



**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE
DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur
Et De La Recherche Scientifique**



Université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued

N° d'ordre :

Faculté Des Sciences et de la Technologie

N° de série :

Département : Sciences de la matière

Filière : Physique

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de Master en Physique Appliquée :

Rayonnement et Energie

Par : Ouarda BEN BORDI

Thème

**Etude et caractérisation des verres de
phosphates dopés Sm^{3+} /Bi NPs**

Soutenue le : 10 /09 / 2020

Devant le jury composé de :

Président : Askri Souhaila

MAA

Université d'El-Oued

Examineur : Mehellou Said

MCA

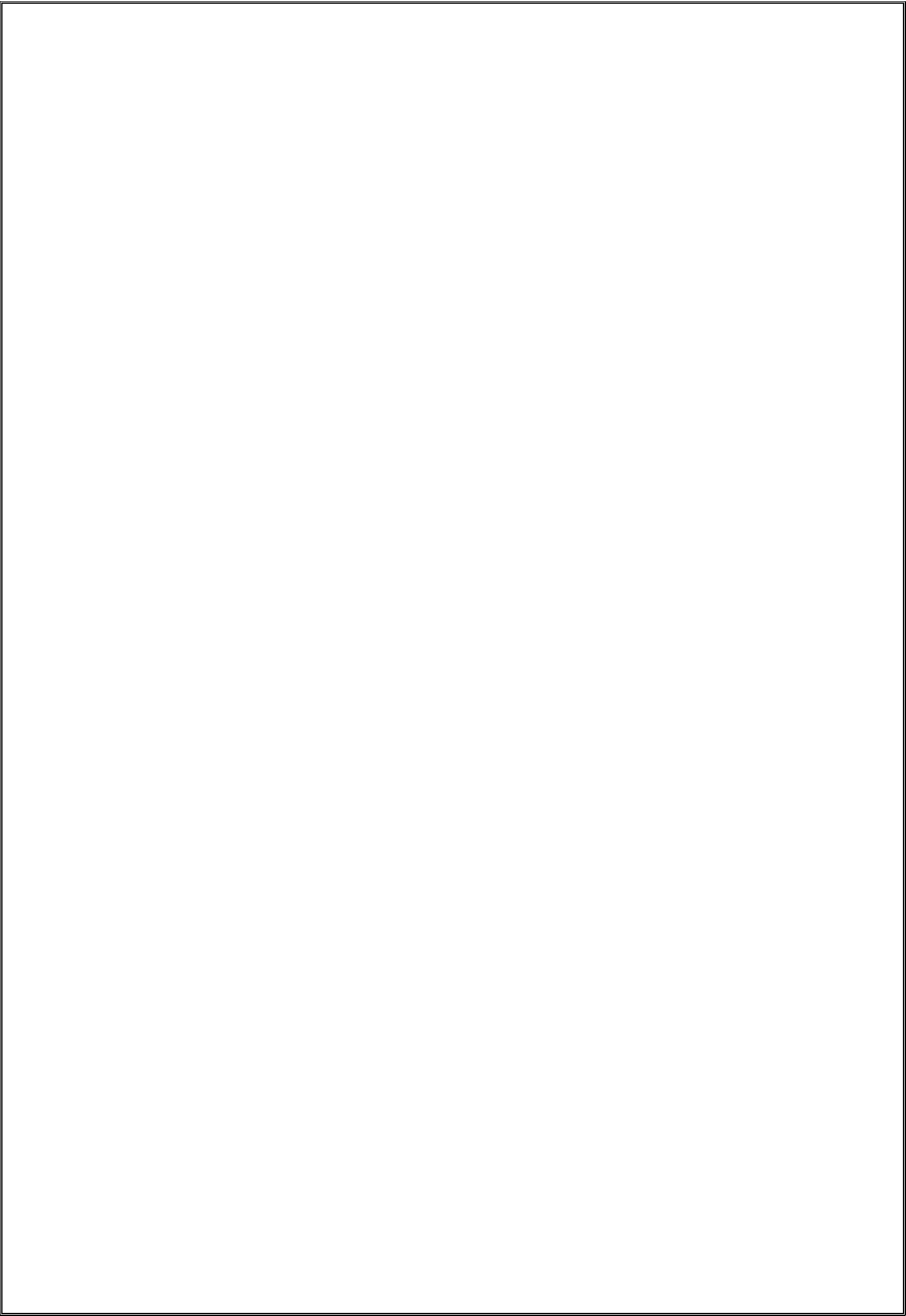
Université d'El-Oued

Rapporteur : Largot Hanane

MCB

Université d'El-Oued

Année Universitaire : 2019/2020





Dédicace

*Je tiens à dédier ce modeste mémoire à "mon adorable mère"
qui m'a aidé, qui est toujours à mon côté et n'a pas cessé de
m'encourager à réaliser ce modeste travail.*

*Je tiens à offrir ce précieux travail à mon "chère père" qui est
symbole de tendresse et d'amour.*

*Aux yeux de mon mari et de mon fils . À mes chères
frères...sœurs qui m'ont toujours souhaité la réussite.*

*Pour mes amies, mes cousins et mes cousines. À toutes
personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail.*

Ouarda





Remerciements

En premier lieu je tiens à remercier «Dieu» qui je a aidé pour que ce modeste travail soit achevé.

je remercie en particulier mes professeurs et mon encadreur Dr "Hanane LARGOT" qui m'a suivis durant mon travail et nous a fait profiter de son savoir et de ses conseils et pour toute l'aide et les remarques qui nous ont permis d'améliorer notre travail.

Je remercie aussi les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail.

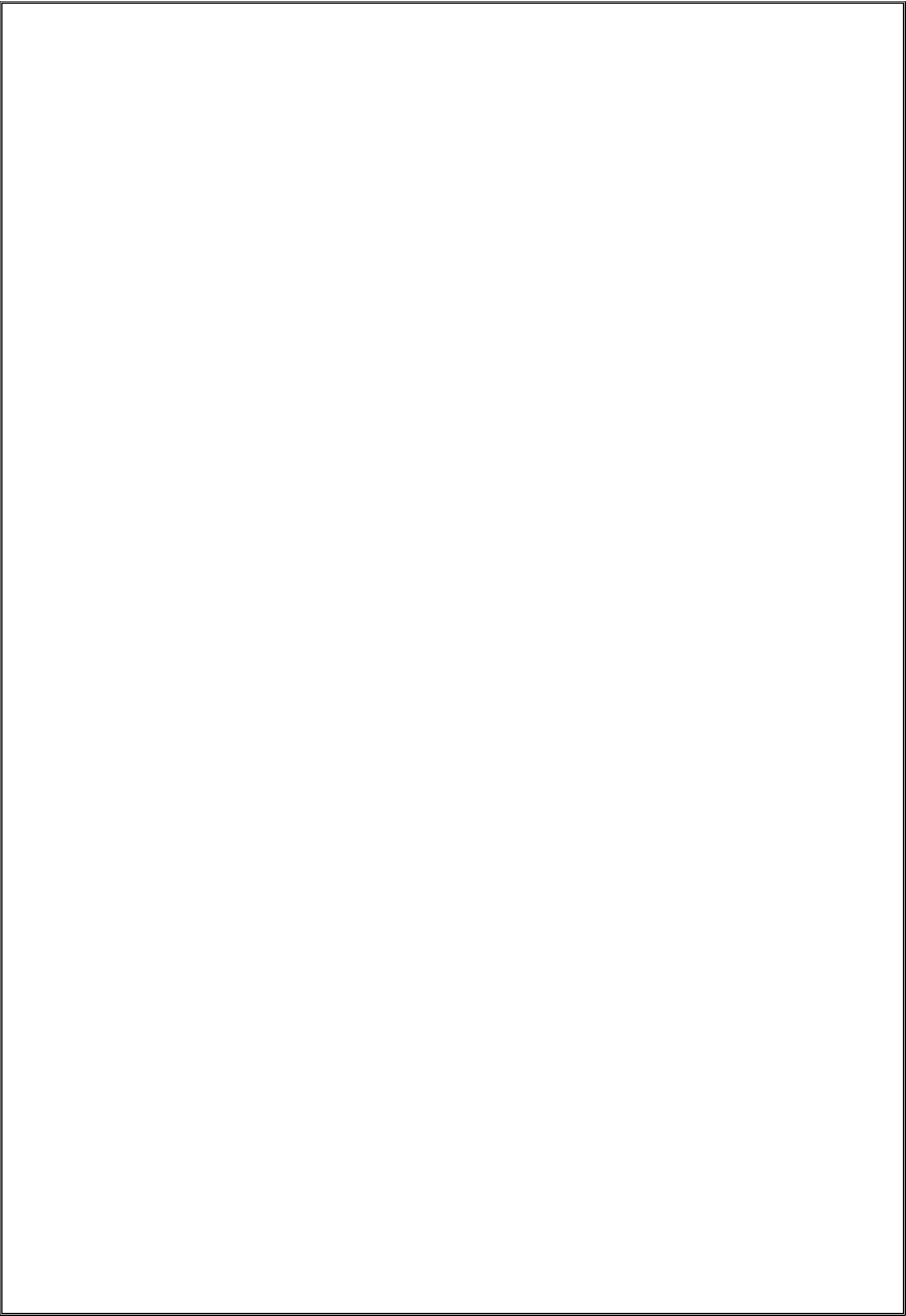
je remercie tous les membres du laboratoire(LEVERS) en particulier M.AliTaliba.

je tiens à remercier chaleureusement tous mes professeurs qui ont bien participé à ma formation.

Mes remerciements pour tous et toutes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

BENBORDI Ouarda





SOMMAIRE

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Dédicace

Remerciements

Liste des figures..... I

Liste des tableaux..... II

Introduction generale..... 2

Bibliographie..... 4

Chapitre I : Généralités sur les verres 6

 I.1.Introduction..... 6

 I.2.Définition du verre 6

 I.2.1. Définition opérationnelle 6

 I.2.2. Définition structurale 6

 I.3.Transition vitreuse..... 7

 I.4.Classification des verres 8

 I.4.1. Verres naturels 8

 I.4.2. Verres synthétiques..... 8

 I. 4.2.1. Verres chalcogénures..... 9

 I. 4.2.2. Verres d’halogénures 10

 I . 4.2.3. Verre d'oxyde..... 10

 I. 4.2.3.A. Verre de silice 10

 I. 4.2.3.B. Verres de borates..... 10

 I. 4.2.3.C. Verre de phosphate..... 11

 I. 4.2.3.D. Verres de Germinâtes..... 11

 I.5. Propriétés des verres 12

 I.5.1. Propriétés optiques des verres 12

 I.5.1.1. Indice de réfraction 12

 I.5.1.2 Transmission de la lumière..... 13

 I.5.2. Propriétés thermiques 14

 I.5.2.A. Viscosité..... 14

SOMMAIRE

I.5.2.B. Dilatation thermique	15
I.6.domaines d'applications des verres	16
I.7.Généralités sur les verres de phosphates comme matrice d'hôte	17
I.7.1. Structure générale des réseaux phosphates.....	18
I.7.2. Avantages des verres de phosphates	21
I.8.Conclusion	22
Bibliographie.....	23
Chapitre II : Elaboration de verre et techniques expérimentales de caractérisation.....	26
II.1. Introduction	26
II.2. Elaboration des verres	26
II.2.1. Choix de la matrice du verre	26
II.2.2. Synthèse des verres de phosphates.....	27
II.2.3. Nomenclatures	28
II.3. Techniques de caractérisation	28
II.3.1.Diffraction des Rayons X (DRX).....	29
II.3.2. Spectroscopie infrarouge	32
II.3.3. La spectroscopie UV-Visible	33
II.4. Conclusion.....	35
Bibliographie.....	36
Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}	38
III.1. Introduction	38
III.2. Propriétés structurales.....	38
III.2.1. Caractérisations par diffraction des rayons X.....	38
III.2.2. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)	39
III.3. Propriétés optiques.....	41
III.3.1. Détermination du gap optique.....	45
III.3.2. Détermination de l'énergie d'Urbach	48
III.4. Conclusion	51

SOMMAIRE

Bibliographie.....	52
Conclusion générale	54
Résumé :	57

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Liste des figures

Figure (I.1): Phénomène de transition vitreuse.....	7
Figure (I.2) : Domaine de transmission de différentes familles de verres.	9
Figure (I.3) : Courbes de transmission des verres d'oxyde, de fluorure et du chalcogénure.	13
Figure (I.4) : Variation de la viscosité d'un verre en fonction de la température.	14
Figure (I.5) : Evolution de la dilatation thermique en fonction de la température.	15
Figure (I.6) : Croissance du coefficient de dilatation thermique avec des modificateurs du réseau.	16
Figure (I.7) : Entité structurale de base dans P_2O_5	18
Figure (I.8) : Représentation schématisée des groupements phosphates et leur dénomination en termes de Q^n	19
Figure (I.9) : Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites Q^n	21
Figure (II.1) : Profil thermique adopté pour l'élaboration des verres de phosphate.	28
Figure (II.2) : Diffraction des rayons x par une famille de plans réticulaires θ est l'angle de Bragg.	30
Figure (II.3) : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X	31
Figure (II.4) : Dispositif de diffraction des rayons X (diffractomètre).	31
Figure (II.5) : Schéma du dispositif de spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. .	33
Figure (II.6) : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	35
Figure (III.1) : Diffractogrammes des rayons X de verre dopé $Sm^{3+}/BiNPs$ à $X=0.5\%$	39
Figure (III.2) : Spectres d'absorption infrarouge des verres codopés $Sm^{3+}/BiNPs$	40
Figure (III.3) : Représentation schématisée de la structure électronique d'un composé amorphe.	42
Figure (III.4): Spectres d'absorption des verres dopés Sm^{3+}/Bi^{3+} (cas de $X=1\%$) (a) UV-VIS (b) NIR.	45
Figure (III.6) : Détermination de l'énergie du gap optique la transition directe (E_{opt}^{dir}) et indirectes (E_{opt}^{ind}) en verres de phosphates dopés Sm/Bi	47
Figure (III.7) : $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour obtenir l'énergie d'Urbach des verres de phosphates dopés Sm^{3+}/Bi^{3+}	50

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau (II.1): Produits de départ utilisés.	27
Tableau (II.2) : Nomenclature des verres élaborés.....	28
Tableau (III.1): Les fréquences des bandes d'absorption et Attribution des modes de vibrations dans le domaine 400 à 4000 cm ⁻¹ des verres synthétisés codopés Sm ³⁺ /BiNPs.	40
Tableau (III.2) : Energie de gap optique pour les transitions permises directe (E_{opt}^{dir}) et indirectes (E_{opt}^{ind}) dans verres de phosphates dopés SmBi.....	47
Tableau (III.3): Energie d'Urbach des verres de phosphates.	50

Introduction générale

Introduction générale

Le verre fait partie de notre vie quotidienne [1]. Le verre est connu depuis cinq millénaires, peut-être d'avantage [2] Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas [1].

Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité [1]. Ses applications innombrables, sont en perpétuelle évolution [1]. Au premiers temps le verre a été utilisé en morceaux taillés pour fabriquer des perles et des objets de bijouterie et des outils [3].

Les progrès technologiques vers la fin du XIXe siècle ont été accompagnés d'une meilleure structure physico- chimique du verre, c'est la même période où le verre optique et ses qualités spéciales furent mis en valeurs[4]. La structure du verre est devenue, comme celle du cristal, un sujet d'étude pour les physiciens du solide.

