



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
ANNEE 2010

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de **Doctorat en Physique**  
Option : Matière et rayonnement

Titre

**Etude spectroscopique de matériaux luminescents : Les vitrocéramiques  
oxyfluorées dopées Erbium, Europium et Gadolinium**

Par **BENSALEM Chaouki**

Soutenue le **27 / 07 / 2010**,  
devant le jury composé de

M. Ali. GASMI	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
M. Madjid. DIAF	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
M. Michel. MORTIER	Directeur de Recherche CNRS	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
M. Amor. DJEMEL	Professeur	Université Mentouri Constantine
M. Toufik. SOLTANI	Maître de conférences	Université M. Khider Biskra
M. Saidi. KHIARI	Maître de conférences	C.U. El Tarf

## Remerciements

La présente thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique des Matériaux Lasers et de Spectroscopie Optique (LAPLASO) de l'université d'Annaba dirigé par le Professeur **Madjid Diaf** et le laboratoire initialement appelé Chimie du Solide et maintenant appelé Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) dirigé successivement par Professeur **Daniel Vivien** et actuellement par Professeur **Didier Gourier**.

Je tiens à remercier les trois directeurs de laboratoire : Professeur **Madjid Diaf**, Professeur **Daniel Vivien** et Professeur **Didier Gourier**.

Je suis très reconnaissant au Professeur **Madjid Diaf** de m'avoir accueilli dans son équipe, d'avoir co-dirigé ce travail et de m'avoir aidé dans la rédaction. Je suis aussi très reconnaissant aux Professeurs **Daniel Vivien** et **Michel Mortier** de m'avoir accueilli dans leur équipe au LCMCP et m'ont donné beaucoup de leur temps pour co-diriger ce travail aussi bien au cours de mes deux stages que pendant la période de ma bourse. Je les remercie beaucoup.

Je suis honoré par la présence de Monsieur le Professeur **Ali Gasmi** en tant que président de jury de ma soutenance. Je le remercie infiniment.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs **Amor Djemel**, **Mohamed Toufik Soltani** et **Saidi Khiari** qui ont voulu être membre de jury et examiner mon travail.

Lors de mon arrivée au laboratoire, j'ai beaucoup apprécié l'aide de Mademoiselle **Géraldine Dantelle** et qui m'a fait découvrir le travail au LCMCP au cours de sa thèse de Doctorat. Qu'elle soit ici vivement remerciée.

Au cours de ma thèse, j'ai eu beaucoup de chances de faire des collaborations fructueuses avec **Gilles Patriarche** qui m'a beaucoup aidé en Microscopie électronique. Je tiens à le remercier personnellement.

J'ai eu aussi la chance de travailler avec **Patrick Gredin** surtout pour l'extraction de la poudre nanométrique et en diffraction des rayons X. Qu'il soit bien remercié.

J'ai partagé le bureau et j'ai eu des discussions très fructueuses avec Mmes **Odile Majerus** et **Aurelie Bessière**. Je tiens à les remercier vivement.

Mes remerciements vont aussi à **Bruno Viana** pour sa gentillesse et ses relations amicales. Merci bien d'avoir organisé ma fête de retour.

Monsieur **Pascal Loiseau** a eu la gentillesse de répondre à mes interrogations. Je tiens à le remercier personnellement.

J'ai passé de bons moments avec les chercheurs et thésards du LCMCP : **Philipe, Rajia, Sveta, Amina, Jessica, Carine, Hélène et Lucian**. Je leur souhaite bon courage pour le reste de leurs carrières et un merci particulier à **Philipe** pour son invitation juste avant mon retour en Algérie. Je tiens à remercier les membres du laboratoire LCMCP qui m'ont beaucoup aidé dans la réalisation des manips :

- **Patrick Aschehoug** est toujours volontaire pour les différentes mesures spectroscopiques et en particulier les réglages sur les montages.

- **Jean François Engrand** est toujours disponible pour toute aide dans la synthèse des matériaux.

- **Yan Le Du** pour les séances de cours en informatique et aussi sa disponibilité pour faire les mesures de RPE.

- **Laurent Michely** a toujours présenté son aide avec bonne humeur dans la salle de chimie.

Je remercie les membres du secrétariat du LCMCP: **Isabelle, Jeniffer, et Jean-Baptiste** pour leur soutien concernant les tâches administratives.

Je remercie du fond du cœur ma **famille** qui a été derrière moi pendant cette période difficile. Leur soutien m'a donné la volonté pour avoir réalisé ce travail tout en étant loin d'eux.

## Résumé

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés thermiques, structurales et optiques des verres, vitrocéramiques oxyfluorés du système  $\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$  monodopés par des ions  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et codopés  $\text{Eu}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$  auquel on a aussi annexé l'étude des céramiques  $\beta\text{-PbF}_2$  dopées par les mêmes ions. La phase qui cristallise dans la matrice vitreuse est la phase  $\beta\text{-PbF}_2$ . Les échantillons élaborés sont généralement transparents et de bonne qualité optique.

Des mesures d'ATD ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons de verres élaborés afin de déterminer tous leurs effets thermiques et en déduire leur stabilité. La concentration en ions dopants influe sur la stabilité des verres synthétisés. Nous avons aussi présenté les propriétés structurales en fonction de la concentration en ions dopants par DRX et MET et corrélé les résultats obtenus. Généralement, il existe un bon accord entre les deux techniques. Nous avons enregistré une diminution du paramètre de maille de la phase cubique  $\beta\text{-PbF}_2$  au fur et à mesure que la concentration des ions dopants augmente et ceci quelque soit le type d'ions.

Les mesures spectroscopiques de fluorescence, d'excitation et de dynamique de fluorescence menées sur l'ensemble des échantillons monodopés  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et codopés  $\text{Eu}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$  synthétisés avant et après l'étape de céramisation, ont mis en évidence l'insertion de l'ion de terre rare dopant. Dans le cas des ions  $\text{Eu}^{3+}$  présents dans les nanocristaux de  $\beta\text{-PbF}_2$ , l'environnement autour de ces ions dépend fortement de la matrice de départ. La dynamique de fluorescence des niveaux  $^5\text{D}_1$  et  $^5\text{D}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dopant les verres GPbF est principalement gouvernée par l'existence de relaxations croisées entre ions europium voisins.

L'étude optique préliminaire, effectuée sur des échantillons polycristallins de  $\beta\text{-PbF}_2$  codopés  $\text{Eu}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ , montre qu'un transfert d'énergie a lieu du gadolinium vers leuropium.

Ce travail révèle que les vitrocéramiques fluorogermanates de plomb codopées  $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  sont potentiellement prometteuses pour des applications mettant en jeu le mécanisme de transfert d'énergie par division de photons.

## Abstract

The present work is devoted to the study of thermal properties, structural and optical glasses, oxyfluoride glass-ceramics system  $\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$  monodoped by ions  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and codoped by  $\text{Eu}^{3+}$  -  $\text{Gd}^{3+}$  which was also annexed the study  $\beta\text{-PbF}_2$  ceramics doped by the same ions. The phase that crystallizes in the glass matrix phase is  $\beta\text{-PbF}_2$ . The grown crystals are generally transparent and good optical quality.

DTA (differential thermal analysis) measures were performed on all samples of glasses elaborated in order to determine all their thermal effects and deduce their stability. The concentration of doping ions affects the stability of glasses synthesized. We also presented the structural properties depending on the concentration of doping ions by X-ray diffraction (XRD) and TEM and correlated the results obtained. Generally, there is a good agreement between the two techniques. We recorded a decrease of lattice parameter of the cubic phase  $\beta\text{-PbF}_2$  gradually as the concentration of doped ions increases and this irrespective of the type of ions.

Spectroscopic measurements of fluorescence excitation and fluorescence decay applied on all samples  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  monodoped and  $\text{Eu}^{3+}$  -  $\text{Gd}^{3+}$  codoped synthesized before and after ceramisation step, showed the insertion the rare earth ion doped. In the case of  $\text{Eu}^{3+}$  ions present in the  $\beta\text{-PbF}_2$  nanocrystals, the environment around these ions depends strongly on the initial matrix with or without  $\text{PbF}_2$ . The fluorescence dynamics of  $^5\text{D}_1$  and  $^5\text{D}_2$  levels of  $\text{Eu}^{3+}$  ion doped GPbF glasses is governed principally by the existence of cross relaxation between neighboring europium ions. The preliminary optical study conducted on polycrystalline samples of  $\beta\text{-PbF}_2$  codoped  $\text{Eu}^{3+}$  -  $\text{Gd}^{3+}$ , shows that energy transfer takes place from gadolinium to europium. This work shows that the ceramic fluorogermanates lead codopées  $\text{Gd}^{3+}$  /  $\text{Eu}^{3+}$  are potentially promising for applications involving the mechanism of energy transfer by photons division.

