-Walrand, K. Binnemans, K.A. Gschneidner Jr., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, in: L. Eyring (Ed.) 25, North-Holland, Amsterdam, 1998 (Chapter 167).
- [2] S. Surendra Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, Th Troster, G. Wortmann, *J. Lumin.* 126 (2007) 109.
- [3] R. Balakrishnaiah, R. Vijaya, P. Babu, C.K. Jayasankar, M.L.P. Reddy, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1397.
- [4] A.Y. Hamad, J.P. Wicksted, *Appl. Opt.* 40 (2001) 1822–1826.
- [5] Ch.S. Rao, K.Upendra U. Kumar, C.K. Jayasankar, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1309–1314.
- [6] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, *Physica B* 454 (2014) 148–156.
- [7] V. Hegde, A. Wagh, H. Hegde, C.S.D. Vishwanath, S.D. Kamath, *Appl. Phys. A* 302 (2017) 1–13.
- [8] M. De, S. Sharma, S. Jana, *Physica B* 556 (2019) 131–135.
- [9] G.H. Silva, V. Anjos, M.J.V. Bell, A.P. Carmo, A.S. Pinheiro, N.O. Dantas, *J. Lumin.* 154 (2014) 294–297.
- [10] P.Y. Shih, S.W. Yung, C.Y. Chen, H.S. Liu, T.S. Chin, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 63–69.
- [11] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* 263 (2000) 1–28.
- [12] P.A. Tick, *Phys. Chem. Glasses* 25 (1984) 149.
- [13] S.S. Das, B.P. Baranwal, C.P. Gupta, Punita Singh, *J. Power Sources* 114 (2003) 346–351.
- [14] P.Y. Shih, S.W. Yung, C.Y. Chen, H.S. Liu, T.S. Chin, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 63–69.
- [15] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, *Physica B* 454 (2014) 148–156.
- [16] V. Hegde, A. Wagh, H. Hegde, C.S.D. Vishwanath, S.D. Kamath, *Appl. Phys. A* 302 (2017) 1–13.
- [17] V. Chandrappa, Ch Basavapoomima, C.R. Kesavulu, A. Mohan Babu, Shobha Rani Depuru, C.K. Jayasankar, *J. Non-Cryst. Solids* 583 (2022), 121466.
- [18] D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* 25 (1977) 42.
- [19] S. Chaguetmi, A. Boutarfaia, M. Poulain, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 15 (7–8) (2013) 605–609.
- [20] S.H. Bindu, D.S. Raju, V.V. Krishna, T.R. Rao, K. Veerabrahmam, ChL. Raju, *Opt. Mater.* 62 (2016) 655–665.
- [21] A. Maity, S. Jana, S. Ghosh, S. Sharma, *J. Non-Cryst. Solids* 550 (2020), 120322.
- [22] S. Selvi, K. Marimuthu, G. Muralidharan, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 290–299.
- [23] E.A. Davis, N.F. Mott, *Philos. Mag.* A 22 (1970) 903–922.