Le verre est un corps solide, non cristallin, homogène, provenant du refroidissement progressif de certaines substances après fusion. Caractérisé par une fenêtre de transparence au spectre électromagnétique et une température de transition vitreuse. Sa structure est désordonnée, analogue à celle d'un liquide, ne présentant qu'un ordre à courte distance. C'est un matériau hors équilibre, possédant une énergie interne en excès. Il sera plus ou moins stable face à la dévitrification, processus de retour à l'équilibre au cours duquel ses atomes vont s'ordonner pour le cristalliser. Ils ont de plus la particularité, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse, de présenter une viscosité suffisante permettant une mise en forme aisée (tirage de fibres, moulage..), propriété que ne présentent pas les solides cristallins. Les trois grandes familles de verres généralement distinguées sont les verres d'oxydes, d'halogénures et de chalcogénures auxquels peuvent être ajoutés les verres métalliques ainsi que les verres organiques [5].

Connus depuis longtemps pour leur utilisation dans le bâtiment , l'emballage, etc... ces matériaux sont devenus au cours de ces dernières décennies l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'optique avec la réalisation de fibres optiques pour les télécommunications, fibres laser, guides d'ondes et autres dispositifs pour l'amplification optique, l'optoélectronique, etc... [6]

Les verres constituent une grande famille de matériaux optiques. Ils possèdent plusieurs avantages, tels que la transparence, la facilité de mise en forme, et la flexibilité de leur composition chimique. Les verres optiques actifs sont des verres contenant des centres lumineux, qui peuvent transformer

une énergie d'excitation en lumière à des longueurs d'onde spécifiques [7]. Ces matériaux sont largement utilisés dans les sources lasers et les amplificateurs optiques.

De nombreux matériaux solides sont utilisés comme des hôtes par exemple les verres au phosphate sont des matériaux de choix pour les optiques guidées en raison de leur bonne stabilité chimique et de leur transparence sur un large domaine spectral allant du visible au proche infrarouge. Ils permettent a priori une grande variété de compositions et de dopages [8]. Il est donc possible d'envisager la fabrication de mélanges d'oxydes, de matrices dopées par des ions actifs ou par des nanoparticules [9] [10].

Dans notre étude nous allons nous intéresser aux verres de phosphates dopés avec le bismuth qui ont suscité un intérêt économique, et étude l'amélioration des propriétés optiques de verres de phosphates. Notre étude a réalisé via des caractérisations structurales et optiques des verres élaborés.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique sur les verres
- ❖ Le deuxième chapitre porte sur les techniques d'élaboration et les dispositifs expérimentaux utilisés pour les caractérisations structurales (diffraction rayons X) et optique (absorption optique, résolue dans le temps et absorption infrarouge F-TIR).
- ❖ Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et aux interprétations des propriétés structurales des systèmes vitreux à base de phosphate dopés aux (BiNPs).

Bibliographie

- [1] K. Ouannes, " Etude structurale et spectroscopique des verres d'oxyde d'antimoine dopés par les ions Er^{3+} " , thèse de doctorat en physique, l'université de Mohamed Khider – Biskra, (2015).
- [2] LAICHAOUI Sarah. LEMOU Zohra, " Elaboration et caractérisation d'un verre du système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ", thèse de Master2 en Génie des Matériaux en physique, l'université de M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES, (2016).
- [3] H. LARGOT, " Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm^{+3} et co-dopés $\text{Sm}^{+3}/\text{AgNPs}$ " ,thèse de doctorat en physique, l'université de KASDI MERBAH – OUARGLA, (2020).
- [4] A.Ayadi, «Technologie du Verre»,OPU,(2004)7.
- [5] H. Rawson, "Inorganic glass-forming systems", Academic Press (New York) (1976).
- [6] P.C. Becker, N.A. Olsson, J.R. Simpson, Erbium-Doped Fiber Amplifiers, Academic Press 1999, ISBN 0-12-094590-3.
- [7] U.Kreibig and M.Vollmer, Optical properties of Metal Clusters (Springer, Berlin), (1995).
- [8] G C Righini, Pure Appl. Opt 5 (1996) 655.
- [9] J.D. Mackenzie, E.P. Bescher, Accounts of chemical research 4 (2007) 810.
- [10] Katarzyna Raulin Woznica, thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille1 (2007).

Chapitre I:

Généralités sur

les verres

Chapitre I : Généralités sur les verres

I.1.Introduction

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications innombrables, sont en perpétuelle évolution. Le verre est probablement la matière synthétique la plus ancienne de l'humanité. Le premier verre a été découvert il y a environ 5000 ans avant Jésus-Christ [1].

De nombreuses tentatives théoriques ont été faites pour justifier et expliquer la formation des verres. On peut les classer en deux catégories : des tentatives basées sur l'étude cinétique ou thermodynamique, et les autres sont fondées sur l'étude structurale basée sur des considérations cristallographiques.

Cette dernière a été l'objet de nombreuses expériences, mais aussi source de divergences d'opinions en 1926.

I.2.Définition du verre

Le mot verre peut prendre des significations variées. Dans le langage courant ce terme sert à désigner un matériau fragile et transparent. Scientifiquement sa portée est plus vaste.

Pour définir un verre on a deux choix :

I.2.1. Définition opérationnelle

« Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'est pas cristallisé ».

Cette définition restreint le terme « verre » aux seuls produits obtenus par trempe d'un liquide.

I.2.2. Définition structurale

Le verre est un solide non cristallin amorphe lorsque on fait briller les rayons X sur lui à cause de sa structure désordonnée. Thermiquement, on définit le verre comme étant un solide non cristallin présentant une transition vitreuse au réchauffement.

I.3. Transition vitreuse

La manière classique de produire un verre consiste à refroidir un liquide rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage progressif du liquide jusqu'à sa solidification finale.

Pour étudier ce processus, on peut suivre l'évolution d'une variable thermodynamique, tel que le volume spécifique V , en fonction de la température T Figure (I.1) [2].

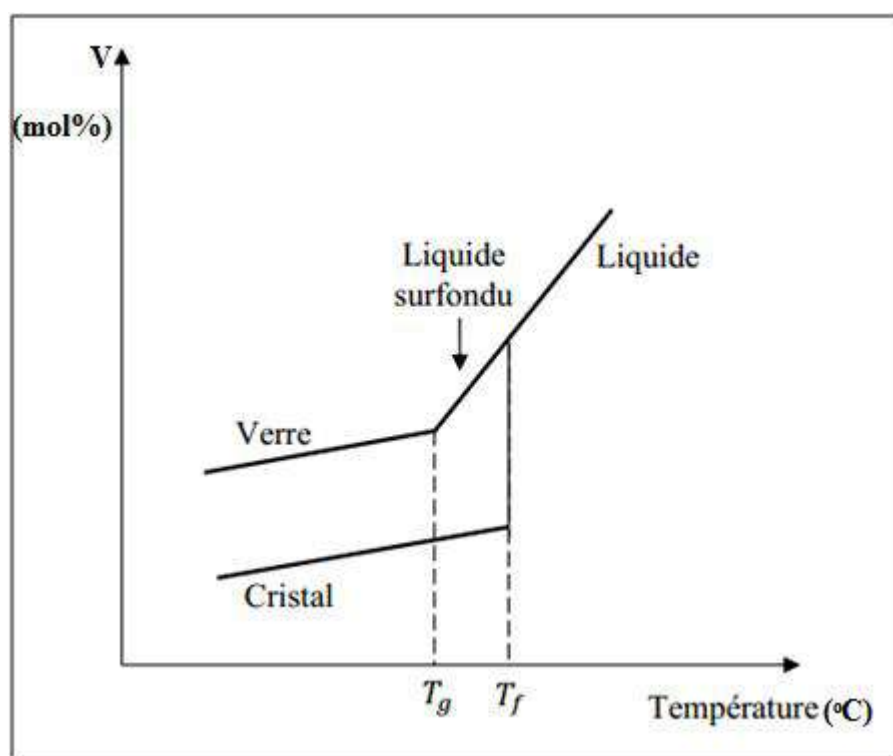


Figure (I.1): Phénomène de transition vitreuse [2].

En partant d'un liquide à température élevée, l'abaissement de la température provoque d'abord une contraction du liquide. Lorsqu'on atteint le point de solidification T_f , deux phénomènes peuvent se produire : le liquide peut cristalliser, ce qui provoque une discontinuité dans la courbe de V en fonction de T , ou passer à l'état de liquide surfondu. Dans ce dernier cas, la courbe continue comme une prolongation de celle du liquide. L'abaissement de la température provoque d'abord une contraction du liquide surfondu avec un coefficient d'expansion thermique égal à celui du liquide primitif. Ensuite, à partir d'une certaine température T_g , la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Ce coude dans la courbe de refroidissement marque le

passage du liquide surfondu au verre et la température T_g est appelée température de transition vitreuse.

A chaque étape du refroidissement le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de la température. Cependant, quand la température s'abaisse, la viscosité du liquide s'accroît jusqu'à une certaine valeur de température pour laquelle l'état d'équilibre interne du liquide n'est plus maintenu. Cette valeur de température correspond à la température T_g , obtenue pour une viscosité d'environ 10^{13} poises [3].

La température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement. Pour une vitesse lente, la température d'équilibre interne atteinte par le liquide surfondu est plus basse que si le refroidissement est rapide, et ainsi on obtient une température T_g plus basse. La transition vitreuse correspond donc à l'intersection de deux échelles temporelles : l'une mesurant les propriétés physico-chimiques du liquide, telles que sa viscosité, et l'autre permettant d'évaluer la réorganisation structurale interne de ce liquide.

I.4.Classification des verres

I.4.1. Verres naturels

Les verres naturels sont formés dans la nature en général seulement lorsque la lave fondue arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. On les trouve dans les roches éruptives en proportion plus ou moins élevées. Ils sont à base de silice SiO_2 , et de Na_2O et CaO et possédant une composition voisine de celle des verres industriels courants.

Toutefois, presque tous les verres connus sont des matériaux produits artificiellement.

I.4.2. Verres synthétiques

Il existe plusieurs substances pouvant former des verres. Nous pouvons citer différents types de verres : Verres métalliques, Verres chalcogènes (sulfures, sélénures, tellures), Verres d'oxyde, Verres halogénés ou Verres fluorés, Polymères vitreux, etc ...

Le domaine des verres est très large; réaliser un état de l'art de tous les verres est un exercice vaste et laborieux. Nous nous sommes limités, dans ce qui suit, à donner un aperçu général sur les grandes familles de verre, avec un accent spécial sur les verres de phosphates.

I.4.2.1. Verres chalcogénures

Les éléments chalcogènes tels que le soufre (S), le sélénium (Se) ou le tellure (Te), associés à des éléments des groupes IV et V sont à la base des verres de chalcogénures. La découverte de ces verres, date du début des années 1950 [4-6]. Le domaine de vitrification des éléments chalcogènes est très étendu. Les verres chalcogénures sont pour la plus part opaques dans le domaine visible, et transparent dans l'infrarouge. La coupure dans l'infrarouge est supérieure à 10 μm . Elle est repoussée jusqu'à plus de 20 μm lorsque la masse atomique des éléments formant le verre augmente. Cette transparence exceptionnelle dans l'infrarouge des verres de chalcogénures explique leur utilisation en optique passive : réalisation de lentilles pour caméras infrarouge pour la vision nocturne [7], de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [8,9] ou de capteurs infrarouges [10]. On les trouve aussi dans le domaine médical dans les applications de la fibroscopie et dans le domaine militaire dans les systèmes de guidage des missiles. Leur indice de réfraction est également très élevé ($n > 2$), et est la cause d'une transmission relativement faible en raison des pertes par réflexion Figure (I.2). l' énergie de phonon caractéristique est très faible de ces verres (~ 350 cm pour les verres de sélénium).

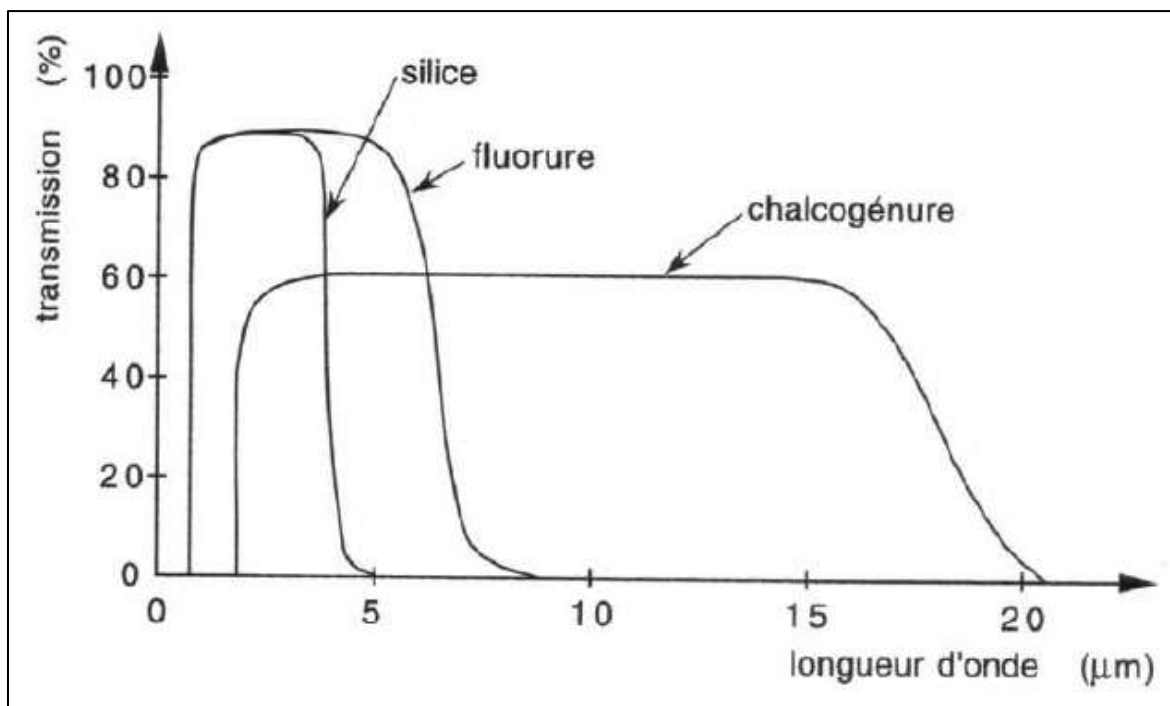


Figure (I.2) : Domaine de transmission de différentes familles de verres [11].

I.4.2.2. Verres d'halogénures

C'est une grande famille de verres composée essentiellement des éléments halogènes tels que le chlore (Cl), le bromure (Br), l'iodure (I) ou le fluor (F). On connaît les verres chlorés comme :

ZnCl_2 , BiCl_3 , CdCl_2 , ou d'autres verres halogénés comme : ZnBr_2 , PbI_2 . Tous ces verres sont transparents dans l'infrarouge alors que leur application reste hypothétique [12].

I.4.2.3. Verre d'oxyde

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tel que: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 et P_2O_5 .