## ملخص

ينحصر هذا العمل في دراسة الخصائص الحرارية، البنوية (التركيبية) والضوئية للزجاج والسيراميك الزجاجي المؤكسد بالفلور للنظام ( $\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ ) أحادي التطعيم بأيونات  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  وثنائي التطعيم بـ  $\text{Eu}^{3+}$  -  $\text{Gd}^{3+}$ .

كما نهتم أيضاً بدراسة السيراميك لطور  $\beta\text{-PbF}_2$  المطعم بنفس الأيونات السابق ذكرها. الطور المتبلور في المصفوفة الزجاجية هو الطور  $\beta\text{-PbF}_2$  والعينات المستخرجة تكون بصفة عامة شفافة ذات نوعية ضوئية جيدة.

لقد قمنا بأجراء قياسات التحليل التقاضلي الحراري (ATD) لجميع العينات الزجاجية بغية تعين كل الظواهر الحرارية للوصول إلى كيفية استقرارها.

يؤثر تركيز أيونات التطعيم على استقرار الزجاج المتشكل بصفة مباشرة، لقد تطرقنا أيضاً من خلال الدراسة التحليلية باشعة السينية

(DRX) و الدراسة التحليلية بالمكر سكوب الإلكتروني (MET) للخصائص التركيبية بدلالة تركيز الأيونات المطعمة ومقارنة النتائج المتحصل عليها. عموماً لقد وجدنا أن هناك تطابق جيد بين الطريقتين في النتائج، قمنا بتسجيل تقصان في وسائل الشبكة لطور المكعب  $\beta\text{-PbF}_2$  عند زيادة تركيز الأيونات المطعمة مهما كان نوعها.

القياسات الطيفية للفلور، الإثارة و الدراسة الديناميكية للفلورة المنجزة على كل العينات أحادي التطعيم،  $\text{Er}^{3+}$  و ثنائية التطعيم  $\text{Eu}^{3+}$  -  $\text{Gd}^{3+}$  المتشكلة قبل و بعد مرحلة السيراميك أخذين بعين الاعتبار دخول الأيون الترابي النادر المطعم.

في حالة الأيونات  $\text{Eu}^{3+}$  المتواجدة في البلورات النانومترية، المحيط حول هذه الأيونات مرتبط بقوة بالمصفوفة الابتدائية.

ديناميكي الفلورة للسوبيات  $\text{D}_1^5$  و  $\text{D}_2^5$  للأيون  $\text{Eu}^{3+}$  المطعم للزجاج  $\text{GPbF}$  تكون محكمة أساساً بوجود الاسترخاء العكسي بين أيونات  $\text{Eu}^{3+}$  المجاورة.

الدراسة الضوئية الأولية المنجزة على عينات متعددة البلورات لـ  $\beta\text{-PbF}_2$  ثانوي التطعيم بواسطة -  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{Gd}^{3+}$  ثبن بوجود تحول طاقوي من  $\text{Gd}^{3+}$  نحو  $\text{Eu}^{3+}$ .

هذا العمل يجعل السيراميك الزجاجي لجرمانات الفلور ثانوي التطعيم بواسطة  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$  لها تطبيقات متعددة من خلال آلية التحول الطاقوي بواسطة الانقسام الفتوني.

## Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Chapitre I : Les verres et les vitrocéramique : Synthèse et propriétés.....</b>	<b>1</b>
I.1 Les verres.....	2
I.1.1 Définition.....	2
I.1.2 Les différentes familles de verres.....	2
I.1.3 Propriétés des verres.....	3
a. Propriétés optiques.....	3
b. Propriétés thermiques.....	4
b.1 La chaleur spécifique ( $C_p$ ).....	4
b.2 La conductivité thermique (K).....	4
b.3 Le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ).....	4
I.1.4 Transition vitreuse.....	5
I.2 Les vitrocéramiques.....	7
I.2.1 Généralités.....	7
I.2.2 Les différents types de vitrocéramiques transparentes.....	7
I.2.3 Propriétés et applications des vitrocéramiques.....	8
a. Propriétés mécaniques et thermomécaniques des vitrocéramiques et leurs application.....	8
b. Propriétés optiques des vitrocéramiques et applications dans le domaine de l'optique.....	9
I.2.4 Les vitrocéramiques oxyfluorées.....	9
a. Vitrocéramiques à base de verres formateurs d'alumino-silicates ( $SiO_2-AlO_3$ ).....	10
a.1 Phase cristallisées de type $CdF_2-PbF_2$ .....	10
a.2 Phase cristallisée de type $CaF_2$ .....	10
a.3 phase cristallisée de type $LaF_3$ .....	10
b. Vitrocéramiques oxyfluorées à base de germanates.....	11
Références.....	13
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales utilisées en synthèse et caractérisation par RDX, MET et spectroscopie RPE.....</b>	<b>16</b>
II.1 Synthèse des verres fluorogermanates.....	17
II.1.1 Protocole de synthèse.....	17
a. Pureté et origine des poudres initiales.....	17
b. Procédés d'obtention des vitrocéramiques à partir des verres élaborés.....	19
II.2 Synthèse des poudres polycristallines de $PbF_2$ dopées aux ions de terres rares.....	19
II.3 Synthèse des monocristaux de $PbF_2$ dopées aux ions de terres rares.....	20
II.4 Caractérisation thermique et structurale des matériaux élaborés.....	21
II.4.1 Caractérisation thermique par analyse thermique différentielle(ATD).....	21
a. Principe.....	21
b. Description de l'appareillage.....	22
II.4.2 Caractérisation structurale par diffraction de rayons X (DRX).....	23
a. Description de l'appareillage.....	23
b.1 Identification de la phase cristallisée.....	24
b.2 Affinement du paramètre de maille.....	25
b.3 Déterminations des tailles des cristallites .....	25
b.4 Détermination du taux de cristallisation.....	26

II.4.3 Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	27
a. Principe .....	27
a.1 Le mode diffraction.....	28
a.2 Mode image.....	29
b. Analyse en dispersion d'énergie des rayons X.....	30
c. Préparation des échantillons pour l'observation MET.....	30
Références.....	32
<b>Chapitre III : Spectroscopie des ions de terres rares et techniques expérimentales utilisées.....</b>	<b>33</b>
A. Spectroscopie des ions de terres rares .....	34
III.A.1 Niveaux d'énergies des ions de terres rares.....	34
a. Structure électronique des ions de terres rares.....	34
b. Hamiltonien de l'ion libre.....	34
c. Hamiltonien de l'ion de terre rare inséré dans une matrice cristalline ou amorphe.....	38
III.A.2 Phénomènes d'absorption et d'émission des ions de terres rares.....	39
a. Absorption.....	39
b. Emission.....	40
III.A.3 Transitions radiatives et non-radiative.....	41
a. Transitions radiatives.....	41
b. Transitions non radiatives.....	42
III.A.4 Mécanismes de transfert d'énergie entre ions.....	42
a. Processus d'up-conversion.....	43
b. Processus de relaxation croisée.....	45
c. Processus de migration d'énergie.....	45
d. Processus par effet coopératif.....	46
e. Processus de transfert d'énergie par down-conversion ou quantum cutting.....	47
III.A.5 Principales propriétés spectroscopiques des ions $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ .....	47
a. Cas des ions $\text{Er}^{3+}$ .....	47
b. Cas des ions $\text{Eu}^{3+}$ .....	48
c. Cas des ions $\text{Gd}^{3+}$ .....	49
B. Techniques expérimentales utilisées en spectroscopie optique.....	50
III.B.1 Absorption.....	50
III.B.2 Fluorescence.....	51
Références.....	54
<b>Chapitre IV : Caractérisation thermique et structurale des verres et vitrocéramiques du système <math>\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2</math> monodopé <math>\text{Er}^{3+}</math>, <math>\text{Eu}^{3+}</math> et <math>\text{Gd}^{3+}</math> et codopé <math>\text{Eu}^{3+}</math>- <math>\text{Gd}^{3+}</math> .....</b>	<b>55</b>
IV.1 Echantillons codopés $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Na}^+$ .....	56
IV.1.1 Introduction.....	56
IV.1.2 Synthèse de verres codopées $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Na}^+$ .....	56
IV.1.3 Caractérisation thermique par ATD des verres synthétisés.....	57
IV.1.4 Etude de la dévitrification des verres codopés $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Na}^+$ .....	60
a. Protocole de la dévitrification.....	60
b. Caractérisation par diffraction de Rayons X après étape de dévitrification.....	61
c. Caractérisation par Microscopie Electronique	