- [24] G. Seeta Rama Raju, H.C. Jung, J.Y. Park, B.K. Moon, R. Balakrishnaiah, J. H. Jeong, J.H. Kim, *Sensor. Actuator. B Chem.* 146 (2010) 395–402.
- [25] G. Lakshminarayana, E.M. Weis, A.C. Lira, U. Caldiño, D.J. Williams, M.P. Hehlen, *J. Lumin.* 139 (2013) 132–142.
- [26] J. Fernandez, R. Balda, J.L. Adam, *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 4985.
- [27] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, K.A. Gschneidner Jr., in: L. Eyring (Ed.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 23, North-Holland, Amsterdam, 1996 (Chapter 155).
- [28] M.P. Hehlen, M.G. Brik, K.W. Krämer, *J. Lumin.* 136 (2013) 221–239.
- [29] R. Belhoucif, M. Velazquez, Y. Petit, O. Plantevin, M.A. Couto dos Santos, F. Adamietz, V. Rodriguez, M. Couzi, O. Perez, O. Viraphong, P. Veber, D. Denux, R. Decourt, D. Ouadjaout, *Opt. Mater. Express* 4 (10) (2014) 2042–2065.
- [30] P. Veber, M. Velazquez, P.A. Douissard, T. Martin, O. Plantevin, R. Belhoucif, *Opt. Mater. Express* 6 (1) (2016) 207–219.
- [31] R. Belhoucif, M. Velázquez, O. Plantevin, P. Aschehoug, P. Goldner, G. Christian, *Opt. Mater.* 73 (2017) 658–665.
- [32] R. Belhoucif, M. Velazquez, O. Plantevin, P. Aschehoug, P. Goldner, G. Christian, *AIP Conf. Proc.* 1994 (1) (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5048150>.
- [33] K. Upendra Kumar, S. Surendra Babu, Ch Srinivasa Rao, C.K. Jayasankar, *Opt. Commun.* 284 (2011) 2909–2914.
- [34] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3443–3457.
- [35] C. Brecher, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 2297.
- [36] C. Brecher, L.A. Riseberg, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 2607.
- [37] C. Brecher, L.A. Riseberg, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 81.
- [38] C.K. Jayasankar, K. Ramanjaneya Setty, P. Babu, *Phys. Rev. B* 69 (21) (2004), 214108.
- [39] V. Venkatramu, D. Navarro-Urrios, P. Babu, C.K. Jayasankar, V. Lavin, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (10–11) (2005) 929–935.
- [40] K. Linganna, C.K. Jayasankar, in: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 2012, pp. 788–797.
- [41] B.G. Wybourne, Wiley-Interscience, New York, 1965.
- [42] C.A. Morrison, R.P. Leavitt, K.A. Gschneidner, in: L. Eyring (Ed.), *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 5, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1982, pp. 461–692.
- [43] N.C. Chang, J.B. Gruber, R.P. Leavitt, C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 3877.
- [44] Ch Srinivasa Rao, K. Upendra Kumar, C.K. Jayasankar, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1309–1314.
- [45] V. Lavin, P. Babu, C.K. Jayasankar, I.R. Martin, V.D. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* 115 (2001), 10935.
- [46] X.Y. Chen, G.K. Liu, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 419–428.
- [47] W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, M. Maczka, W. Ryba-Romanowski, *J. Phys. Chem. Solid.* 67 (2006) 2452–2457.
- [48] N. Sooraj Hussain, Y. Prabhakara Reddy, S. Buddhudu, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1813–1821.
- [49] A. Kumar, D.K. Rai, S.B. Rai, *Spectrochim. Acta* 58 (2002) 2115–2125.
- [50] K.K. Mahato, S.B. Rai, A. Rai, *Spectrochim. Acta* 60 (2004) 979–985.
- [51] B.C. Jamalaihah, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, L. Rama Moorthy, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 63–67.
- [52] I.I. Kindrat, B.V. Padlyak, *Opt. Mater.* 77 (2018) 93–103.
- [53] W.D.A.M. de Boer, C. McGonigle, T. Gregorkiewicz, Y. Fujiwara, S. Tanabe, P. Stallinga, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5235.
- [54] S.A. Saleem, B.C. Jamalaihah, A. Mohan Babu, K. Pavani, L. Rama Moorthy, *J. Rare Earths* 28 (2) (2010) 189.

Résumé :

Cette thèse a pour objectif principal de développer une nouvelle composition de verres dopés terres rares destinés à l'émission laser large bande et à l'amplification optique. Dans ce contexte, nous montrons que les matrices hôtes peuvent conférer aux ions de terres rares une plus grande valeur des sections efficaces d'absorption, d'émission et de gain de fluorescence soit dans le domaine infrarouge soit du visible, selon l'élément de dopage. Il s'agit de verres de phosphates et de tellures dopés à l' Er^{3+} et l' Eu^{3+} de compositions respectives :

$\text{NaPO}_3+\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZnCl}_2+\text{Er}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2+\text{BaCO}_3+\text{ZnO}+\text{La}_2\text{O}_3-\text{Er}_2\text{O}_3$, $\text{NaPO}_3+\text{ZnO}+\text{ZnF}_2+\text{Eu}_2\text{O}_3$ et $\text{NaPO}_3+\text{ZnO}+\text{ZnCl}_2+\text{Eu}_2\text{O}_3$.