I.4.2.3.A. Verre de silice

Les verres de silice sont les plus importants et représentent plus de 9.5% de tonnage des verres produits industriellement. Ils sont des matériaux transparents composés de sable de silice (SiO_2) fondant à une température très élevée (1750-2000° C), constitué par un assemblage désordonné de tétraèdre (SiO_4). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'IR, il absorbe certaines bandes puis il est totalement opaque à partir de $5 \cdot 10^{-6}\text{m}$. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de $10^{-7}(\text{K}^{-1})$ qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique [13].

Les qualités optiques de la silice, le rend susceptible de réaliser des dispositifs sous forme de guides d'onde ou de constituants de cœur de fibre optique pour les télécommunications. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques : vaisselle, creusets, tubes, ...[13]

I.4.2.3.B. Verres de borates

Les verres de borate sont constitués de l'anhydride borique B_2O_3 est passant systématiquement à l'état vitreux au refroidissement. A cause de son hygroscopicité (le verre de B_2O_3 est très soluble dans l'eau), le verre de borate n'est jamais utilisé seul dans la pratique mais entre la composition de nombreuses verres industriels. Les verres de borates ont fait l'objet de nombreux travaux à cause de leur température d'élaboration moins élevée que celle des silicates. Les

boroaluminates du système $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent une isolation électrique élevée qu'ils trouvent lieu dans les applications électrotechnique. La famille de borosilicate du système $80\text{SiO}_2\text{-15B}_2\text{O}_3\text{-5Na}_2\text{O}$ est la plus adoptée dans les verres de Pyrex, Simax ou Vycor. Ces verres sont utilisés essentiellement en chimie pour la verrerie de laboratoires à cause de leur faible coefficient de dilatation thermique (voisin de 3.10^{-6}K^{-1}) et leur bonne résistance chimique [13].

I.4.2.3.C. Verre de phosphate

Les verres phosphatés se caractérisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares. Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain élevé (amplificateurs optiques compacts) [14]. Cependant, les verres phosphates s'accompagnent d'une faible durabilité chimique. Pour pallier cet inconvénient, il est possible de stabiliser la matrice phosphatée en modifiant sa composition. Des séries de verre phosphaté ont été développés tel que le verre boro-phosphaté qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique).

Ces verres sont l'objet de notre travail. L'utilité et les applications de ces sacs de phosphate seront explorées ainsi que leur description en traitant leur structure et leur vitrification.

I.4.2.3.D. Verres de Germinâtes

L'oxyde de germanium GeO_2 forme un verre iso -structural de la silice à base de tétraèdres GeO_4 . Du fait de son prix qui est très élevé, sa faible réfractivité et sa moindre résistance aux agents corrosifs, il est rarement utilisé dans les compositions verrières [15].

Cependant son importance est surtout d'ordre fondamental lorsqu' on l'ajoute comme dopant dans le verre de silice pour augmenter l'indice de réfraction, ce qui en fait un élément de choix pour la réalisation du cœur des fibres optique pour la télécommunication à longue distance.

I.5. Propriétés des verres

I.5.1. Propriétés optiques des verres

Le verre est un matériau macroscopiquement homogène et isotrope due à sa nature amorphe. Il présente plusieurs propriétés intrinsèques uniques dans le domaine de l'optique, la plus importante est la transparence qui est commune à un grand nombre de verres.

Ces propriétés sont basées sur l'interaction de milieu avec l'énergie des ondes électromagnétique.

I.5.1.1. Indice de réfraction

La lumière se propage en ligne droite dans les milieux diélectrique (verre) à une vitesse donnée. Cette vitesse, caractéristique du milieu traversé détermine l'indice de réfraction $n(\lambda)$ a une longueur d'onde donnée et définie par le rapport de la vitesse c de la lumière dans le vide à celle v la vitesse dans le matériau [16]:

$$n(\lambda) = \frac{c}{v} \quad (I.1)$$

Pour caractériser les verres, on utilise les indices de réfraction correspondant à trois longueurs d'ondes déterminées

n_c Pour $\lambda = 6563 \text{Å}$ (raie de H_α l'hydrogène)

n_D Pour $\lambda = 5893 \text{Å}$ (raie jaune de sodium)

n_F Pour $\lambda = 4861 \text{Å}$ (raie de H_β l'hydrogène)

Quelques fois à la place de n_D on emploie n_d qui correspond à la raie jaune de l'hydrogène D_3 pour $\lambda = 5876 \text{Å}$. La différence ($n_F - n_c$) est appelée dispersion moyenne et le rapport $\left(\frac{n_F - n_c}{n_D - 1}\right)$ est appelé dispersion relative.

L'inverse de la dispersion relative constitue le nombre d'Abbe, qui est fréquemment employé pour caractériser les verres d'optique:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_c} \quad (I.2)$$

L'indice de réfraction d'un verre composé est déterminé à partir de chacun de ses compositions pris isolément car l'effet de chaque composant est additif.

Huggins, Sun et Davis ont déterminé de façon empirique la relation entre densité, indice de réfraction, et composition.

L'indice de réfraction est donné par la formule [17]:

$$n_s = 1 + \frac{\sum_M a_M N_M}{V} \quad (I.3)$$

n_s : Indice de réfraction.

a_M : Constante de réfraction de l'espèce M

N_M : Nombre d'ions m par atome d'oxygène (les composé du verre étant de la forme M_mO_N)

V: volume occupé par les atomes d'oxygène.

I.5.1.2. Transmission de la lumière

La transmission optique est l'une des propriétés essentielles et la plus connue des verres. Elle dépend entièrement de la composition chimique et des éléments présents dans le verre. Le domaine de transmission d'un matériau est limité aux courtes longueurs d'onde par la barrière ultraviolet-visible et aux grandes longueurs d'ondes par la barrière infrarouge [17].

La figure (I.3) montre les courbes de transmission de quelques types des verres.

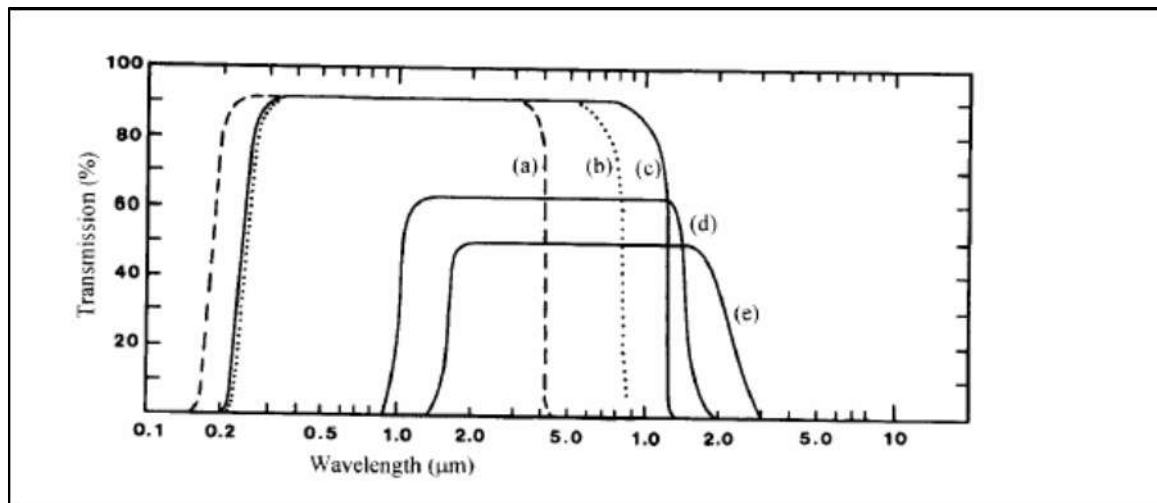


Figure (I.3) : Courbes de transmission des verres d'oxyde, de fluorure et du chalcogénure.

verre de la silice, (b) verre de: $57\text{HfF}_4 - 36\text{BaF}_2 - 3\text{LaF}_3 - 4\text{AlF}_3$ (mol%),

(c) verre de: $19\text{BaF} - 27\text{ZnF} - 27\text{LuF} - 27\text{ThF}$ (mol%),

(d) verre: As_2Se_3 , (e):verre de: $10\text{Ge} - 50\text{As} - 40\text{Te}$ (at%) [18].

La transmission optique des verres définie par la loi de *BERR LAMBERT*:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (I.4)$$

x : Épaisseur du verre en cm.

α : Coefficient d'absorption cm^{-1} .

I_0 : intensité d'un rayon entrant dans un volume, défini l'intérieur du verre, d'épaisseur x .

I : intensité du rayon émergent.

I.5.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont très importantes pour solidification, traitement thermique et couche extérieure de verre optique, et sont:

I.5.2.A. Viscosité

La viscosité η est la propriété, industriellement, la plus importante pour la mise en forme des objets en verre. La viscosité évolue de manière continue depuis le liquide stable jusqu'au verre à température ambiante [19]

La figure (I.4) montre la variation de la viscosité avec la température.

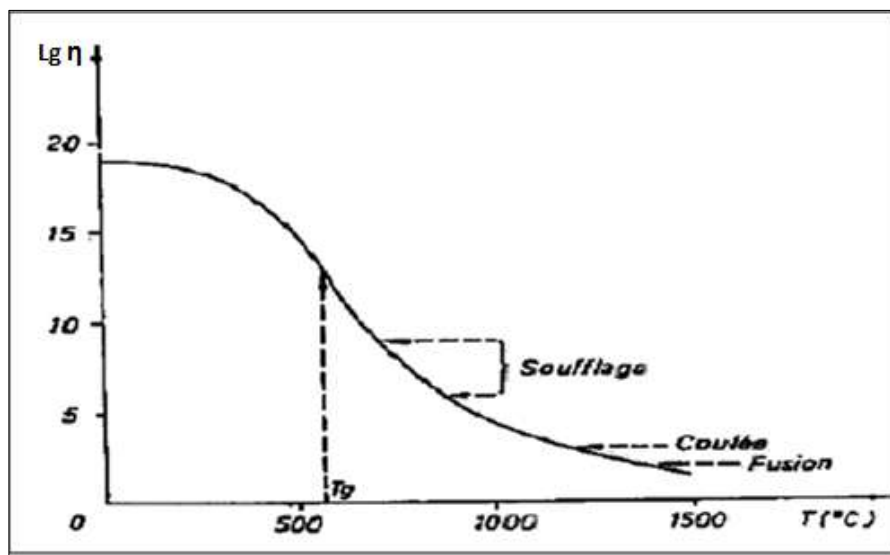


Figure (I.4) : Variation de la viscosité d'un verre en fonction de la température [17].

La viscosité η est liée avec à la contrainte de cisaillement σ et à la vitesse de déformation angulaire $\frac{d\gamma}{dt}$ par la relation [16]:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (I.6)$$

L'unité de mesure de la viscosité est "poise", où 1 poise = 1 dyne.s.cm⁻²

Pour les besoins industriels, la variation de la viscosité en fonction de la température est traduite par la relation de Vogel-Fulcher-Tamman [19].

$$\eta = \exp \left[A + \frac{B}{T - T_0} \right] \quad (I.7)$$

Où A , B , T_0 sont des constantes déterminés expérimentalement par la mesure de points de viscosité fixe [16].

I.5.2.B. Dilatation thermique

La dilatation thermique est produite par l'augmentation de la température qui s'accroît avec la distance entre deux atomes liés par des forces (non harmoniques).

L'évolution de la dilatation en fonction de la température est représentée dans la figure (I.5) [20], on voit que le point de flexion de la courbe correspond à la température de transformation vitreuse T_g .

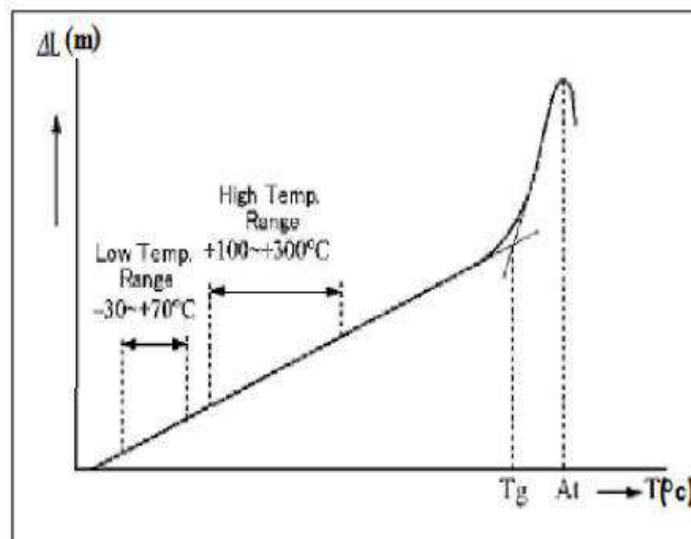


Figure (I.5) : Evolution de la dilatation thermique en fonction de la température

[21].

La valeur de la pente est appelée coefficient de dilatation. Ce dernier a pour expression:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (I.8)$$

$\frac{\Delta l}{\Delta T}$: Allongement relatif d'un échantillon de longueur initial l_0 .

ΔT : Intervalle de température considéré.

La dilatation dépend largement de la composition du verre [16]. La figure (I.6) représente la croissance du coefficient de dilatation thermique avec des modificateurs du réseau.

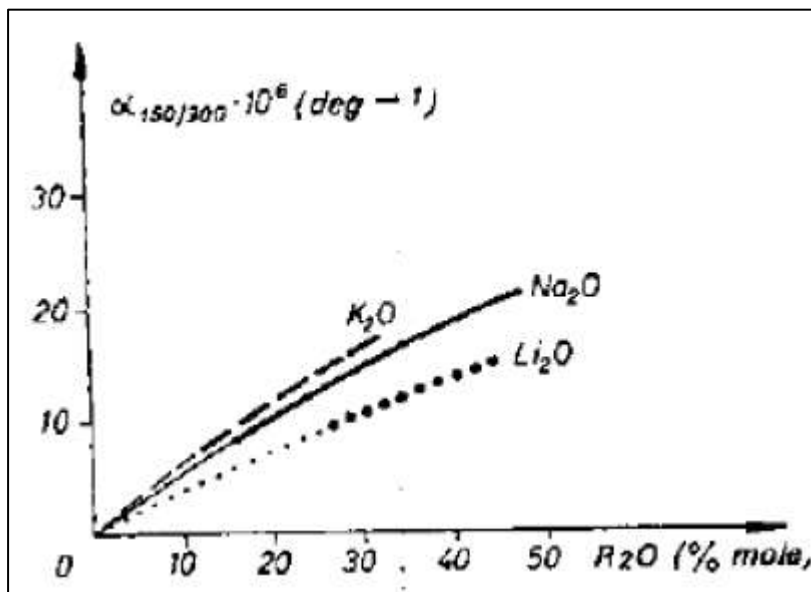


Figure (I.6) : Croissance du coefficient de dilatation thermique avec des modificateurs du réseau [17].