à Transmission (MET).....	63
IV.1.5 Synthèse et caractérisation d'un monocristal de $\text{PbF}_2$ codopé $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Na}^+$ .....	64
a. Synthèse.....	64
b. Caractérisation par DRX.....	65
IV.2 Echantillons dopés Europium.....	66
IV.2.1 Introduction.....	66
IV.2.2 Synthèse des verres et vitrocéramiques dopés par des ions Eu.....	66
IV.2.3 Caractérisation thermique par ATD des verres oxydes et oxyfluorures dopés Europium .....	67
a. Verres oxydes.....	67
b. Verres oxyfluorures.....	68
IV.2.4 Caractérisation des verres synthétisés par DRX.....	70
IV.2.5 Etude de la dévitrification des verres oxyfluorures monodopés $\text{Eu}^{3+}$ .....	71
a. Procédé de dévitrification.....	71
b. Analyse des vitrocéramiques élaborées par DRX.....	71
c. Analyse des céramiques par DRX et analogie avec les vitrocéramiques.....	75
I     V.2.6 Caractérisation des vitrocéramiques et poudre nanométrique par MET et analyse EDX.....	77
a. Caractérisation par MET des vitrocéramiques.....	77
b. Caractérisation par MET de la poudre nanométrique.....	78
c. Microanalyse des cristallites par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX).....	81
IV.3 Echantillons dopés gadolinium.....	82
IV.3.1 Introduction.....	82
IV.3.2 Synthèse des verres et vitrocéramique dopés par des ions Gd.....	82
IV.3.3 Caractérisation par ATD des verres dopés Gadolinium.....	83
IV.3.4 Etude de la dévitrification des verres GPbFxGd et caractérisation par DRX.....	84
a. Etude de la dévitrification.....	84
b. Caractérisation des vitrocéramiques GPbFxGd par DRX.....	85
IV.4 Echantillon codopés europium- gadolinium.....	87
IV.4.1 Introduction.....	87
IV.4.2 Synthèse et caractérisation des verres codopés par des ions europium et Gadolinium.....	87
IV.4.3 Synthèse et caractérisation des vitrocéramiques GCxEuyGd.....	90
Références.....	92
<b>Chapitre V : Etude et caractérisation spectroscopique des verres, vitrocéramiques et poudre polycristallines du système <math>\text{GeO}_2\text{-}\text{PbO}\text{-}\text{PbF}_2</math> monodopé <math>\text{Er}^{3+}</math>, <math>\text{Eu}^{3+}</math> et <math>\text{Gd}^{3+}</math> et codopé <math>\text{Eu}^{3+}</math>- <math>\text{Gd}^{3+}</math> .....</b>	93
V.1 Etude spectroscopique des échantillons dopés $\text{Er}^{3+}$ et $\text{Na}^+$ .....	94
V.1.1 Introduction.....	94
V.1.2 Etude spectroscopique des verres GPF2Er/xNa et vitrocéramiques Correspondants.....	94
A. Spectroscopie d'absorption à température ambiante et à basse température (20 K).....	94
B. Spectres d'émission à températures ambiante des vitrocéramiques.....	96
C. Mesure par spectroscopie RPE.....	97

V.2 Etude spectroscopique des échantillons dopés Eu <sup>3+</sup> .....	97
V.2.1 Introduction.....	97
V.2.2 Spectroscopie des ions Eu <sup>3+</sup> dopants les matrices verres du système oxyde GeO <sub>2</sub> - PbO et du système oxyfluorure GeO <sub>2</sub> - PbO - PbF <sub>2</sub> .....	98
A. Photoluminescence des verres.....	98
B. Dynamique de fluorescence des ions Eu <sup>3+</sup> .....	102
C. Interprétations, discussions.....	105
C.1 Comparaison des verres GEuO et GEuF.....	105
C.2 Caractérisation des sites occupés par les ions Eu <sup>3+</sup> dans les verres.....	106
C.3 Effets de l'ajout de PbF <sub>2</sub> dans la composition verrière.....	107
C.4 Influence de la teneur en ions europium des verres GPbF.....	109
V.2.3 Spectroscopie des ions Eu <sup>3+</sup> dopants les matrices vitrocéramiques du système oxyfluorure GeO <sub>2</sub> - PbO - PbF <sub>2</sub> et céramiques β-PbF <sub>2</sub> .....	110
A. Mesure de photoluminescence (PL) sur les vitrocéramiques et les céramiques PbF <sub>2</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	110
B. Etude de la dynamique de fluorescence.....	114
C. Discussion.....	117
C.1 Sites occupés par les ions Eu <sup>3+</sup> dans les échantillons vitrocéramiques GCx et céramiques Cy.....	117
C.2 Présence de pairs d'ions Eu <sup>3+</sup> et de clusters dans les échantillons vitrocéramiques GCx et céramiques Cy.....	118
D. Conclusion.....	119
V.3 Etude spectroscopique des échantillons monodopés Gd <sup>3+</sup> et codopés Gd <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup> .....	119
V.3.1 Introduction.....	119
V.3.2 Cas des échantillons monodopés Gd <sup>3+</sup> .....	120
V.3.3 Cas des échantillons codopés Gd <sup>3+</sup> et Eu <sup>3+</sup> .....	122
Références.....	129
Conclusion générale.....	132

## Liste des figures

### Chapitre I

	Titre	Page
Figure 1	Phénomène de transition vitreuse	6

### Chapitre II

	Titre	page
Figure 1	Schéma du procédé de synthèse d'un verre	18
Figure 2	Pastille frittée de $\text{PbF}_2 : \text{Eu}^{3+}$ (15% mol.)	20
Figure 3	Diagramme de DRX d'un monocristal de $\beta\text{-PbF}_2$ codopé $\text{Er}^{3+}$ et $\text{Na}^+$	21
Figure 4	(a) Schéma de principe de l'ATD. (b) Ecart à la loi de chauffe. (c) Courbe d'ATD.	22
Figure 5	ATD d'un verre GPF+1.5Eu pouvant conduire à une vitrocéramique oxyfluorée	23
Figure 6	Schéma de principe du diffractomètre à rayons X	24
Figure 7	Diagramme de DRX d'une vitrocéramique GPFV dopé 2% $\text{Eu}^{3+}$	26
Figure 8	Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission, en mode diffraction	28
Figure 9	Cliché de diffraction de la vitrocéramique GPFV dopée 2% $\text{Eu}^{3+}$	29
Figure 10	Image en champ sombre d'une vitrocéramique GPFV dopée 2% $\text{Eu}^{3+}$	30

### Chapitre III

	Titre	Page
Figure 1	Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion de terre rare	36
Figure 2	Diagramme d'énergie des ions de terres rares établi par Dieke	37
Figure 3	Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie $E_1$ et $E_2$	40
Figure 4	Processus de transfert d'énergie entre deux ions (D : Donneur ; A : Accepteur)	43
Figure 5	Transfert d'énergie par up-conversion	44
Figure 6	Transfert d'énergie par relaxation croisée	45
Figure 7	Transfert d'énergie par migration d'énergie	46
Figure 8	Transfert d'énergie par effet coopératif	46
Figure 9	Différents processus de transfert d'énergie par down conversion entre deux types d'ions de terres rares (I et II)	47
Figure 10	Diagrammes d'énergie des ions $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Er}^3$	49
Figure 11	Photo du spectrophotomètre CARY 5E (Varian)	50
Figure 12	Photo du spectromètre de fluorescence CARY ECLIPSE	51

Figure 13	Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence par excitation avec un OPO	52
Figure 14	Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence par excitation avec un laser Saphir : Titane	53

## Chapitre IV

	Titre	Page
Figure 1.1	Courbes d'ATD pour différentes concentrations en $\text{Na}^+$	58
Figure 1.2	Température de cristallisation des verres élaborés en fonction de la concentration en $\text{NaF}$	58
Figure 1.3	Courbe d'ATD pour la composition à 1% sodium	59
Figure 1.4	Diagramme DRX de l'échantillon GPF 2Er/1Na	60
Figure 1.5	Traitements thermiques de dévitrification	60
Figure 1.6	Diagramme DRX de l'échantillon GPF 2Er/0Na après dévitrification ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Co})=1.789 \text{ \AA}$ )	61
Figure 1.7	Evolution du paramètre de maille de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ en fonction de la concentration en ions $\text{Na}^+$	62
Figure 1.8	Positions des ions $\text{F}^-$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Er}^{3+}$ et $\text{Na}^+$ dans la maille cubique de $\beta\text{-PbF}_2$	63
Figure 1.9	Image MET en champ sombre (a) et cliché de diffraction associé (b) de la vitrocéramique GPF 2Er/0.4Na	64
Figure 1.10	Diagramme DRX d'un monocristal broyé de $\text{PbF}_2$ : $\text{Er}^{3+}(20\% \text{ at.mol}), \text{Na}^+(4\% \text{ at.mol})$	65
Figure 2.1	Courbe ATD des deux verres GEuF et GEuO	68
Figure 2.2	Courbes d'ATD des verres GPbFxEu	69
Figure 2.3	Evolution des températures Tg et Tc en fonction de la concentration en ions $\text{Eu}^{3+}$	70
Figure 2.4	Diagrammes DRX des "verres" GPbFxEu	71
Figure 2.5	Diagrammes DRX des échantillons GPbF0.5Eu après recuit à 390 °C et à 400 °C pendant 10 h	72
Figure 2.6	Diagrammes DRX des échantillons recuits à 390 °C pendant 10 h	72
Figure 2.7	Déconvolution du diagramme DRX d'une vitrocéramique GPbF1.0Eu recuit 10 h à 390 °C	73
Figure 2.8	Evolution du paramètre de maille de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ en fonction de la concentration en ions $\text{Eu}^{3+}$ pour les vitrocéramiques recuites 390 °C et 400 °C	75
Figure 2.9	Diagrammes DRX de la céramique dopée 15% europium	76
Figure 2.10	Evolution du paramètre de maille de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ en fonction de la concentration en ions $\text{Eu}^{3+}$ dopants les vitrocéramiques GPbFxEu, Cy et la poudre nanométrique frittée (à 2% $\text{Eu}^{3+}$ )	76
Figure 2.11	Image du MET en champ sombre de la vitrocéramique GPbF2.0Eu (a) Cristallites dispersées (b) Agrégats cristallite	77
Figure 2.12	<i>Cliché de Diffraction associé à l'image de la figure IV.2.11(a)</i>	78
Figure 2.13	Images MET de la poudre nanométrique GPbF2.0Eu (a) Nanoparticules $\beta\text{-PbF}_2$ (b) Nanoparticules $\beta\text{-PbF}_2$ et les bâtonnets de la phase $\alpha\text{-PbF}_2$	79