Dans une première étape, nous montrons que ces systèmes sont thermiquement stables ($\Delta T \geq 100^\circ\text{C}$). Dans une seconde étape, nous présentons une analyse spectroscopique de ces systèmes basée sur la théorie de Judd-Ofelt. A partir des spectres d'absorption et d'émission, nous évaluons les forces de transition S et les paramètres d'intensité Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 . Nous déterminons ensuite les diverses propriétés spectroscopiques, à savoir les probabilités des transitions radiatives A, le rapport de branchement β et les durées de vie radiatives τ_{rad} . Afin de connaître l'effet de la matrice hôte sur la structure électronique de l'ion dopant, des calculs de champ cristallin ont été considérés. Les paramètres B_q^k ont été obtenus en considérant le meilleur accord entre l'éclatement en énergie observée et calculée. Nous arrivons à trouver des valeurs plus élevées de section efficace d'émission stimulée et de rendement quantique pour la transition ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ correspond à l'émission 1.5 μm de l'ion Er^{3+} dans le verre Er:TZBO, ainsi que pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ à 616 nm de l'ion Eu^{3+} dans les matrices PNZFEu_{0.5} et PNZCIEu_{0.5}. Ces résultats confirment bien que ces verres sont de bons candidats pour les dispositifs optiques.

Mots clés : verre de phosphate, verre de tellure, spectroscopie des ions Er^{3+} , Erbium Er^{3+} , Europium Eu^{3+} , théorie de Judd-Ofelt, théorie du champ cristallin, luminescence.

Abstract :

The main objective of this thesis is to develop a new composition of rare earth doped glasses suitable for broadband laser emission and optical amplification. In this context, we show that host matrices can confer to rare earth ions a greater value of the absorption, emission and fluorescence gain cross sections either in the infrared or visible range, depending on doping element. These are phosphate and tellurium glasses doped with Er^{3+} and Eu^{3+} with respective compositions:

$\text{NaPO}_3+\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZnCl}_2+\text{Er}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2+\text{BaCO}_3+\text{ZnO}+\text{La}_2\text{O}_3-\text{Er}_2\text{O}_3$, $\text{NaPO}_3+\text{ZnO}+\text{ZnF}_2+\text{Eu}_2\text{O}_3$ and $\text{NaPO}_3+\text{ZnO}+\text{ZnCl}_2+\text{Eu}_2\text{O}_3$.

In a first step, we show that these systems are thermally stable ($\Delta T \geq 100^\circ\text{C}$). In a second step, we present a spectroscopic analysis of these systems based on the Judd-Ofelt theory. From the absorption and emission spectra, we evaluate the transition forces S and the intensity parameters Ω_2 , Ω_4 and Ω_6 . We then determine the various spectroscopic properties, namely the probabilities of the radiative transitions A, the branching ratio β and the radiative lifetime's τ_{rad} . In order to know the effect of the host matrix on the electronic structure of the doping ion, crystal field calculations were considered. The B_q^k parameters were obtained by considering the best agreement between the observed and calculated of the crystal field splitting energy. We manage to find higher values of stimulated emission cross section and quantum efficiency for the ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition corresponds to the 1.5 μm emission of the Er^{3+} ion in the Er:TZBO glass, as well as for the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition at 616 nm of the Eu^{3+} ion in the PNZFEu_{0.5} and PNZCIEu_{0.5} matrices. These results confirm that these glasses are good candidates for optical devices.

Keywords: phosphate glasses, tellurite glasses, Er^{3+} ions spectroscopy, Erbium Er^{3+} , Europium Eu^{3+} , Judd-Ofelt theory, crystal-field calculation.