I.6.Domains d'applications des verres

Le verre est un excellent matériau pour l'optique ; il est un matériau macroscopiquement homogène et isotrope ceci est dû à sa nature amorphe. Il présente plusieurs propriétés intrinsèques uniques dans le domaine des technologies ; la plus importante est la transparence qui est commune à un grand nombre de verres. D'autres propriétés jouent un rôle variable selon le domaine d'application : la résistance thermique, la résistance mécanique et la résistivité électrique qui permet l'emploi du verre comme isolant. [22]

Les domaines d'application des verres sont très vastes. Les applications les plus intéressantes pour les verres sont les lasers. Les lasers trouvent des

applications dans de nombreux secteurs, du diagnostic médical à la découpe des métaux, du stockage optique de l'information au décapage de surface. [22]

Les applications les plus intéressantes sont les lasers qui présentent aujourd'hui un intérêt croissant dans de nombreux secteurs tel que [22]:

- En télécommunication : diodes lasers ou fibres optiques
- En informatique : lecture et gravure des disques compacts, imprimantes lasers et lecture de codes-barres.....etc
- En médecine : soin de l'œil, chirurgie dentaire.....etc

Il existe d'autres applications qui font intervenir les lasers. Nous mentionnerons, entre autres, les utilisations quotidiennes des lasers dans les laboratoires de recherche comme outils de caractérisation spectroscopique.

On utilise également le verre dans d'autres domaines d'application tels que le domaine de vitrage, d'emballage, de l'industrie électrique, de l'éclairage et de la vitrification des déchets. [22]

I.7.Généralités sur les verres de phosphates comme matrice d'hôte

Les verres de phosphates font l'objet d'une recherche scientifique soutenue depuis une trentaine d'années. On pourrait donc s'étonner d'un tel intérêt alors que leurs applications industrielles sont limitées face à celles des verres silicatés. Les verres de phosphate se singularisent des silicates par leur faible température de fusion, leur grande transparence dans l'UV et leur faible transparence dans l'IR. Ils sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares. Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications à gain [14]. Malheureusement, celle-ci s'accompagne d'une faible durabilité chimique, nettement observée pour l'anhydride phosphorique P_2O_5 . Cette propriété liée à leur caractère hygroscopique limite considérablement le développement de ces verres. Pourtant l'introduction de quelques oxydes (ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) améliore fortement la résistance à la corrosion.

7.1. Structure générale des réseaux phosphates

L'anhydride phosphorique P_2O_5 , comme la silice, est un des principaux formateurs de réseau vitreux d'après la classification de Zachariasen, dont les tétraèdres PO_4 constituent la base de l'ossature du réseau.

Dans ce site la pentavalence du phosphore requiert la présence d'électrons occupant des orbitales π . Ils sont localisés sur une double liaison $P=O$ pour P_2O_5 et plus au moins délocalisés sur les liaisons $P-O$ non pontantes pour les autres compositions. C'est pourquoi il ne peut exister que trois atomes d'oxygènes pontants, au maximum, dans chaque PO_4 . Sur la figure (I.7) est donnée une représentation schématique des tétraèdres phosphatés dans P_2O_5 .

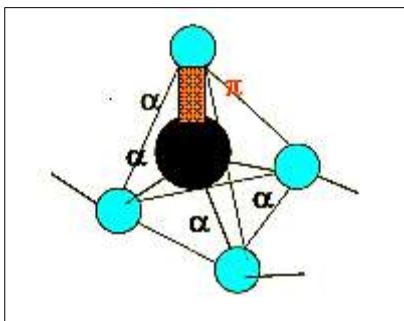


Figure (I.7) : Entité structurale de base dans P_2O_5 [25].

D'après Van Wazer [23], les entités structurales permettant de décrire toutes les configurations possibles du tétraèdre PO_4 sont au nombre de 4: groupement point branchement (3 atomes d'oxygène pontant et 1 non pontant), groupement intermédiaire (2 atomes d'oxygène pontant et 2 non pontant), groupement terminal (1 atome d'oxygène pontant et 3 non pontant), et un groupement isolé (4 atomes d'oxygène non pontant). Chaque atome d'oxygène pontant est lié à un autre groupe phosphate. La figure (I.7) décrit schématiquement ces différents groupements.

Pour la description de l'enchaînement des tétraèdres, il est devenu conventionnel d'utiliser le terme Q^n , n étant le nombre d'atomes d'oxygène pontant par tétraèdre PO_4 . Ainsi le groupe point de branchement est Q^3 , le groupe intermédiaire Q^2 , le groupe terminal Q^1 et le groupe isolé Q^0 . La notation Q_m^n (m le nombre de cations connectés aux sites Q^n), apparue pour décrire les entités dans les aluminosilicates, est aussi utilisée pour les phosphates.

Les électrons π , localisés sur la double liaison P=O (atome d'oxygène non pontant) dans le groupement point de branchement (P_2O_5), sont de plus en plus délocalisés sur les liaisons P-O- non pontant suivant la série : $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$ comme le montre la figure (I.8) (les atomes d'oxygène pontant étant liés à des groupes PO_4 et les atomes d'oxygène non pontant ont leur charge négative neutralisée par un cation. Les flèches rouges indiquent la création de liaisons non pontant).

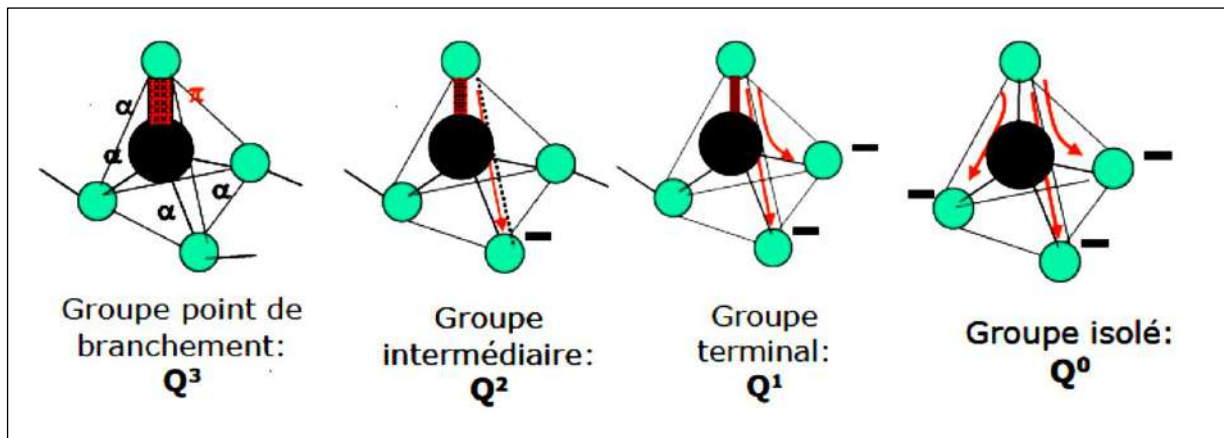
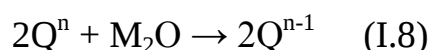


Figure (I.8) : Représentation schématisée des groupements phosphates et leur dénomination en termes de Q^n [25].

L'ajout d'un oxyde modificateur (M_2O) à P_2O_5 conduit à la création d'atomes d'oxygène non pontant (NBO). La dépolymérisation du réseau phosphaté peut être décrite par la pseudo-réaction :



par conséquent à la formation d'espèces moins courtes. Selon Averbuch-Puchot et Durif[24] les phosphates peuvent être classés en 4 catégories dans les catégories suivantes :

A. Les monophosphates : Il s'agit de composés constitués de groupements PO_4^{3-} isolés c'est-à-dire 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 . Au sein de cette famille on peut distinguer trois types :

- **Les polyphosphates :** Ce sont des enchainements linéaires formés de tétraèdres PO_4 . Ils ont la formule suivante : $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$

La nomenclature dépend de la valeur de n ; pour n entre 2 et 5 on parle d'oligophosphates.

$n=2$: $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ il s'agit de diphosphates

$n=3$: $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ il s'agit de tripolyphosphates

$n=4$: $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ il s'agit de tétrapolyphosphates

Si n tend vers l'infini : $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$ il s'agit du polyphosphate à longues chaînes qui peut être décrit par la formulation $(\text{PO}_3)^{n-}$

Les cyclophosphates: ce type de phosphates condensés correspond à l'association cyclique d'anions phosphatés partageant essentiellement des sommets : ils ont la formule suivante : $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$

Les ultraphosphates : Ce sont des phosphates très riches en P_2O_5 dont les tétraèdres peuvent partager trois sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule suivante $[\text{P}_{2m+n}\text{O}_{5m+3n}]^{n-}$.

Pour la description de l'enchainement des tétraèdres, il est devenu conventionnel d'utiliser le terme Q^n , n étant le nombre d'oxygènes pontant par tétraèdre.

Ces entités structurales vont se retrouver dans les verres et ont été le plus souvent caractérisées par les techniques de spectroscopie de vibration (Infrarouge ou Raman). L'objectif des études structurales dans les verres phosphatés est donc d'identifier les différents anions phosphatés, de calculer les quantités Q^n en fonction du rapport atomique O/P figure (I.9), de distinguer les liaisons pontantes et non pontantes et de déterminer l'environnement des ions modificateurs.

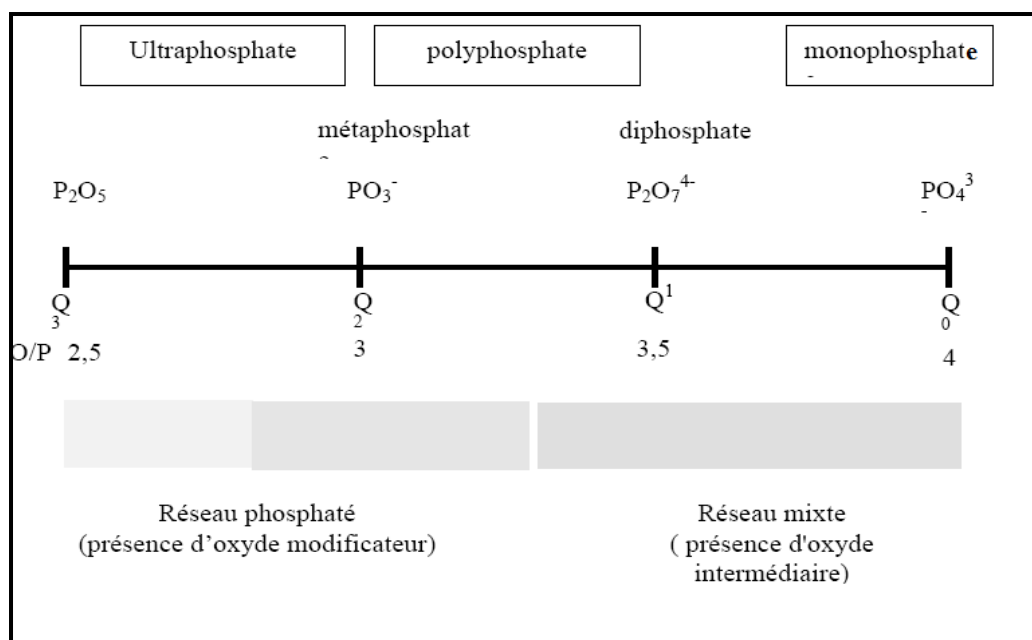


Figure (I.9) : Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites Q^n [25].

Les modèles structuraux impliquent, soit uniquement le réseau formateur «phosphate» avec la possibilité de création d'entités mixtes telles que les borophosphates, aluminophosphates, phosphotungstates, soit le réseau modificateur, soit enfin l'ensemble de deux sous réseaux. La variété des compositions possibles est très grande, on peut observer :

- qu'une partie des atomes d'oxygène peut être remplacée par d'autres anions tels que le fluor, l'azote,...
- que certains oxydes, tels que ZnO ou Al_2O_3 pour les plus connus, peuvent avoir un rôle, soit de formateur, soit de modificateur.

I.7.2. Avantages des verres de phosphates

Les verres de phosphate sont des matériaux amorphes intéressants qui ont attiré une attention considérable des scientifiques en raison de leur importance technologique croissante et de leurs applications dans de nombreuses industries ; ils sont caractérisés par leurs facilités de préparation à une basse température, leurs structures simples et leurs conductivités ioniques élevées. Les verres au phosphate ont une faible durabilité chimique. Pour remédier à ce défaut, il est possible d'installer la matrice de phosphate en modifiant sa composition. Des séries de verre phosphaté ont été développées tel que le verre boro-phosphaté

qui se trouve dans des applications majeures (scellement, revêtement) ainsi que le verre silico-phosphaté qui a été développé pour la technologie de conducteurs optiques (photonique). Les domaines de vitrification sont très étendus et acceptent quasiment tous les oxydes jusqu'à des compositions où P_2O_5 est minoritaire, contrairement aux verres silicates dans lesquels SiO_2 est majoritaire. Ainsi, sur de larges domaines de composition vitreuse, l'étude des relations structure – propriétés en est facilitée. Les résultats des recherches font apparaître que les verres de phosphates bénéficient de propriétés potentiellement intéressantes qui peuvent être mises à profit dans diverses applications. [25]

I.8.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des généralités sur les verres, et les caractéristiques structurales des verres de phosphates ainsi que les différents domaines d'applications de ces matériaux.

Bibliographie

- [1] R.W. Douglas & S. Frank, "A History of Glassmaking", Foulis & Co (Londres), (1972).
- [2] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, 1982.
- [3] A. Paul, Chemistry of glasses, Chapman and Hall, 2nd Ed. (1990), London..
- [4] A. R. Hilton, J. Applied Optics, 5 (12) (1966), 1877-1882.
- [5] R. Frerichs, J. Opt. Soc. Am, 43 (12), (1953), 1153- 1157.
- [6] A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau, Infrared Physics, 4 (4), (1964), 213-221.
- [7] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. Ma, C. Boussard-Plèdel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M. R. Riley, J. H. Simmons, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol (345-346), (2004), 276-283.
- [8] R. K. Watts, M. D. Wit, W. C. Holton, Applied Optics, 13 (10), (1974), 2329-2332.
- [9] V. Nazabal, M. Cathelinaud, F. Charpentier, H. Lhermite, M-L. Anne, A. Moreac, Appl Opt, 47 (13), (2008), C114-C123.
- [10] F. Smektala, B. Bureau, J. L. Adam, J. Lucas, J. Phys. IV, 12 (PR5), (2002), p. 41.
- [11] K. Ouannes, " Etude structurale et spectroscopique des verres d'oxyde d'antimoine dopés par les ions Er^{3+} ", thèse de doctorat en physique, l'université de Mohamed Khider – Biskra, (2015).
- [12] L. Charef Khodja, Mémoire de magister de l'université de Biskra, (2010).
- [13] S. Mellaoui, thèse de Master en physique, l'université de Med Khider Biskra, (2014).
- [14] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002).
- [15] A. Doina STOITA, thèse de l'université de CLAUDE BERNARD-LYON1, 7 juin 2006.

[16] F. Rehouma, "Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate- application à un procédé d'enterrage sélectif des guides", thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Grenoble, (1994).

[17] O. BENTOUILA, " Étude des verres dopés par des terres rares pour les applications lasers et amplifications optiques" ,thèse de doctorat en physique, l'université de KASDI MERBAH – OUARGLA, (2016).

[18] M. Yamane et Y. Asahara, Glasses for photonics, Cambridge university press,(2000).

[19] Jean Phalippou,"Technique de l'ingénieur, Verres: Aspecte théoriques et Propriétés et application".

[20] S. Gavarini, Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO ($\text{Ln}=\text{La}$ ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents, thèse doctorat, université d'Orléans ,Orléans, (2002).

[21] OHARA Gmbh, "Optical glass, Technical information", Germany, (2010).

[22] A. Langer Mzoughi, " Verres de phosphate dopés aux ions Er^{3+} et Yb^{3+} pour l'amplification optique à $1,53 \mu\text{m}$ " ,thèse de doctorat en physique, l'université de Tunis El Manar, (2014).