Figure 2.14	Diagrammes DRX de la vitrocéramique GPbF2Eu et poudre nanométrique	79
Figure 2.15	Diagramme DRX de la poudre nanométrique de la vitrocéramique GPbF2.0Eu attaquée par HF (40%) (Phase $\alpha$ -PbF <sub>2</sub> )	80
Figure 2.16	Cliché de diffraction de la poudre nanométrique attaquée par le HF à 10%	80
Figure 2.17	Analyse EDX de la vitrocéramique dopée 2%Eu <sup>3+</sup> (GPbF2.0Eu) et attaquée par une solution HF à 10%	81
Figure 3.1	Courbe d'ATD des verres GPbFxGd	83
Figure 3.2	Diagramme DRX des verres GPbFxGd (0.5 et 2.0%Gd)	84
Figure 3.3	Diagrammes DRX des vitrocéramiques dopées par des ions Gd <sup>3+</sup>	85
Figure 3.4	Evolution du paramètre de la phase $\beta$ -PbF <sub>2</sub> dans les vitrocéramiques monodopées Eu et Gd	87
Figure 4.1	Courbe d'ATD des verres codopés "GPbFxEuyGd"	88
Figure 4.2	Diagramme DRX des verres codopés "GPbFxEuyGd"	89
Figure 4.3	Diagramme DRX des vitrocéramiques GCxEuyGd	90
Figure 4.4	Evolution du paramètre de la phase $\beta$ -PbF <sub>2</sub> dans les vitrocéramiques GCxEu, GCxGd et GCxEuyGd	91

## Chapitre V

	Titre	Page
Figure 1.1	Spectre d'absorption à T = 300 K pour le verre GPF2Er/0.4Na dans le domaine VIS-IR	94
Figure 1.2	Spectre d'absorption à T = 300 K du multiplet $^4I_{13/2}$ dans les verres GPF2Er/xNa	95
Figure 1.3	Spectre d'absorption à T = 300 K du multiplet $^4I_{13/2}$ dans les vitrocéramiques	96
Figure 1.4	Spectres d'émission à T = 300 K du multiplet $^4I_{13/2}$ des vitrocéramiques GPF2Er/xNa	96
Figure 2.1	Fluorescence à température ambiante du verre GEuF excitée à 467 nm montrant les transitions issues du niveau $^5D_0$ vers les niveaux $^7F_{0-4}$ . L'encart présente une expansion du spectre (intensités multipliées par ~ 30) dans la région des courtes longueurs d'onde où apparaissent les transitions issues des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ . Sur ces spectres, les transitions $^5D_j \rightarrow ^7F_{j'}$ sont notées simplement JJ'.	99
Figure 2.2	Spectre d'excitation de la fluorescence à 612 nm et à température ambiante du verre GEuF. Les niveaux terminaux des différentes transitions issues du niveau fondamental $^7F_0$ sont indiqués sur la figure.	100
Figure 2.3	Fluorescence à température ambiante du verre GEuF excitée à 467 nm. Les transitions observées sont notées comme sur la figure V.2.1.	101
Figure 2.4	Déclin du niveau $^5D_0$ du verre GPbF2.0Eu pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ( $\lambda = 699$ nm)	103

Figure 2.5	Spectres de fluorescence à température ambiante des vitrocéramiques GC montrant les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ . (a) pour GC0.5, (b) pour GCx et x=1.0, 1.5, 2.0	111
Figure 2.6	Spectre de fluorescence à température ambiante de la céramique C15 L'encart présente une expansion du spectre aux courtes longueurs d'ondes où apparaissent les émissions des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ . Les transitions $^5D_{J(J=1,2)} \rightarrow ^7F_J$ sont aussi notées JJ'	112
Figure 2.7	Déclin du niveau $^5D_0$ de la vitrocéramique GC1.0 pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	115
Figure 2.8	Déclin du niveau $^5D_0$ de la céramique C5 pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	115
Figure 2.9	Déclin du niveau $^5D_0$ de la céramique C20 pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	116
Figure 3.1	Spectre d'absorption d'échantillon GC1.0Gd	120
Figure 3.2	Spectre d'excitation de luminescence à 272.5 nm pour GC1.75Gd	121
Figure 3.3	Spectre d'excitation de luminescence à 312.5 nm pour GC1.75Gd	122
Figure 3.4	Spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) sur les échantillons : (a) verre GPbF0.5Eu0.5Gd, (b) verre GPbF1.0Eu1.0Gd	123
Figure 3.5	Spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) sur les échantillons : (a) GC0.5Eu0.5Gd, (b) GC0.5Eu1.0Gd	125
Figure 3.6	Spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) sur l'échantillon GC1.0Eu1.0Gd	126
Figure 3.7	Comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique C5Eu10Gd et le spectre d'excitation de la céramique C15Eu	127
Figure 3.8	Comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique C10Eu5Gd et le spectre d'excitation de la céramique C15Eu	128

## Liste des Tableaux

### Chapitre II

	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau 1	Poudres initiales utilisées en synthèse	17

### Chapitre IV

	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau 1.1	Composition molaire et aspect des verres élaborés	57
Tableau 1.2	Simulation du pic de cristallisation de la phase $\beta$ -PbF <sub>2</sub> pour différente concentrations en NaF	59
Tableau 1.3	Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX ( <b>R</b> étant le rapport de cristallisation, <b>L</b> la taille des cristallite et <b>a</b> le paramètre de maille)	62
Tableau 2.1	Composition et nomenclature des verres élaborés dopés Europium	67
Tableau 2.2	Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX ( <b>R</b> étant le rapport de cristallisation, <b>L</b> la taille des cristallite et <b>a</b> le paramètre de maille)	74
Tableau 2.3	Composition atomique des nanocristallites issues de la vitrocéramique GPbF2.0Eu	81
Tableau 3.1	Composition et nomenclature des verres élaborés dopés gadolinium	83
Tableau 3.2	Conditions de recuit et qualité optique pour l'obtention des vitrocéramiques à partir des verres GPbFxGd	85
Tableau 3.3	Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX ( <b>R</b> étant le rapport de cristallisation, <b>L</b> la taille des cristallite et <b>a</b> le paramètre de maille)	86
Tableau 4.1	Composition molaire et aspect des verres codopés élaborés	88
Tableau 4.2	Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX des verres "GPbFxEuyGd"	89
Tableau 4.3	Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX des vitrocéramiques GCxEuyGd	90

### Chapitre V

	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau 2.1	Longueur d'onde d'émission les plus intenses et valeurs du rapport R (%) pour les différents verres et les deux formes cristallines de EuF <sub>3</sub>	102
Tableau 2.2	Durée de vie des états excités $^5D_0$ , $^5D_1$ , $^5D_2$ à température ambiante pour les différents échantillons de verre. *La durée de vie de la luminescence de EuF <sub>3</sub> est tirée de la référence [10]	103