[23] Van Wazer J. R., Phosphorus and its compounds, Chemistry,vol1, Interscience, New York, 1958.

[24] Averbuch-Pouchot MT., Durif A.,Topics in phosphates chemistry,Ed world scientific,1996.

[25] H.Largot , " Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm^{+3} et co-dopés $\text{Sm}^{+3}/\text{AgNPs}$ ",Thèse doctorat en physique , université de Ouargla, (2020).

Chapitre II:
Elaboration de verre et
techniques expérimentales
de caractérisation

Chapitre II : Elaboration de verre et techniques expérimentales de caractérisation

II.1. Introduction

Nous allons présenter, dans ce chapitre, la méthode de synthèse des verres de composition P_2O_5 - Na_2O - ZnO - Sm_2O_3 - Bi_2O_3 à différentes concentrations que nous avons étudiées au cours de ce mémoire. Ces différents types de matériaux ont été dopés par des ions Sm^{3+}/Bi .

Les techniques utilisées pour l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques de ces matériaux seront également présentées tels que la diffraction rayons X, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie d'absorption.

II.2. Elaboration des verres

II.2.1. Choix de la matrice du verre

Le domaine de la fabrication du verre est un domaine très vaste et intéressant. Parmi ces types de verres, une attention particulière a été consacrée à l'étude des verres de phosphate. Les verres de phosphate ont été largement étudiés, principalement en raison de leurs propriétés physiques intéressantes. Les verres phosphates peuvent être élaborés par des techniques classiques et, généralement, possèdent une faible température de fusion, une grande transparence dans l'UV et une transparence dans l'IR. Les verres phosphates sont très performants surtout lorsqu'ils sont dopés aux ions de terres rares. Ils s'avèrent être d'excellents candidats pour les applications optiques [1,2].

Pour améliorer les propriétés de ce type de verres, on peut modifier sa composition. Notre choix s'est porté sur l'introduction de l'oxyde de zinc (ZnO) sous la forme d'un rôle intermédiaire dans des verres de phosphates a été rapportée comme pouvant améliorer sa stabilité chimique, et ainsi l'oxyde de sodium Na_2O . L'introduction de ces oxydes inorganiques a pour but d'améliorer les propriétés thermiques, la densité, l'indice de réfraction, et la dureté des verres de phosphate. En effet, l'oxyde de bismuth ajouté, pourra servir à améliorer les propriétés radiatives de samarium dans ce verre.

Chapitre II: Elaboration de verre et techniques expérimentales de caractérisation

Les ions de terres rares (TR) ont été choisis comme des centres activateurs dans les matrices hôtes grâce à leurs multiples émissions importantes, et sont des composantes essentielles de l'optique d'aujourd'hui et l'optoélectronique. Parmi ces ions TR, l'ion Sm^{3+} est particulièrement intéressant par ses émissions pour diverses applications comme les amplificateurs optiques pour les télécommunications notamment dans le domaine infrarouge, et les lasers à solides à émission [3,4].

II.2.2. Synthèse des verres de phosphates

Les verres de phosphates, dont la composition : $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, ont été synthétisés dans laboratoire d'institut Charles Gerhardt Université de Montpellier (France) par H.LARGOT .Les produits de départ utilisés pour la synthèse des verres sont rassemblés dans le tableau (II.1)

Tableau (II.1): Produits de départ utilisés.

Produit	Formule	Marque	Pureté
Dihydrogénophosphate de sodium	NaH_2PO_4	Sigma Aldrich	>99%
Oxyde de zinc	ZnO	Sigma Aldrich	>99%
Oxyde d'samarium	Sm_2O_3	Sigma Aldrich	>99%
Oxyde de bismuth	Bi_2O_3	Sigma Aldrich	>99%

La préparation des verres a été effectuée à partir du mélange stœchiométrique des produits de départ. Après la pesée des différents réactifs, dans les proportions déterminées pour obtenir 5g de mélange en poudre, ils sont soigneusement broyés dans un mortier pour l'homogénéiser des ingrédients et faciliter la vitrification. Ils sont ensuite introduits dans un creuset en porcelaine, puis placés dans un four à moufle muni d'un programme de chauffage. Le mélange est traité thermiquement suivant le profil décrit à la figure (II.1). Les verres obtenus sont polis à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries pour obtenir des lames transparentes à faces parallèles nécessaires à l'étude optique.

Chapitre II: Elaboration de verre et techniques expérimentales de caractérisation

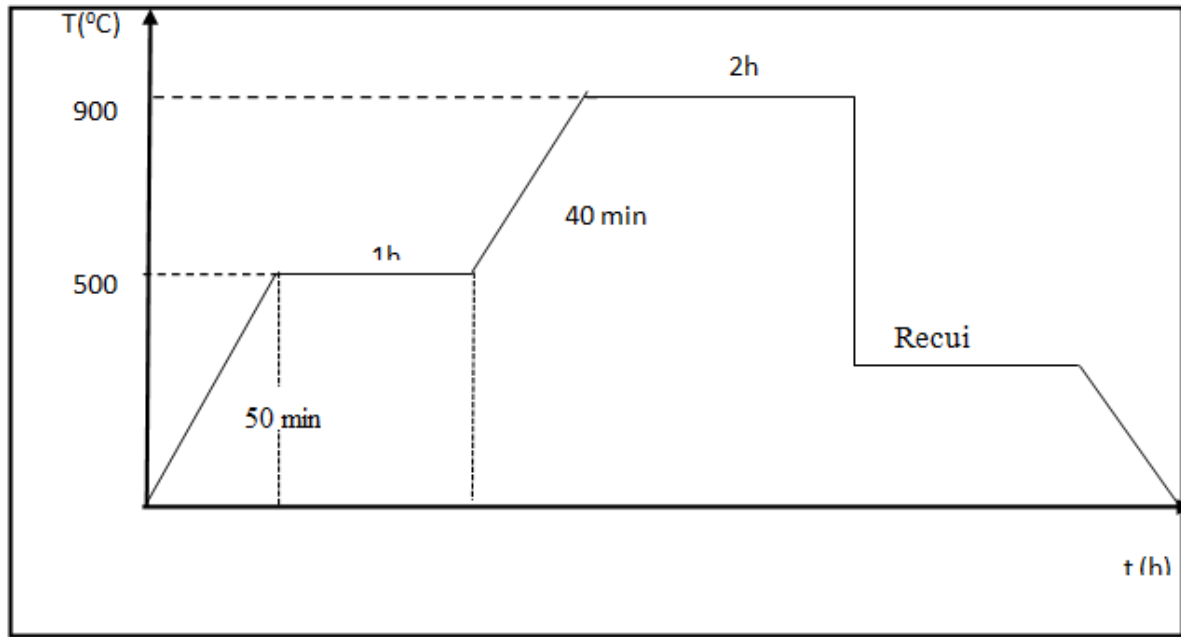


Figure (II.1) : Profil thermique adopté pour l'élaboration des verres de phosphate.

II.2.3. Nomenclatures

Une nouvelle notation a été utilisée pour la discussion des résultats. Ces notations sont regroupées dans le tableau (II.2) suivant :

Tableau (II.2) : Nomenclature des verres élaborés.

Référence des échantillons	P_2O_5 (%)	Na_2O (%)	ZnO (%)	Sm_2O_3 (%)	Bi_2O_3 (%)
PNZSmBi 1	42.25	42.25	15.0	0.5	-
PNZSmBi 2	42.0	42.0	15.0	0.5	0.5
PNZSmBi 3	41.75	41.75	15.0	0.5	1

II.3. Techniques de characterizations

Cette partie est consacrée à la description des différentes techniques d'analyse utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés structurales, vibrationnelles et optiques des verres élaborés.

- Diffraction des Rayons X (DRX), l'absorption infrarouge (FTIR), pour les caractérisations structurale et vibrationnelle.
- L'absorption optique, pour les caractérisations optiques.

II.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

En 1895, le monde a découvert les rayons X de Rontgen. La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs [5,6].

Dans le cas des solides cristallins, les atomes s'organisent de manière régulière en plans réticulaires plus ou moins denses. Ces plans sont désignés par leurs indices de Miller (hkl), proportionnels aux intersections de ces plans avec les trois directions de l'espace retenues pour caractériser le cristal [7,8]. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å – 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Le diffractomètre utilisé c'est le phénomène de la diffraction cristalline. Cette diffraction est décrite par la relation de Bragg [9] :

$$2.d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- d: Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.
- θ : Demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n: Ordre de réflexion (nombre entier).
- λ : Longueur d'onde des rayons X.

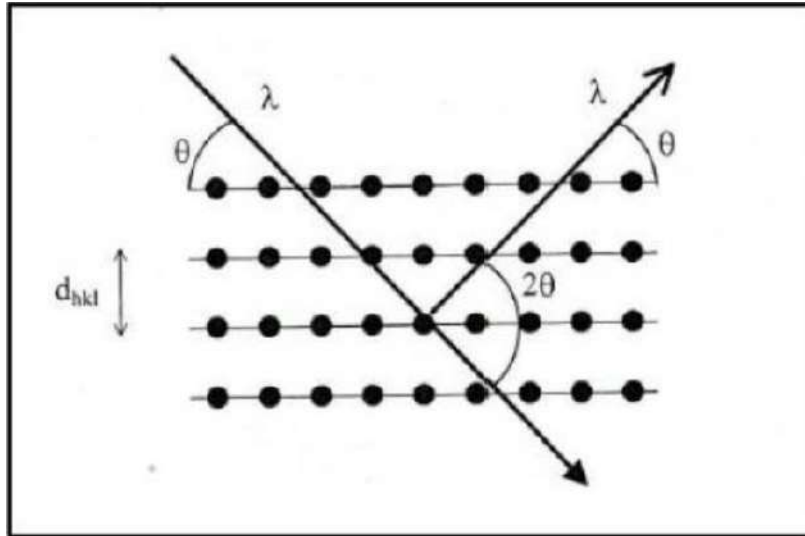


Figure (II.2) : Diffraction des rayons x par une famille de plans réticulaires θ est l'angle de Bragg[10].

Le matériau est bombardé par un faisceau des rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre (15 mg) sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter: ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ [11].

Chapitre II: Elaboration de verre et techniques expérimentales de caractérisation

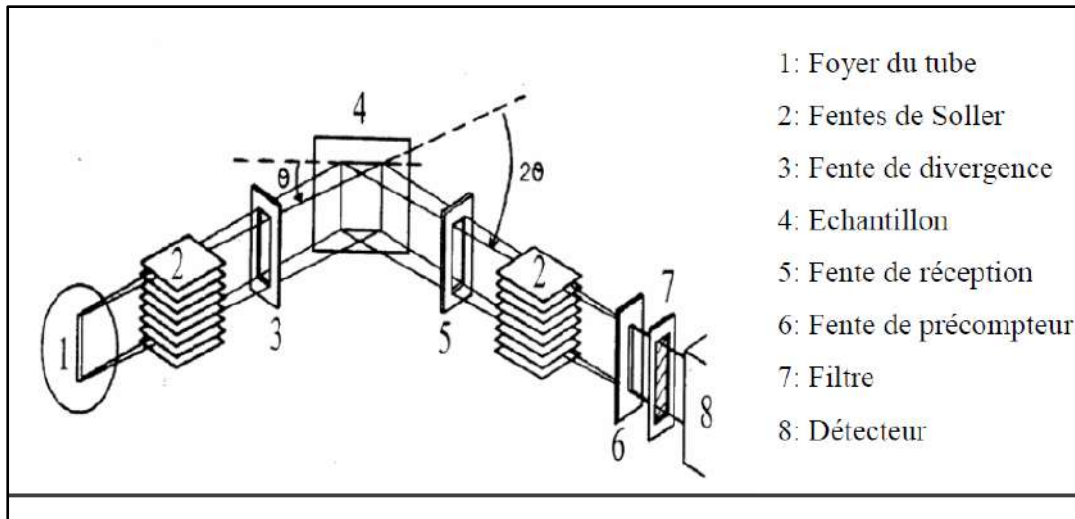


Figure (II.3) : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X [11].

Pour cette analyse on a utilisé un diffractomètre X'PERT Pro Pan Analytical fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA.. L'angle 2θ variant entre 10 et 70° par pas de 0,02°. Les diffractogrammes obtenus ont été traités par un logiciel X'pert High score Plus.



Figure (II.4) : Photo de dispositif de diffraction des rayons X (diffractomètre) [7].

II.3.2. Spectroscopie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature de la liaison entre les atomes d'une molécule. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'absorption par la surface d'un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes [12]. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent; un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer FTIR 2000, fonctionnant dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons sont pastillés à l'aide d'une mini presse dans du bromure de potassium KBr de pureté spectroscopique à raison de 4 mg de produit pour 160 mg de KBr. Cet appareil consiste en un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs subit une translation à vitesse constante. Le déplacement du miroir mobile conduit à l'obtention d'un interférogramme dont la transformée de Fourier donne la répartition spectrale de la source lumineuse Figure (II.5).

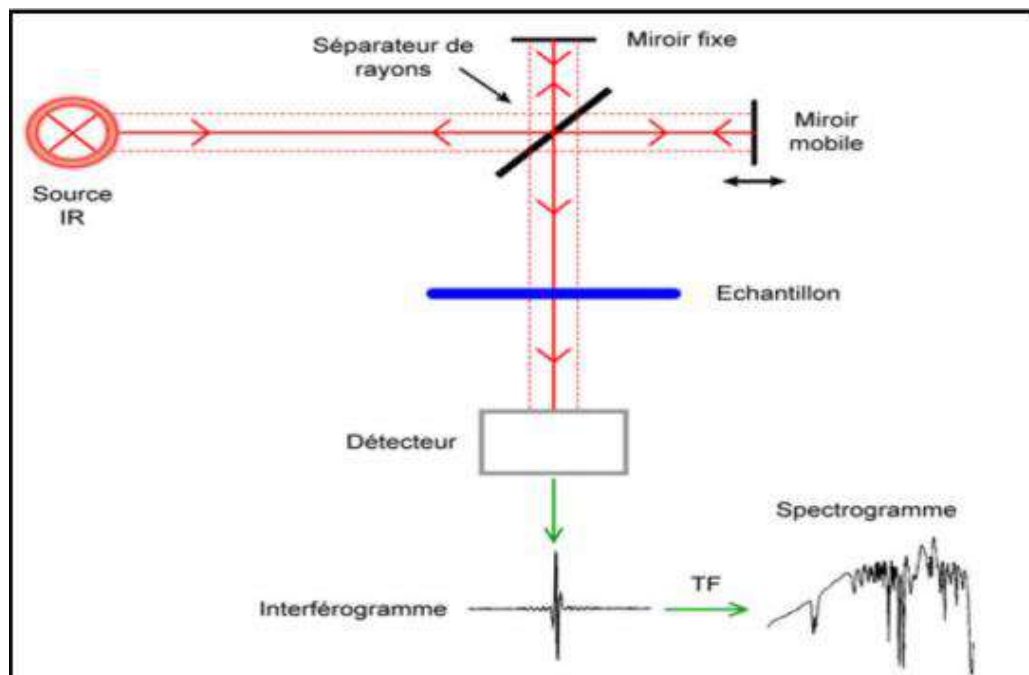


Figure (II.5) : Schéma du principe fonctionnement de dispositif de spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [12] .

II.3.3. La spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux d'UV-Visible.