Tableau 2.3	Durée de vie des états excités $^5D_1$ et $^5D_2$ de $\text{Eu}^{3+}$ dans quelques matériaux. Les valeurs sont déterminées à température ambiante	105
Tableau 2.4	Intensités relatives de différentes transitions issues des niveaux $^5D_1$ et $^5D_2$ de leuropium. L'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , étant prise égale à 10 dans chaque échantillon	105
Tableau 2.5	Longueurs d'onde moyennes des différents pics provenant des niveaux $^5D_0$ et observés sur les spectres de photoluminescence des vitrocéramiques (GC) et des céramiques (C) étudiées ainsi que les valeurs des rapports R. Les données concernant le monocristal de $\text{PbF}_2$ et les deux formes cristallines $\alpha$ , $\beta$ de $\text{EuF}_3$ sont tirées de la littérature (voir texte pour les références y afférentes). Les marquées (s) sont fortes (strong) et celles marquées (w) sont faible (weak)	113
Tableau 2.7	Durée de vie de fluorescence des niveaux $^5D_J$ ( $J = 0, 1, 2$ ) de leuropium dopant les matrices vitrocéramiques GCx et céramiques Cy	116
Tableau 3.1	Domaine d'absorption des différents multiplets $^{2S+1}L_J$ du gadolinium	121

## Liste des symboles

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

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

T<sub>a</sub> : Température ambiante

T<sub>f</sub> : Température de fusion

d<sub>hkl</sub> : distance inter-réticulaire

a : paramètre de maille

Δ(2θ) : La largeur à mi-hauteur

H : Hamiltonien

E : Énergie

ψ : Fonction d'onde

e : Charge de l'électron

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

m : Masse de l'électron

c : La vitesse de la lumière

Δ<sub>i</sub> : Opérateur laplacien de l'électron numéro i

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

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

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

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

s<sub>i</sub> : Spin de l'électron i

V(r<sub>i</sub>) : L'énergie potentielle du champ central

L : Moment cinétique orbital total

S : Spin total

J : Moment cinétique total

H<sub>conf</sub> : Hamiltonien du configuration

H<sub>s-o</sub> : Hamiltonien de l'interaction spin-orbite

H<sub>é-é</sub> : Hamiltonien de l'interaction électrostatique

H<sub>CC</sub> : Hamiltonien du champ cristallin

ξ : Constante du couplage spin orbite

<sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> : Multiplet spectroscopique

Y<sub>k,q</sub>(θ<sub>i</sub>, φ<sub>i</sub>) : Harmonique sphérique

$C^k$  : Opérateur tensoriel

$B_q^k$  : Coefficient du champ cristallin

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

$b$  : rapport de branchement

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

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

$W_{12}$  : Probabilité de transition

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

$I(\lambda)$  : Intensité de faisceau traversant l'échantillon

$I_0(\lambda)$  : Intensité de faisceau référence

$\omega_{max}$  : Fréquence maximale

$k$  : constante de Boltzmann

$R_j$  : Position de l'ion ligant

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\tau_{rad}$  : Durées de vie radiative

$\tau_{nrad}$  : Durées de vie non radiative

$\nu$  : Fréquence de la transition

$q_j$  : Charge de l'ion ligand

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

$4f^{n-1}5d^1$  : Configuration excitée de l'ion  $TR^{3+}$

$4f^n$  : Configuration fondamentale

UV : Ultraviolet

VIS : Visible

IR : Infrarouge

## Introduction

Les cristaux de fluorures et les verres fluorés ont été largement étudiés durant les deux dernières décades dans le domaine de l'amplification optique principalement. Ils servent de matrices hôtes pour des ions de terres rares, optiquement actifs. Ils sont utilisés pour leur transparence, leurs basses énergies de phonons ainsi que pour leur grande capacité d'accueil des ions de terres rares.

De manière générale, les monocristaux souffrent d'une synthèse difficile et l'inconvénient majeur des verres est leur faible conductivité thermique. Les matériaux vitrocéramiques transparents offrent une alternative aux monocristaux et aux verres en combinant les avantages respectifs de ces deux types de matrices. Ce sont des matériaux composites constitués d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des cristallites de taille nanométrique, qui offrent des sites de substitution aux ions de terre rares. La famille des oxyfluorures à base d'oxydes de germanium et de plomb dopés aux ions de terres rares a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [1 - 12]. Les propriétés optiques des vitrocéramiques obtenues se sont révélées identiques à celles des monocristaux.

Durant les toutes dernières années, les vitrocéramiques sont considérées comme étant des matériaux prometteurs pour les nouveaux matériaux optiques tels que fibres utilisées en télécommunications optiques [13 - 15].

Ces vitrocéramiques sont élaborées selon la technologie standard de fabrication de verres et, quand elles sont dopées par des ions lanthanides, elles présentent des raies d'émission étroites et des sections efficaces d'émission plus grandes que celles de leurs verres parents [16, 17].

Les vitrocéramiques combinent donc les avantages des verres en termes de facilité d'élaboration et les bonnes propriétés optiques des monocristaux.

Dans le présent travail, nous étudions le système formé des phases  $50\text{GeO}_2 - 40\text{PbO} - 10\text{PbF}_2$  dopé avec les composés  $\text{TRF}_3$  ( $\text{TR} = \text{Er}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). La phase cristallisée est le fluorure de plomb répartie dans la phase vitreuse composée d'oxydes mixtes. Par un traitement thermique approprié, on peut contrôler la cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$ . L'obtention des cristallites de tailles inférieures à 30 nm permet d'obtenir des matériaux complètement transparents [18]. Le fluorure de terre rare  $\text{TRF}_3$  joue le rôle d'agent nucléant pour la phase cubique  $\beta\text{-PbF}_2$  qui incorpore les ions  $\text{TR}^{3+}$  après cristallisation [19] et par conséquent permet d'obtenir la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_{2+x}$ .

Les vitrocéramiques à base de germanates dopées Er<sup>3+</sup> ont été étudiées dans le cadre de la thèse de G. Dantelle [18] en vue de générer une émission laser dans le domaine de sécurité oculaire correspondant à la transition infrarouge  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Les ions Er<sup>3+</sup> trivalents s'insèrent dans la matrice cristallisée  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dans des sites de Pb<sup>2+</sup> divalents.

Nous avons étudié la même matrice en ajoutant le fluorure de sodium (NaF) pour permettre une compensation de charge suite à la substitution des ions Er<sup>3+</sup> par des ions Pb<sup>2+</sup> conformément à la réaction  $2\text{Pb}^{2+} = \text{Er}^{3+} + \text{Na}^+$  et voir l'effet de cette compensation sur les propriétés optiques de la vitrocéramique élaborée.

L'ion Eu<sup>3+</sup>, possédant une structure électronique simple, fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques pour ses applications technologiques potentielles [20 - 22]. Son spectre d'émission montre des raies dans le domaine visible et proche infrarouge. Les émissions bleues, vertes et rouges sont très sollicitées dans les domaines de l'optoélectronique et le stockage optique haute densité. L'ion Eu<sup>3+</sup> est aussi utilisé comme sonde spectroscopique pour explorer la structure locale autour de la terre rare insérée dans la matrice hôte [23].

Plusieurs études ont permis d'investiguer les propriétés thermiques et de photoluminescence des ions Eu<sup>3+</sup> dans les verres fluorogermanates de plomb [9, 24 - 26], fluorosilicates [24, 27 - 29] et verres fluoroborates [30] au même titre que les verres germanates de plomb (sans addition de PbF<sub>2</sub>) [31]. Ces matériaux ont mis en évidence l'effet nucléant des ions Eu<sup>3+</sup> dans la formation des nanocristaux de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> [25 - 27] qui insèrent l'ion dopant.

Nous avons donc étudié, dans le cadre de ce travail, les propriétés aussi bien thermiques qu'optiques des verres fluorogermanates dopés Eu<sup>3+</sup> et des vitrocéramiques qui leurs sont associées ainsi que les céramiques  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Nous avons interprété nos résultats tout en les comparant à ceux trouvés dans les autres matrices précédemment citées.

Par ailleurs, tout récemment, des auteurs ont montré qu'il y a un transfert d'énergie efficace entre les ions Gd<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> dans divers composés [32 - 34] mettant en évidence un mécanisme de division de photon (photon-cutting) avec un rendement quantique élevé atteignant même 200% [35 - 37]. De tels matériaux sont sollicités pour la fabrication de lampes fluorescentes ne nécessitant pas l'utilisation du mercure ainsi que les panneaux à plasma [38, 39] en excitant ces matériaux dans le domaine VUV par lampe Xe à décharge.

Les matériaux fluorures se prêtent bien à de telles applications car ils ont une bande interdite assez large conduisant à une transparence optique dans le domaine VUV. En ce sens, il a été récemment montré que les ions Pb<sup>2+</sup> dans les composés fluorures peuvent être utilisés en tant que sensibilisateurs du couple Gd<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> [40]. Cela suggère que les vitrocéramiques transparentes contenant des nanocristaux de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> codopés Gd<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> pourraient être des matériaux

prometteurs pour des application utilisant le mécanisme de transfert d'énergie par division de photons (down conversion).

En ce sens, nous nous sommes proposés d'explorer les propriétés thermiques et optiques des mêmes verres et vitrocéramiques fluorogermanates monodopés  $\text{Gd}^{3+}$  et codopés  $\text{Gd}^{3+}\text{-}\text{Eu}^{3+}$  en plus de céramiques de  $\text{PbF}_2$ .

## Références

- [1] K. Hirao, K. Tanaka, M. Makita, N. Soga. *J. Appl. Phys.* 78 (5) **(1995)** 3445
- [2] A. Bueno, Petr Melnikov, Younes Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro. *J. Non-Crist. Solids* 247 **(1999)** 87-91
- [3] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non-Cryst. Solids* 256/257 **(1999)** 361
- [4] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sci.* 35 **(2000)** 4849-4856
- [5] L. L. Kukkonen, I. M. Reaney, D. Furniss, A. B. Seddon, *Phys. Chem. Glass.* 42 (3) (2001) 265-273
- [6] V. K. Tikhomirov, D. Furniss, A. B. Seddon, I. M. Reaney, M. Beggiora, M. Ferrari, M. Montagna, R. Rolli. *Appl. Phys. Lett.* 81 (11) **(2002)** 1937-1939
- [7] M. P. A. Silva, V. Briois, M. Poulain, Y. Messasseq, S. J. L. Ribeiro. *J. Phys. Chem. Solids* 64 **(2003)** 95-105
- [8] M. Mortier, *J. Non-Cryst. Solids* 318 **(2003)** 56
- [9] B. Klimensz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Zelechower, W. Ryba-Romanowski, J. *Alloys Comp.* 403 **(2005)** 76-85.
- [10] G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien. *J. solids State chem.* 179 **(2006)** 1995-2003
- [11] G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien. *Optical Materials* 28 **(2006)** 638-642
- [12] M. Mortier, A. Bensalah, G. Dantelle, G. Patriarche, D. Vivien. *Optical Materials* 29 **(2007)** 1263-1270
- [13] G. Müller, N. Neuroth, *J. Appl. Phys.* 44 **(1973)** 2315
- [14] M. Clara Gonçalves, L. F. Santos, R. M. Almeida, *Comptes Rendus Chimie (France)* 5 **(2002)** 845
- [15] M. Mortier, D. Vivien, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 **(2003)** 21
- [16] P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius, and M. A. Newhouse, *J. Appl. Phys.* 78 **(1995)** 6367
- [17] M. Mortier, *Phil. Mag. B*, 82 **(2002)** 745
- [18] G. Dantelle, *Thèse de Doctorat, Université de Paris VI*, **(2006)**
- [19] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle, *J. Alloys Comp.* 245 **(2001)** 323-324
- [20] G. Jose, V. Thomas, C. Joseph, M. A. Ittyachen, N. V. Unikrishnan, *Mat. Lett.* 57 **(2003)** 1051
- [21] H. Yang, L. Yu, Shen, L. Wang, *Mat. Lett.* 58 **(2004)** 1172

- [22] M. Jia, J. Zhang, S. Lu, J. Sun, Y. Luo, X. Ren, H. Song, X. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2004) 193
- [23] M.J. Weber, in: W.M. Yen, P.m. Selzer (Eds). *Laser Spectroscopy of Solids*, Vol 49 Springer (1986) p.149
- [24] S. J. L. Ribeiro, O. L. Malta, G. F. de Sá, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, H. Dexpert, V. R. Mastelaro, *J. Alloys and Comp.* 180 (1992) 117
- [25] S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, L. A. Bueno, J. Dexpert-Ghys, A. S. Gouveia-Neto, C. C. Tambelli, J. P. Donoso, C. Magon, *Mat. Sci. Forum* 514-516 (2006) 1299
- [26] L. A. Bueno, A. S. Gouveia-Neto, E. B. da Costa, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *J. Phys. : Condens. Matter.* 20 (2008) 145201
- [27] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5307
- [28] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 2295
- [29] K. Driesen, V. K. Tikhomirov, C. Görller-Walrand, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 024312-1
- [30] W. A. Pisarski, J. Pisarska, M. Maczka, W. Ryba-Romanowski, *J. Molecular Structure* 792-793 (2006) 207.
- [31] R. Rolli, G. Samoggia, M. Bettineli, A. Speghini, M. Wachtler, *J. Non-Cryst. Solids* 288 (2001) 114
- [32] H. H. Caspers, H. E. Rast, *J. Chem. Phys* 47 (1967) 4505-4514
- [33] M. Flores-Acosta, R. Pérez-Salas, R. Aceves, M. Sotelo-Lerma, R. Ramirez-Bon, *Solid State Comm.* 136 (2005) 567-571
- [34] R. E. Thoma, G. D. Brunton, *Inorganic Chemistry* 5 (1966) 1937-1939
- [35] M. Wang, Q.-L. Huang, J.-M. Hong, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Crystal Growth & Design*, 6 (2006) 1972-1974
- [36] F. Auzel, *J. Lumin.* 100 (2002) 125-130
- [37] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, *Optical Materials* 24 (2003) 103-109
- [38] H. Song, J. Wang, B. Chen, H. Peng, S. Lu, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 1-5
- [39] M. D. Dramičanin, V. Jokanović, B. Viana, E. Antic-Fidancev, M. Mitrić, Ž. Andrić, *J. Alloys Compd.* 424 (2006) 213-217
- [40] M. Yin, J.-C. Krupa, E. Antic-Fidancev, A. Lorriaux-Rubbens, *Phys. Rev B* 61 (2000) 8073-8080

## **Chapitre I**

**Les verres et les vitrocéramiques : Synthèse et propriétés**

## I.1 Les verres

### I.1.1 Définition

Les verres sont connus et utilisés depuis fort longtemps. On cite leur première apparition au IIIème millénaire avant J.C. au Moyen-Orient, en Egypte et en Algérie [1]. Ils ont toujours été des vecteurs de développements techniques.

Dans le langage scientifique, le mot verre désigne un matériau amorphe présentant le phénomène de transition vitreuse caractéristique d'un matériau obtenu par refroidissement d'un liquide. L'état physique résultant est appelé l'état vitreux. Généralement, le verre est constitué d'oxyde de silicium (silice  $\text{SiO}_2$ ) et de fondants. Sa composition n'a cessé de s'améliorer au fil des siècles pour en faire, de nos jours, différents objets courants voire indispensables.

La synthèse du verre est simple, rapide et pratiquement peu coûteuse. Elle permet même l'obtention de verres de grandes tailles et de composition homogènes.

La principale propriété du verre est sa transparence, elle est due à sa structure amorphe et à l'absence quasi-totale de porosité.

### I.1.2 Les différentes familles de verres

On distingue trois grandes familles de verres visées par une recherche fondamentale sur les lasers et les composants optiques :

- **Les verres d'oxydes** sont généralement formés de sous familles de silicates, de germanates et de phosphates ou des mélanges de ces constituants.

-**Les verres fluorés** principalement basés sur des composés fluorures sont largement étudiés surtout parmi ceux possédant des propriétés non linéaires. Le composés  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{AlF}_3$  et  $\text{GaF}_3$  se sont révélés être essentiels à l'obtention de verre lorsqu'ils sont mélangés à d'autres fluorures. Le verre fluorure largement commercialisé est le ZBLAN ( $53\text{ZrF}_4$ ,  $20\text{BaF}_4$ ,  $4\text{LaF}_3$ ,  $3\text{AlF}_3$ ,  $20\text{NaF}$ ). Il fait l'objet de nombreuses études en optique infrarouge et dans l'amplification optique.

- La troisième famille des verres appelée **verres oxyfluorés** mélange des constituants oxydes à des fluorures. Ce type de verres s'est révélé très attrayant en tant que matrice hôte pour des ions optiquement actifs à cause de leur large domaine de transparence, de leurs basses énergies de phonons ainsi qu'une grande solubilité d'ions de terres rares [2]. Ceci leur

confère des propriétés d'amplification laser et de processus de conversion de fréquence par up conversion et down conversion.

### I.1.3 Propriétés des verres

Les propriétés des verres ainsi que leurs applications ne cessent de s'améliorer au cours du temps et en fonction de leurs usages. Un intérêt majeur des verres réside dans le fait que toute propriété peut être variée de manière continue par modification de composition. La synthèse et la mise en forme du verre sont très simples. Sa parfaite transparence dans un large domaine électromagnétique fait de lui un matériau unique qui présente un faisceau de propriétés très intéressantes. Nous exposons brièvement ci-après les principales propriétés des verres.

#### a. Propriétés optiques

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

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

Le verre permet de confiner les photons dans des fibres ou dans des couches de quelques micromètres. Les progrès réalisés dans la pureté des verres ont permis la réalisation de fibres pour télécommunications [3]. Il s'agit là de la première évolution technique où l'électron a été remplacé par un photon guidé à l'intérieur de la fibre. Les verres ont ainsi donné lieu à un bon nombre d'amplificateurs laser [4] et certains d'entre eux présentent des effets non linéaires leur conférant des propriétés de génération de seconde harmonique (GSH).