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert.

Les spectres d'absorption obtenus permettent de situer les principales bandes d'absorption dans lesquelles s'effectueront les transitions électroniques.

Ils sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau. Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR Cet appareil, piloté par un ordinateur utilisant un logiciel UV Winlab (Perkin-Elmer), permet l'obtention des spectres de l'absorption entre 200 nm (ultraviolet) et 2000 nm (proche IR). L'échantillon se présente sous forme d'un verre poli, d'épaisseur de quelques millimètres. Les

Chapitre II: Elaboration de verre et techniques expérimentales de caractérisation

photons émis par la source traversent un monochromateur dont la largeur de la fente de sortie est contrôlée automatiquement pour envoyer sur l'échantillon et la référence un nombre constant de photons. Grâce à ce système à double faisceau, on peut comparer pour chaque longueur d'onde le nombre de photons absorbés au nombre de photons incidents. On mesure donc la densité optique où l'absorbance définie par[13] :

$$DO = A = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{II.2})$$

Avec

I_0 : intensité du faisceau de référence.

I : intensité transmise par l'échantillon.

Selon la loi de Beer-Lambert, la variation de l'intensité d'un rayonnement électromagnétique traversant un milieu transparent (un verre), donnée par la relation suivante :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (\text{II.3})$$

Ou $\alpha(\lambda)$: le coefficient d'absorption en cm^{-1}

d : l'épaisseur de l'échantillon en cm.

En combinant les deux équations précédentes (II.2) et (II.3), on obtient :

$$\alpha(\lambda) = \frac{DO \cdot \ln 10}{d} \quad (\text{II.4})$$

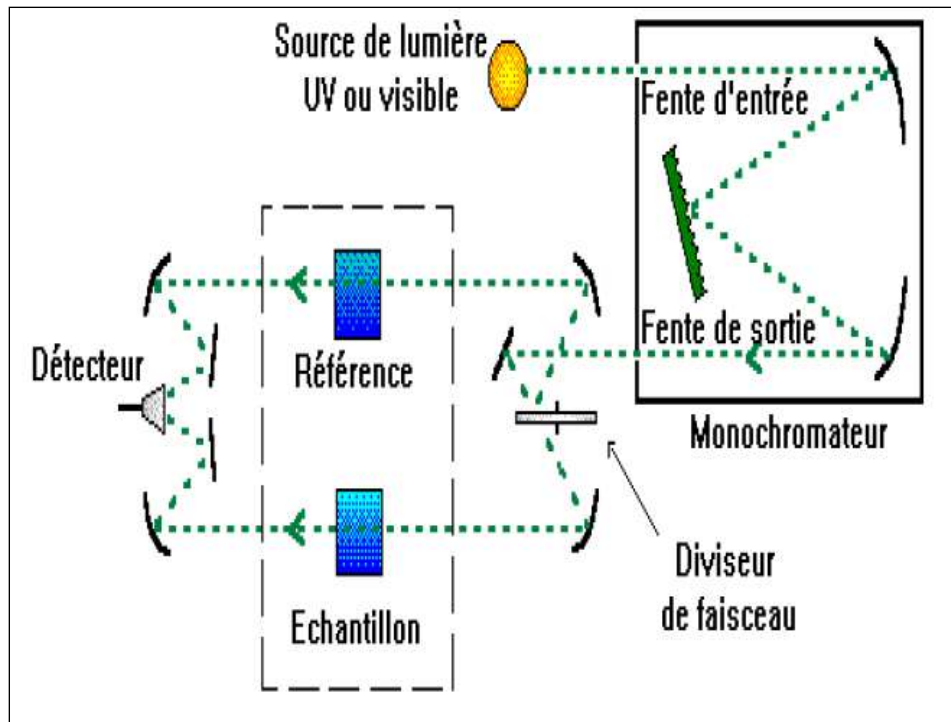


Figure (II.6) : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau[13].

II.4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté dans un premier temps les matériaux utilisés et les méthodes d'élaboration des verres de phosphate. Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans ce travail ont été présentées dans un deuxième temps.

Bibliographie

- [1] L. Petit, Thèse doctorat de l'université de Bordeaux, (2002).
- [2] H. LARGOT, " Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm^{+3} et co-dopés $\text{Sm}^{+3}/\text{AgNPs}$ ", Thèse doctorat en physique, Université de Ouargla, (2020).
- [3] E. Snitzer, R. Woodcock, Appl. Phys. Lett. 6, (1965), 45-46.
- [4] S. Tanabe, C. R. Chim. 5 (12), (2002), 815-824.
- [5] HAFDALLAH Abdelkader «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, spécialité: Sciences des matériaux , présentée et soutenue publiquement en (2007).
- [6] J. Phalippou, “Verres, aspects théoriques”, Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier, AF 3 600 (2001).
- [7] M. GHEMAM HAMED, " Synthèse et Caractérisation de Couche mince de ZnS ", thèse de Master en Physique Appliquée : Rayonnement et Energie, Université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued, (2016).
- [8] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykévitch, « Electronique de semi conducteurs ». 2^{ème} partie, Edition de Moscou (1978).
- [9] JEAN BARRAUD, Principe de Radiocristallographie, Masson et Cie, Paris (1960).
- [10] B. Elidrissi, M. Addoua, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède b- Materials Chemistry and Physics 68 (2001) 175–179.
- [11] John A. Dean, The Analytical Chemistry Handbook, McGraw Hill, New York, 1995, pp. 15.1–15.5.
- [12] T. HAURE, thèse de doctorat, Université de LIMOGES, 2003.
- [13] R. JURGEN MEYER-ARENDT, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).

Chapitre III :

**Résultats des propriétés
structurale et optique des
verres de phosphates dopés
aux ions Sm^{3+} et
nanoparticules métalliques
 Bi^{3+}**

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

III.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés structurales et optiques des verres de phosphate élaborés qui ont pu être mesurées. Le verre est un solide non-cristallin, ne présente pas d'ordre à longue distance. Mais, il possède un ordre à courte et moyenne distance. Ceci rend donc l'analyse complexe. Pour cette raison, plusieurs techniques d'investigation ont été utilisées afin de recouper tous les résultats obtenus. Dans le cadre de cette étude en utilisant les spectroscopies infrarouges pour des informations moléculaires, la diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour la caractérisation de l'environnement local des ions ciblés et l'absorption optique dans la région UV-Visible permet de déterminer le gap optique des verres étudiés.

III.2. Propriétés structurales

III.2.1. Caractérisations par diffraction des rayons X

Les analyses sur les verres de phosphates dopés Sm^{3+} /Bi NPs ont été caractérisées par diffraction rayons X (DRX).

La figure (III.1) schématise le diagramme de diffraction des rayons X relatif au verre PNZSmBi 0.5.

Les diffractogrammes DRX présentent de larges bandes situées aux faibles angles. Aucun pic fin de diffraction n'est observé sur les spectres enregistrés à partir des verres préparés, c'est la caractéristique des matériaux amorphes [1]. En effet, le caractère amorphe des échantillons de verre synthétisés est confirmé par le diffractogrammes correspondant sue la Figure (III.1).

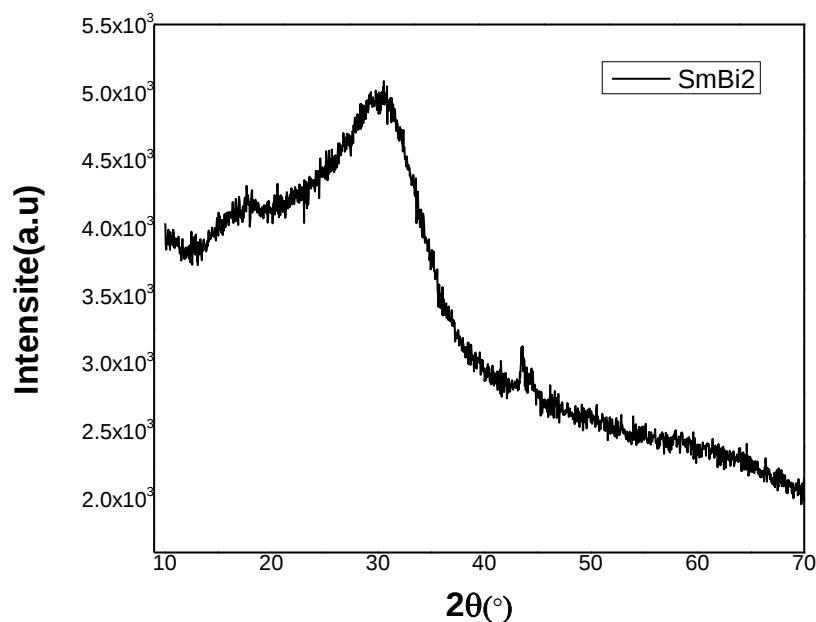


Figure (III.1) : Diffractogrammes des rayons X de verre dopé $\text{Sm}^{3+}/\text{BiNPs}$ à $X=0.5\%$.

III.2.2. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations moléculaires précises sur l'organisation structurale des matériaux. Dans le cas de matériaux vitreux, l'interprétation des spectres infrarouge s'appuie sur l'attribution des spectres de phases cristallines voisines à condition que les unités structurales, existant dans le cristal, soient de même type que celles présentes dans les verres. Dans ce cas, les spectres des verres sont généralement similaires mais avec un élargissement des bandes.

Les spectres infrarouges des différents échantillons sont représentés sur figure (III.2). En spectroscopie IR, les bandes d'absorption du réseau de phosphates apparaissent dans l'intervalle $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, résultent des modes de vibration, associées aux groupements fonctionnels $[\text{PO}_2]^-$ et $[\text{P-O-P}]$ [2,3].

L'interprétation des spectres est empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie. Ces spectres sont identiques et semblables à ceux obtenus à partir d'autres verres de phosphates.

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

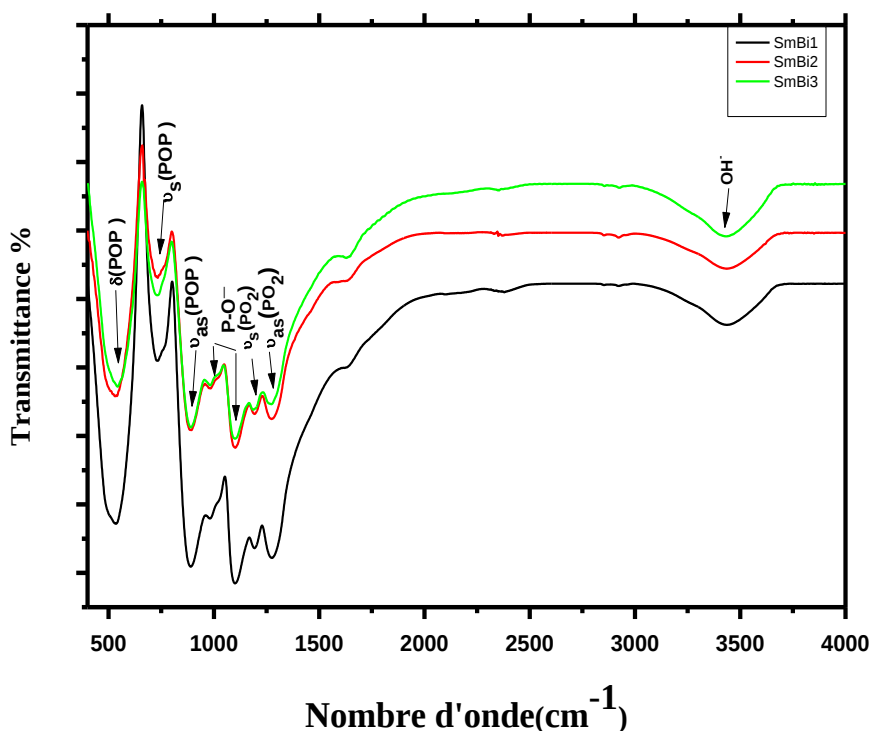


Figure (III.2) : Spectres d'absorption infrarouge des verres codopés $\text{Sm}^{3+}/\text{BiNPs}$.

Le tableau (III.1) comporte les fréquences d'absorption enregistrées en cm^{-1} et les attributions des bandes d'absorption pour chaque échantillon.

Tableau (III.1): Les fréquences des bandes d'absorption et Attribution des modes de vibrations dans le domaine 400 à 4000 cm^{-1} des verres synthétisés codopés $\text{Sm}^{3+}/\text{BiNPs}$.

Codes de verre	$\delta(\text{POP})$	$\nu_s(\text{P-O-P})$	$\nu_{as}(\text{P-O-P})$	P-O-	$\nu_s(\text{PO}_2)$	$\nu_{as}(\text{PO}_2)$	O-H
PNZSA1	538	734	896	979-1102	1191	1274	3437
PNZSA2	538	734	884	986-1102	1191	1274	3437
PNZSA3	538	734	884	986-1102	1191	1274	3437

En se basant sur les données de la littérature similaires à celles rapportées pour d'autres verres au phosphate [4-5]. Dans la région des basses fréquences,

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

nous enregistrons la vibration de déformation de δ (POP) est associée à la bande à environ 538 cm^{-1} de groupes PO_4^{3-} [2,6].

La bande autour de 734 cm^{-1} et $884\text{à}896 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux modes d'étirement symétrique et asymétrique de P–O–P des liaisons $(\text{P–O–P})_{\text{as}}$ et $(\text{P–O–P})_{\text{s}}$, respectivement [7,8]. La bande d'absorption située entre 979 à 1102 cm^{-1} correspond au mode de vibration symétrique de $(\text{PO}_4)^{3-}$, dans les sites tétraédriques Q^0 [9,10].

Les bandes situées vers 1191 à 1274 cm^{-1} sont associées respectivement aux modes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement (PO_2) , dans les sites tétraédriques Q_2 [11,12]. Dans les verres, la vibration d'élongation fondamentale des groupements hydroxyles OH^- se situe autour la bande 3437 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations des groupements hydroxyles (OH^-) dans les matériaux vitreux [2]. La présence des groupements OH^- dans notre matrice se présente comme impuretés qui sont liés à la présence de l'eau qui est du à l'humidité au moment de l'élaboration [13].

III.3. Propriétés optiques

La fenêtre de transmission d'un verre est délimitée par deux frontières dans le spectre électromagnétique. La bande frontière du gap optique, aux courtes longueurs d'onde, correspond à l'absorption de la lumière par des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau. La frontière multiphonon, aux grandes longueurs d'onde, est due aux vibrations des liaisons chimiques et à leurs harmoniques. Ces deux types d'absorption sont dits intrinsèques au matériau, ils dépendent en effet directement des éléments chimiques qu'ils les constituent [14].

La coupure aux courtes longueurs d'onde ou gap optique est généralement située dans le domaine UV-Visible, elle est due à des transitions d'ordre électronique de la matrice vitreuse.

L'énergie de la plus petite longueur d'onde que le verre transmet correspond à l'écart (gap) d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du verre. Pour de plus courtes longueurs d'onde, l'énergie de la radiation est absorbée par transition entre ces deux bandes, et le verre n'est plus transparent [14].

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

A la différence des structures cristallines, il existe dans les verres des états électroniques supplémentaires au voisinage direct des bandes de valence et de conduction. Ils sont dus au désordre structural caractéristique de l'état amorphe. Ces états localisés s'ajoutent donc aux états étendus dans le phénomène d'absorption électronique.