Dans les investigations liées à l'utilisation des verres en tant qu'amplificateurs optiques, l'incorporation des ions dopants dans la matrice vitreuse est généralement plus simple que dans la matrice cristalline et sans ségrégation puisque la synthèse du verre ne passe pas par un équilibre liquide /solide [5, 6]. Les propriétés optiques des verres dopés par des ions Lanthanides ( $\text{Ln}^{3+}$ ) sont en général moins performantes pour l'amplification optique que celles des monocrystaux.

Dans un verre, dont l'arrangement des atomes à grande distance est apériodique, les ions  $\text{Ln}^{3+}$  sont distribués de manière aléatoire et se trouvent dans des environnements variés, induisant un fort élargissement inhomogène des raies d'absorption et d'émission et par conséquent à une diminution des sections efficaces maximales d'absorption et d'émission. L'élargissement des raies ne constitue pas en soi un inconvénient mais il peut parfois être intéressant d'avoir des bandes d'absorption et d'émission larges et plates pour voir une grande plage d'accordabilité ou des impulsions brèves.

### b. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des verres sont directement liées aux changements de température. Les trois propriétés généralement étudiées sont :

#### b.1 La chaleur spécifique ( $C_p$ )

Cette grandeur mesure la quantité d'énergie thermique nécessaire pour changer la température d'une unité de masse d'un corps. Les valeurs de  $C_p$  pour les verres se situent vers  $4.54 \cdot 10^{-2}$  Joul  $\text{g}^{-1}\text{deg}^{-1}$  à la température ambiante [6].

#### b.2 La conductivité thermique (K)

Le transfert de chaleur dans les verres peut avoir lieu par conduction ou par rayonnement. Aux températures basses, c'est le premier processus qui prédomine, aux températures élevées le second. La conductivité (dite aussi conductibilité thermique) est l'aptitude à dissiper l'énergie thermique. Elle caractérise le rapport entre le flux thermique par unité de surface et le gradient de température.

La conductivité thermique des verres est généralement faible, proche de  $0.8 \text{ w.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour les verres oxydes et de  $0.5 \text{ w.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  pour les verres fluorures [7].

Dans un verre, l'absence d'ordre à grande distance, et donc de phonons, ne permet pas aux vibrations du réseau de se disperser facilement et la chaleur s'évacue mal, ce qui peut conduire à une détérioration des verres [8].

#### b.3 Le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ )

Un tel coefficient renseigne sur la contrainte d'énergie thermique. C'est aussi le rapport ramené à une longueur unité entre l'allongement et l'élévation de température. Lorsque ce coefficient augmente la résistance au choc thermique diminue. Le verre possède un coefficient situé entre  $1.10^{-6}$  et  $20.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [9].

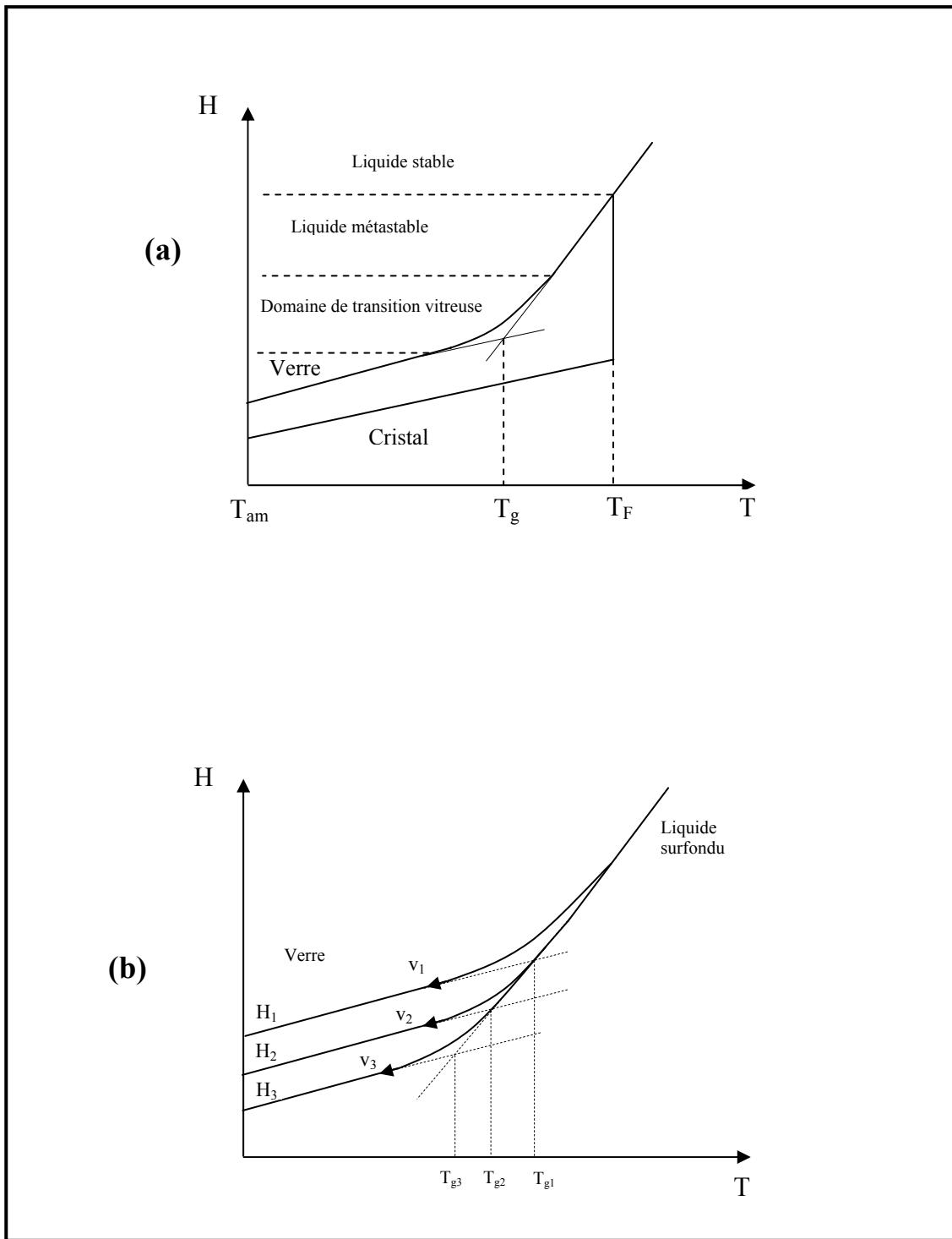
#### I.1.4 Transition vitreuse

Pour produire un verre bien transparent, il faut le refroidir rapidement à partir d'un état liquide. De cette manière, on procède à une trempe thermique du verre à l'état liquide pour éviter sa cristallisation totale ou partielle. Le verre ainsi solidifié a acquis toutes les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin.

Pour étudier le processus de solidification du verre à partir de l'état de fusion, on suit l'évolution de l'enthalpie  $H$  (ou du volume molaire  $V_M$ ) en fonction de la température (**figure I.1.a**). A une température juste inférieure à la température de fusion, si on procède par un traitement thermique de refroidissement pendant une durée infinie, le liquide sera transformé en un cristal dont l'enthalpie est bien plus faible que celle du liquide surfondu correspondant. Cependant, si le refroidissement est continu et rapide depuis l'état liquide stable jusqu'à très basse température, le liquide passe dans un domaine de température où il se trouve dans un état de surfusion. C'est cet état métastable qui va progressivement se figer pour donner naissance au verre à température ambiante. Le passage continu du liquide surfondu au verre est appelé domaine de transition vitreuse. La température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme l'intersection des courbes extrapolées à partir du liquide et du verre. Ce domaine s'étend sur un intervalle de température dépendant de la nature du verre et de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est élevée et plus la transformation s'effectue à haute température. L'inverse est vrai pour un refroidissement lent (**figure I.1.b**). On dit alors que les verres présentent le phénomène de transition vitreuse caractéristique d'un matériau obtenu par refroidissement rapide d'un liquide.

La variation de l'enthalpie du verre en fonction de la température est continue et pratiquement linéaire. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique linéaire est quasiment constant. C'est là une des propriétés du verre.

A température ambiante  $T_{am}$ , (**figure I.1.a**), le verre présente une enthalpie supérieure à celle du cristal correspondant. Sa structure ouverte facilite la diffusion des espèces chimiques de faible taille.