La figure (III.3) représente schématiquement la structure électronique d'un composé amorphe [15].

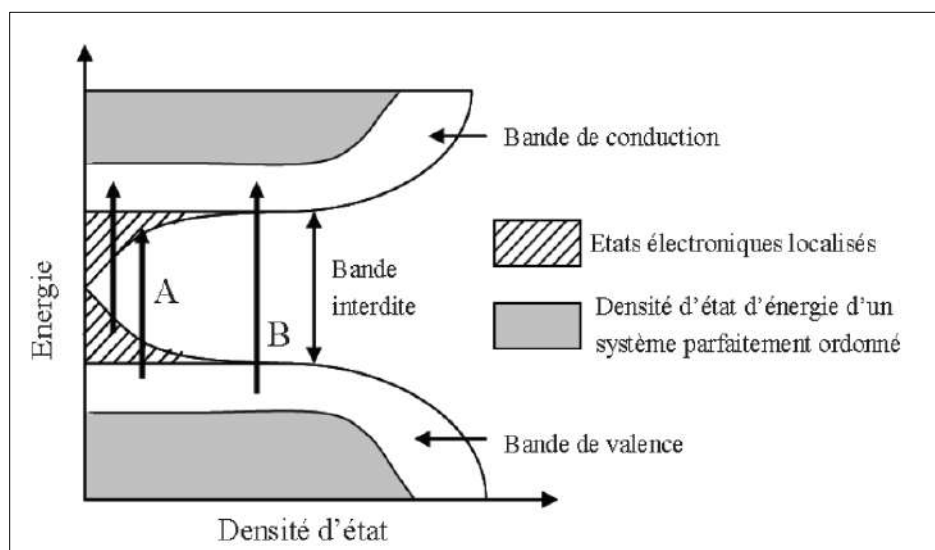


Figure (III.3) : Représentation schématique de la structure électronique d'un composé amorphe.

Dans les composés amorphes, l'absorption électronique peut être séparée en deux régions: la région de Tauc et celle d'Urbach[15].

Dans la région de Tauc, les états électroniques localisés n'interviennent pas dans le phénomène d'absorption, les transitions de la bande de valence vers la bande de conduction, sont semblables à celles observées dans un cristal idéal. Le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ est alors donné par l'équation de Tauc:

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

Où :

(E_{opt}) : est l'énergie du gap optique.

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

$(h\nu)$: est l'énergie des photons incidents.

(n) : le nombre qui caractérise le processus de transition. En général, est égal à 1/2 ou 2 correspondent à des transitions permises directes et indirectes respectivement [16].

Dans la région d'Urbach, le spectre d'absorption $\alpha(h\nu)$ est une fonction exponentielle de la forme:

$$\alpha(\nu) \approx \exp(h\nu/E_U) \quad (\text{III.2})$$

Où :

$(h\nu)$: l'énergie des photons incidents.

(E_U) : est l'énergie d'Urbach.

Dans cette région ont lieu les transitions électroniques entre la queue d'une bande, terme employé pour signifier les états électroniques localisés, et un état étendu. Ces transitions sont représentés par les flèches A sur la figure (III.3). Cette absorption connue sous le nom de queue d'Urbach dépend de la température. Les grandeurs E_U et E_{opt} peuvent être utilisées pour décrire le désordre local dans un verre. Nous avons analysé les spectres d'absorption des verres de phosphates dopés aux ions de Sm^{3+} élaborés obtenues dans des conditions identiques. A partir de ces spectres, on va calculer deux paramètres optiques caractéristiques des couches: le gap optique et le paramètre E_U qui donne une évaluation de la largeur des queues de bande (modèle de Tauc)[17-18].

Le gap optique, ou seuil d'absorption du verre, est atteint lorsque l'énergie des photons de l'onde excitatrice permet la transition des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les spectres d'absorption optique des verres de phosphate dopés aux ions Sm^{3+} , dans la gamme UV, sont présentés sur la Figure (III.4). Le coefficient d'absorption α peut être déduit en appliquant la loi de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (\text{III.3})$$

Avec

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

α : Coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1}).

I_0 : Intensité du rayonnement incident à une longueur d'onde donnée.

I : Intensité du rayonnement transmis.

d : Épaisseur de matériau traversé.

Le coefficient d'absorption est déterminé par l'équation suivante:

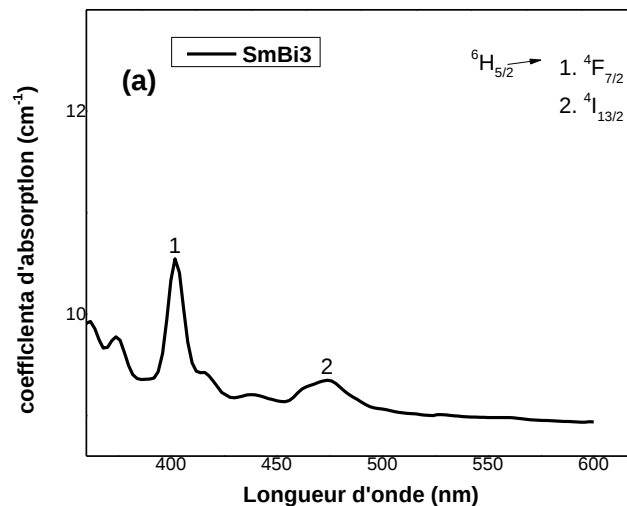
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{III.4})$$

Ceci permet finalement d'estimer le gap optique des verres de phosphate dopés aux ions de Sm^{3+} .

Selon Tauc, il est possible de considérer 3 régions distinctes dans la limite d'absorption pour les matériaux amorphes :

- La zone de faible absorption, induite par les défauts et les impuretés ;
- La région exponentielle ($1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) dans laquelle la loi de variation dépend fortement du degré d'ordre de la structure du matériau vitreux.
- La zone de forte absorption, qui détermine le gap optique.

Les spectres d'absorption pour les verres phosphates dopées $\text{Sm}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ de $X=1\%$ sont enregistrés à température ambiante sur un large domaine spectral s'étendant de 200 nm jusqu'à 2000 nm figure (III.4).



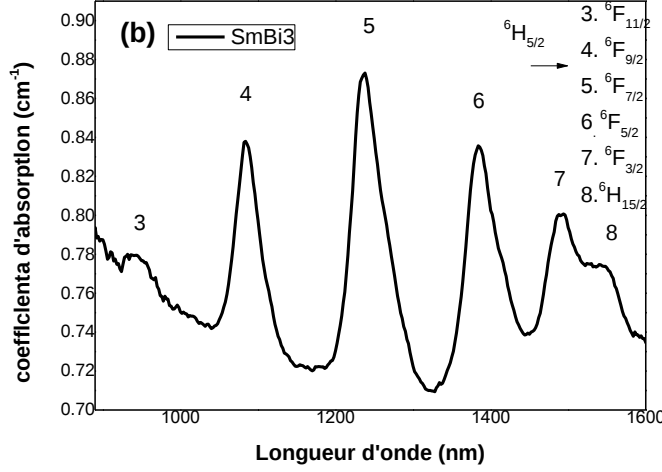


Figure (III.4): Spectres d'absorption des verres dopés $\text{Sm}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ (cas de $X=1\%$) (a) UV-VIS (b) NIR.

Les spectres d'absorption des verres de phosphates dopés $\text{Sm}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ comptent 8 bandes d'absorptions centrées à 401, 472, 944, 1084, 1234, 1382, 1491 et 1544 nm, qui sont attribuées aux transitions optiques de l'ion Sm^{3+} de son état fondamental $^6\text{H}_{5/2}$ aux différents états excités $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^6\text{F}_{11/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$, $^6\text{F}_{7/2}$, $^6\text{F}_{5/2}$, $^6\text{F}_{3/2}$ et $^6\text{H}_{15/2}$ respectivement [13].

III.3.1. Détermination du gap optique

Pour déterminer les transitions directes et indirectes survenant dans la bande interdite par les spectres d'absorption optique à la limite d'absorption fondamentale de la matière. Davis et Mott[18], ont donné une expression du coefficient d'absorption, $\alpha(\nu)$, en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) pour les transitions optiques directes et indirectes:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (\text{III.5})$$

(A) : est une constante qui dépend de la probabilité de transition.

(ν) : est la fréquence angulaire du photon incident.

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

(E_{opt}) : est le gap optique.

(n) : un nombre qui caractérise le processus de transition. En général pour les verres n est égal à 2, ce qui correspond à des transitions permises indirectes et $n = 1/2$ correspond à des transitions permises directes. Ces différentes transitions sont données dans le diagramme schématique présenté dans la Figure (III.5).

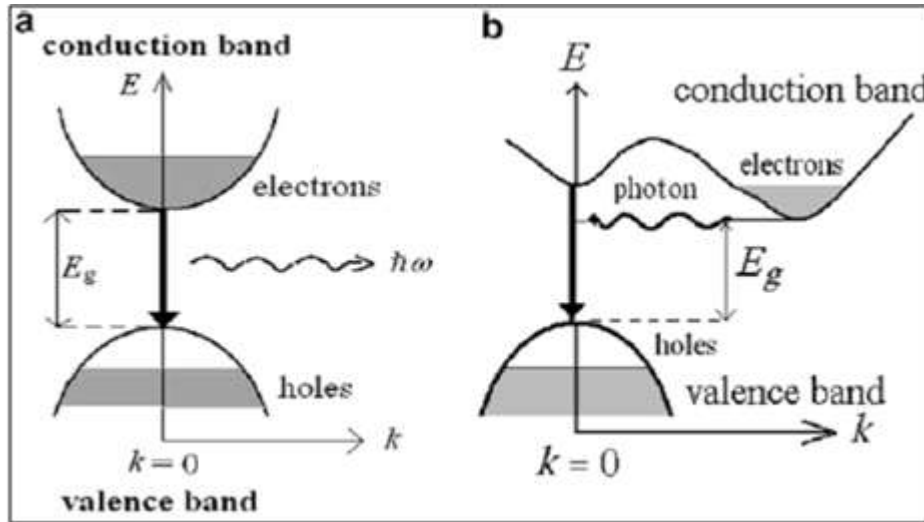


Figure (III.5) : Diagramme schématique du processus de luminescence d'inter-band dans (a) les matériaux amorphes à transitions permises directes et (b) à transitions permises indirectes [19].

La figure (III.6) représente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour des transitions directes et indirectes, respectivement. Par extrapolation de la partie linéaire des courbes $(\alpha h\nu)^2 = 0$ et $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ pour des transitions permises directes et indirectes, respectivement on obtient les valeurs du gap optique avec une précision de ± 0.01 eV. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau (III.2)

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

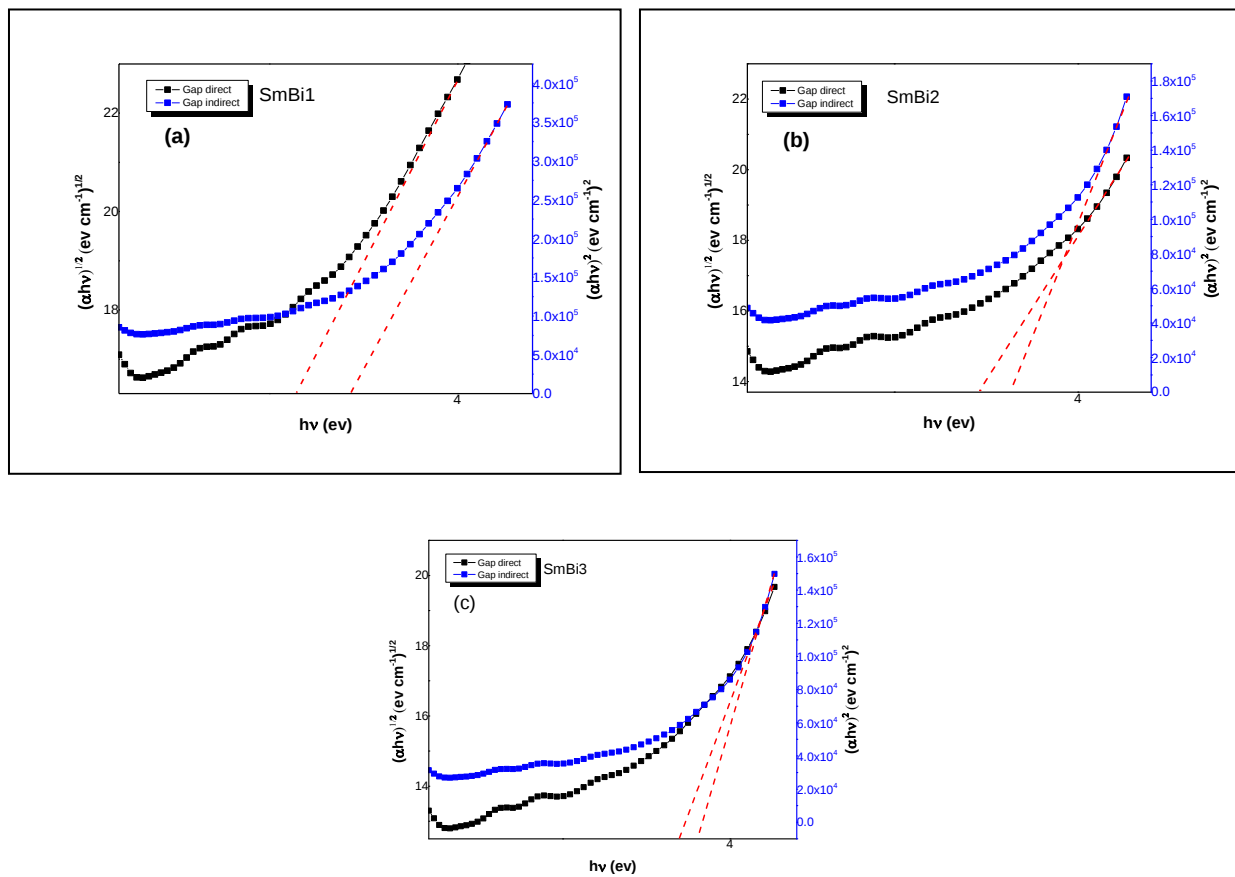


Figure (III.6) : Détermination de l'énergie du gap optique la transition directe et (E_{opt}^{dir}) indirectes (E_{opt}^{ind}) en verres de phosphates dopés Sm/Bi.

(a) X=0%mol (b)X= 0.5%mol (c)X= 1%mol

Les valeurs des énergies du gap optique pour les verres PNZSmBi sont regroupées dans le tableau (III.2).

Tableau (III.2) : Energie de gap optique pour les transitions permises directe (E_{opt}^{dir}) et indirectes (E_{opt}^{ind}) dans verres de phosphates dopés SmBi.

Références	E_{opt}^{dir} (eV)(± 0.01)	E_{opt}^{ind} (eV)(± 0.01)
PNZSmBi 1	3.57	3.71
PNZSmBi 2	3.74	3.81
PNZSmBi 3	3.84	3.90

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

D'après le tableau (III.2), nous remarquons que l'énergie du gap optique augmente relativement avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde de bismuth. Le gap optique augmente lorsque le taux de l'oxyde de bismuth remonte à 1 mol%. Cet effet est attribué à l'augmentation du désordre et à la présence de centre d'absorption ou défauts électroniques dans la matrice du verre [20,21].

D'autre part, l'augmentation du contenu de Bi_2O_3 a causé une diminution de la concentration de NBO qui augmente l'énergie de gap.

D'une part, l'introduction d'ions de terres rares modifie la liaison oxygène avec les cations dans le réseau de formation de verre. D'autre part, toute modification des liaisons oxygène dans le réseau de verre, telle que l'apparition d'électrons non appariés de l'oxygène, peut modifier les caractéristiques d'absorption. Cependant, quand une molécule de Bi est introduite dans la matrice de phosphate, il agit comme étant un modificateur de réseau à la place de l'ancien réseau.

L'énergie du gap optique est influencée non seulement par la composition chimique, mais aussi par l'arrangement structural de la matrice hôte.

III.3.2. Détermination de l'énergie d'Urbach

La caractéristique principale de la limite d'absorption des matériaux amorphes est une augmentation exponentielle du coefficient d'absorption avec l'énergie des photons.

Lorsque l'énergie du photon incident est inférieure à l'énergie du gap, l'augmentation du coefficient d'absorption est suivie d'une décroissance exponentielle de la densité d'états situés dans l'espace [22]. L'absence d'ordre cristallin à longue distance dans les matériaux amorphes / vitreux est associée à une densité d'états normalement interdite dans l'énergie [22]. La queue de bande associée aux bandes de valence et de conduction, qui est développée en raison de fluctuations possibles du matériau, est prolongée dans l'écart énergétique et affiche normalement un comportement exponentiel. L'énergie Urbach caractérise la mesure de la queue exponentielle de la limite d'absorption. Les queues d'absorption exponentielle et l'énergie d'Urbach sont données selon la relation empirique [22]:

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{III.6})$$

Où:

(E_U) est l'énergie Urbach qui indique la largeur de la bande de la queue des états localisés.

(α_0) : est une constante.

(ν) : est la fréquence du rayonnement.

Le couplage exciton-phonon est le principal facteur contribuant à l'élargissement de bord dans les matériaux cristallins. Dans les matériaux amorphes, l'existence d'un élargissement supplémentaire dû à un trouble statique. La figure (III.7) représente $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons, $E = h\nu$, dans le cas de l'échantillon de PNZSmBi à 0,5 mol% de Bi est pris comme exemple. L'énergie d'Urbach est calculée en prenant les inverses des pentes de la partie linéaire de l'énergie inférieure des photons de ces courbes. On peut remarquer que l'énergie Urbach de ces verres n'admet pas un aspect linéaire en faisant varier la concentration en ions Bi^{3+} .

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

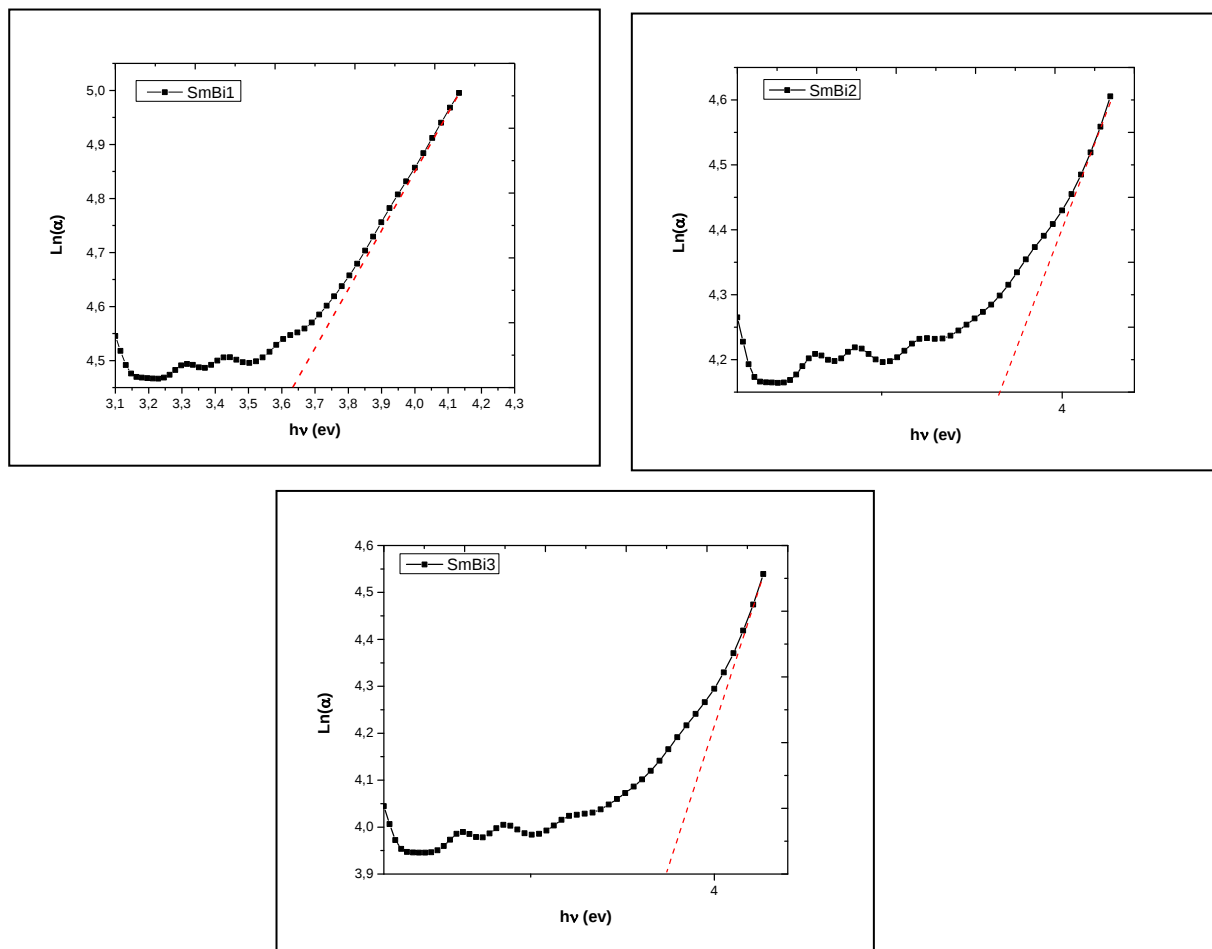


Figure (III.7) : $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour obtenir l'énergie d'Urbach des verres de phosphates dopés $\text{Sm}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$

L'origine d' E_U peut être considérée comme le groupe des états localisés au-dessous de la bande de conduction. Ces phonons aident les transitions indirectes des électrons de la bande de conduction et expliquent la limite d'absorption fondamentale observée du verre de phosphates. Les valeurs de E_u ont été données dans le tableau (III.3).

Tableau (III.3): Energie d'Urbach des verres de phosphates.

Références	$E_U(\text{eV})(\pm 0.01)$
PNZSmBi1	0.275
PNZSmBi2	0.261
PNZSmBi3	0.258

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

Les valeurs d' E_U sont déterminées pour les différents échantillons de verres élaborés et sont situées entre 0.258 et 0.275 eV. L'énergie d'Urbach est sensible par l'effet de dopage avec Bi^{3+} . L'ajout de concentration en le bismuth favorise une diminution de E_U . Ceci en raison de changements dans la structure de la matrice de verre en ajoutant Bi.

III.4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les propriétés structurales et optiques des verres de phosphate dopés les nanoparticules des bismuths (BiNPs) ont été étudiées en fonction de la concentration en Bi NPs. Les résultats de diffraction rayon X ne montrent que des bandes larges ce qui confirme l'état amorphe des verres élaborés. Les résultats des spectres FTIR ont permis de déterminer les différents modes de vibrations existants dans nos verres. Ils montrent qu'il y a des modifications dans la structure des verres de phosphates dues à l'augmentation de la concentration de dopant.

Ces dispositifs font de nouveaux candidats prometteurs pour les matériaux de dispositif photonique pour les systèmes optiques.

Bibliographie

- [1] F.X.S. Tanabe, T. Hanada, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 165.
- [2] A.M. Efimov, J. Non-Cryst. Solids 209 (1997) 209.
- [3] I. Belharouak et al, J. Non-Cryst. Solids 244 (1999) 238.
- [4] Jermoumi, T., S. Hassan, and M. Hafid, Structural investigation of vitreous barium zinc mixed metaphosphate. Vibrational spectroscopy, 2003. 32(2): p. 207-213.
- [5] Metwalli, E. and R.K. Brow, Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses. Journal of non-crystalline solids, 2001. 289(1-3): p. 113-122.
- [6] A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois, P. Tarte, Eur. J. Solid State Inorg. Chem 28 (1991) 207.
- [7] J.C. Buyn, B.H. Kim, K.S. Hong, H.J. Jung, S.W. Lee, A.A. Lzyneev, J. Non-Cryst. Solids 190 (1995) 288.
- [8] H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, Mater. Chem. Phys. 50 (1997) 1.
- [9] A. M. Efimov, V. G. Pogareva, J. Non-Cryst. Solids 275 (2000) 189.
- [10] M.A. Salim, G.D. Khattak, M.S. Hussain, J. Non-Cryst. Solids 185 (1995) 101.
- [11] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, J. Non-Cryst. Solids 191 (1995) 45.
- [12] P.I. Paulose, G. Jose, N.V. Unnikrishnan, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 93.
- [13] H. Largot, " Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm^{+3} et co-dopés $\text{sm}^{+3}/\text{AgNPs}$ ", thèse de doctorat en physique, l'université de Kasdi Merbah– OUARGLA, (2020).
- [14] I. Jlassi, thèse de doctorat en physique, Université de Tunis el Manar (2012).

Chapitre III : Résultats des propriétés structurale et optique des verres de phosphates dopés aux ions Sm^{3+} et nanoparticules métalliques Bi^{3+}

- [15] K. Saito, A. J. Ikushima, Physical Review B 62 (2000) 8584.
- [16] A. Langar Mzoughi, " Verres de phosphate dopés aux ions Er^{3+} et Yb^{3+} pour l'amplification optique à $1,53 \mu\text{m}$ " , thèse de doctorat en physique, l'université de Tunis El Manar, (2014).
- [17] T. Asanuma, T.Matsutani, C.Liu, T.Mihara, M.Kiuchi, J.Appl. Phys.lett 95 (2004) 6011.
- [18] F. Z.Tepehan, F.E. Ghodsi, N.Ozer, G. G. Tepehan, Sol. Energy Mater.Sol.Cells 59 (1999) 265.
- [19] Draine, B.T., Li, A. (2001), ApJ, 551, 807.
- [20] F. Urbach, Phys. Rev. 92, (1953), 1324-1324.
- [21] K. Ouannes, " Etude structurale et spectroscopie des verres d'oxyde d'antimoine dopés par les ions Er^{3+} ", thèse de doctorat en physique, l'université de Mohamed Khider – Biskra, (2015).
- [22] S. Sakida, J Am Ceram Soc 84(2001)836.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif d'élaboration et de caractérisation des verres de phosphates dopés aux ions (Sm^{3+}) et aux nanoparticules métalliques (Bi^{3+}). Ces matériaux sont intéressants pour l'étude des systèmes optiquement actifs, tels que les amplificateurs optiques et les lasers.

J'ai préparé par la méthode de trempe des verres de phosphates dopés aux ions ($\text{Sm}^{3+}/\text{BiNPs}$). Dans de ce mémoire, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, optiques des verres de phosphates élaborés.

Les résultats de diffraction des rayons X ne montrent que des bandes larges ce qui confirme l'état amorphe des verres élaborés. Dans un deuxième temps la caractérisation par spectroscopie FTIR ont permis d'identifier les différents modes de vibrations présents dans la matrice vitreuse.

Les analyses des spectres d'absorption dans la région ultra-violettes ont permis de déterminer les valeurs du gap optique correspondant aux transitions directe et indirecte. Les résultats montrent que les transitions sont directes avec une énergie de gap optique par rapport les transitions indirectes. L'énergie du gap optique est influencée non seulement par la composition chimique, mais aussi par l'arrangement structural de la matrice hôte.

Ces verres élaborés peuvent être utiles en tant que des dispositifs émettant de la lumière dans les domaines de la photonique et des dispositifs électroniques optiques.

Comme perspectives:

- Améliorer d'avantage les propriétés mécaniques et optiques des verres de phosphates par ajout de nouveaux oxydes modificateurs et intermédiaires.
- On peut faire les mesures de la conductivité électrique et les propriétés diélectriques et magnétiques des verres de phosphate élaborés.
- On peut faire l'étude par spectroscopie optique des ions Sm^{3+} / Bi NPs dans des verres de phosphates.

Conclusion générale

- Synthèses des verres multi-dopés TR et NPs comme : Sm^{3+} / Au NPs /Bi NPset étudier les mécanismes de transfert d'énergie.

Résumé :

Des verres de phosphate avec des compositions chimiques de $(42.25 + x/2)\text{P}_2\text{O}_5 - (42.25 + x/2)\text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - 0.5\text{Sm}_2\text{O}_3 - x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ont été synthétisés par une méthode de trempe à l'état fondu. Nous avons étudié l'influence du dopage Sm^{3+} /BiNPs sur les propriétés optiques des verres de phosphates. La diffraction des rayons X indique que les échantillons ont une structure amorphe. Les investigations structurales sont effectuées par technique spectroscopiques vibrationnelles, FTIR.

A partir d'analyses des spectres d'absorption dans la région ultra-violette ont permis de déterminer les valeurs du gap optique correspondant aux transitions directe et indirecte.

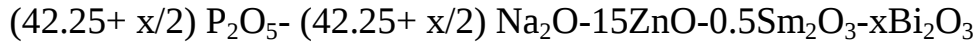
Les résultats obtenus sont que les transitions sont directes avec l'énergie de gap optique par rapport les transitions indirectes. L'énergie du gap optique est influencée non seulement par la composition chimique, mais aussi par l'arrangement structural de la matrice hôte.

Ils montrent qu'il y a des modifications dans la structure des verres de phosphates dues à l'augmentation de la concentration de dopant.

Mots clés : Spectres d'absorption; Propriétés optiques ; Verres de phosphate ; Ions de terres rares; Samarium; Nanoparticules bismuth; Spectroscopie vibrationnelle.

ملخص:

زجاج الفوسفات ذو التركيب الكيميائي :



تم تصنيعه بواسطة طريقة التبريد في الحالة المنصهرة. درسنا تأثير التطعيم ب $\text{Sm}^{3+} / \text{Bi NPs}$ على الخواص البصرية لزجاج الفوسفات. يشير حيود الأشعة السينية إلى أن العينات لها بنية غير متبلورة. تم إجراء التحقيقات البنيوية بواسطة التقنيات الطيفية الاهتزازية: FTIR.

من خلال تحليل أطياف الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية من الممكن تحديد قيم الفجوة الضوئية المقابلة للتحويلات المباشرة وغير المباشرة. وأظهرت النتائج أن التحويلات مباشرة مع طاقة الفجوة الضوئية مقارنة بالانتقالات غير المباشرة. تتأثر طاقة الفجوة الضوئية ليس فقط بالتركيب الكيميائي، ولكن أيضاً بالترتيب الهيكلي لمصفوفة المضيف. لقد أظهروا أن هناك تغييرات في بنية زجاج الفوسفات بسبب زيادة تركيز المنشط.

الكلمات المفتاحية : طيف الامتصاص، الخصائص البصرية ، زجاج الفوسفات ، أيونات الأرض النادرة ، السامريوم ، جزيئات البزموت النانوية ، مطيافية الاهتزاز.