**Figure I.1 : Phénomène de transition vitreuse**

- (a) évolution de l'enthalpie  $H$  (ou du volume molaire  $V_M$ ) depuis le liquide stable jusqu'au verre
- (b)  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  indiquent les enthalpies respectives des verres obtenus pour les différentes vitesses de refroidissement :  $v_1$   $v_2$   $v_3$

## I.2 Les vitrocéramiques

### I.2.1 Généralités

Les vitrocéramiques sont des matériaux solides obtenus par cristallisation contrôlée des verres chimiquement homogènes. Elles comportent une phase vitreuse et une phase cristalline qui résultent du processus de dévitrification des verres. La phase cristalline est formée de microcristaux de taille très réduite ne dépassant pas  $1\mu\text{m}$  [8] (généralement entre  $5\text{nm}$  et  $1\mu\text{m}$ ). Des verres appropriés sont soumis à des traitements thermiques soigneusement programmés qui provoquent la nucléation et la croissance des phases cristallines à partir d'agents dits de « nucléation » ou de « germination ». Les vitrocéramiques constituent une classe de matériaux bien spécifiques exempts de porosité contrairement aux céramiques obtenues par frittage. Depuis leur découverte accidentelle en 1959 par Stookey [10], les vitrocéramiques ont été étudiées surtout pour leurs propriétés mécaniques et ce n'est qu'à partir de 1975 que leurs propriétés optiques ont été explorées [11].

### I.2.2 Les différents types de vitrocéramiques transparentes

Les différentes recherches sur les vitrocéramiques transparentes concernent principalement l'amplification optique et la photoconversion. Les grandes familles de vitrocéramique explorées par ce type de recherche sont issues des grandes familles de verres concernées par cette même thématique est précédemment citées (dans le paragraphe I.1.1). Il existe alors trois grandes familles de vitrocéramiques transparentes :

- **Les vitrocéramiques d'oxydes** formées de phases vitreuses et de cristallites dont les constituants sont des oxydes. Les verres des systèmes  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  auxquels on ajoute les agents nucléants sont les précurseurs d'une grande famille de vitrocéramiques d'oxydes [8]. Les produits obtenus dépendent de leur composition, de l'agent de nucléation et des traitements thermiques.

Les compositions riches ou plus pauvres en  $\text{SiO}_2$  sont les plus étudiées. Le système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  dopés  $\text{Nd}^{3+}$  donnant lieu à des vitrocéramiques transparentes a été exploré pour des émissions proches infrarouges à  $1,06\ \mu\text{m}$  [12].

- **Les vitrocéramiques de fluorures** dont le réseau vitreux et les cristallites sont constituées de fluorures. Elles sont formées à partir de verres fluorés. Les compositions largement étudiées sont  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_3-\text{AlF}_3-\text{NaF}$  (ZBLAN),  $\text{ZrF}_4-(\text{La},\ \text{Er})\text{F}_3-\text{AlF}_3-\text{GaF}_3$

(ZELAG) et CdF<sub>2</sub>-LiF-AlF<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub> dopé par ZrF<sub>4</sub> (CLAP). Ces compositions verrières ont un taux de cristallisation élevé ( $R > 90\%$ ) et sont transparentes au visible jusqu'à l'infrarouge moyen [13, 14]. Comparées aux vitrocéramiques d'oxydes, ces compositions ont aussi l'avantage de servir comme de bonnes matrices hôtes aux ions de terres rares (grandes concentrations d'ions dopants de terres rares, basses énergies de phonons) [13].

- **Les vitrocéramiques oxyfluorées** sont formées d'une matrice vitreuse composée d'oxydes et englobant des cristallites nanométriques de fluorures de structure fluorure MF<sub>2</sub> (M = Ca, Pb, Cd). Ces vitrocéramiques dopées par des ions de terres forment une classe intéressante de matériaux et sont l'une des matrices hôtes les plus attrayantes à cause des avantages que présentent leurs propriétés physico-chimiques et optiques. En effet, elles combinent les avantages optiques des matériaux fluorures aux avantages mécaniques des verres oxydes [15 - 21]. Néanmoins, elles présentent un taux de cristallisation inférieur à celui des vitrocéramiques fluorures.

Il y a divers types de systèmes oxyfluorures qui ont été largement étudiés ces toutes dernières années surtout en ce qui concerne leurs propriétés optiques lorsqu'ils sont dopés par des ions de terres rares. Etant donné que notre sujet de recherche concerne ce type de vitrocéramiques, nous exposons avec plus de détails les différentes matrices oxyfluorures dans le paragraphe I.2.4 ci-après.

### I.2.3 Propriétés et applications des vitrocéramiques

#### a. Propriétés mécaniques et thermomécaniques des vitrocéramiques et leurs applications

Il est bien connu que les verres sont des matériaux durs et fragiles. Leurs propriétés thermomécaniques sont aussi leur point faible. Lorsqu'une fissure y est créée, elle se propage rapidement. La présence de cristallites au sein de la matrice vitreuse freine le front de la fissure donnant lieu à une augmentation de la résistance mécanique de cette matrice et ainsi diminue sa fragilité [22]. Les vitrocéramiques ont aussi un coefficient de dilatation thermique pratiquement nul [9, 23] en plus d'une grande résistance aux chocs thermiques. Ceci leur confère des applications inhérentes à la résistance au feu. Elles sont maintenant largement utilisées comme casseroles, poêles transparentes à réchauffer sur le feu ou bien encore en tant que plaques de cuisson dans les nouvelles cuisines et même sous forme de miroir en astronomie. Les vitrocéramiques sont aussi des matériaux si durs qu'ils peuvent être travaillés

au tour ou utilisés pour réaliser des couronnes dentaires avec un effet esthétique que l'on ne pourrait pas obtenir avec les porcelaines traditionnelles. Elles résistent aux plaques dentaires et ont un aspect translucide très semblable aux dents naturelles. Elles trouvent aussi des applications dans les navettes spatiales contre les chocs et les températures extrêmes qu'elles rencontrent au cours de leur traversée de l'espace.

### **b. Propriétés optiques des vitrocéramiques et applications dans le domaine de l'optique**

La dévitrification des verres donne lieu à la formation de vitrocéramiques qui sont soit transparentes soit opaques. Les propriétés et applications optiques des vitrocéramiques concernent surtout les vitrocéramiques transparentes généralement dopées par des centres optiques tels que les ions de terres rares ou de transition (ces centres s'insèrent plus facilement dans les vitrocéramiques que dans les verres parents.) Etant donné que la vitrocéramique est constituée de deux phases : l'une amorphe et l'autre cristalline, les ions dopants se trouvent aussi bien dans la phase cristalline que dans la phase amorphe avec des proportions qui dépendent des facteurs inhérents à la nature de la matrice parente et aux traitements thermiques effectués. Ces ions dopants passent alors d'un environnement amorphe dans le verre à un environnement cristallin dans les vitrocéramiques conférant à ces dernières des propriétés optiques très proches de celles des monocristaux, principalement des raies plus résolues et des sections efficaces plus grandes. Ainsi, beaucoup de travaux de recherches sont actuellement orientés vers les vitrocéramiques surtout dans le domaine de l'amplification et la conversion optiques [11 - 15, 24 - 33].

#### **I.2.4 Les vitrocéramiques oxyfluorées**

Comme nous l'avons montré aux paragraphes précédents, les vitrocéramiques, en général, ont des propriétés plus intéressantes que les verres et, de là, offrent des applications plus riches. La recherche dans le domaine des vitrocéramiques concerne presque à proportions égales les trois types de vitrocéramiques d'oxydes, de fluorures et d'oxyfluorures que nous avons déjà brièvement décrits. Chaque famille de vitrocéramiques se singularise par un certains nombre de propriétés sur les autres familles.

Les vitrocéramiques oxyfluorurées qui sont l'objet de notre recherche réunissent plusieurs avantages. Tout d'abord, elles marient les bonnes propriétés optiques des matrices fluorures aux avantages mécaniques des oxydes. Aussi, la synthèse des verres oxyfluorurés ainsi que les vitrocéramiques qui en découlent peut se faire aisément à l'air libre. De plus, les ions de

terres rares insérés dans les cristallites se trouvent dans un environnement cristallin propice pour l'amplification optique.

Il y a divers types de vitrocéramiques oxyfluorées où la matrice vitreuse est généralement formée d'oxydes  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (verres formateurs alumino-silicates) ou  $\text{GeO}_2$  (verres formateurs germanates) et les phases cristallisées sont de type fluorure  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}$ ) ou  $\text{LaF}_3$ . Nous exposons, ci après, les différentes compositions verrières donnant lieu à la formation des vitrocéramiques oxyfluorées.

Ces compositions sont principalement basées sur les deux systèmes : alumino-silicate et germanates

### **a. Vitrocéramiques à base de verres formateurs d'alumino-silicates ( $\text{SiO}_2-\text{AlO}_3$ )**

#### **a.1 Phase cristallisées de type $\text{CdF}_2-\text{PbF}_2$**

Wang et Ohwaki [34] ont étudié pour la première fois la composition verrière  $30\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-22\text{CdF}_2-28\text{PbF}_2$  co-dopée par des fluorures  $\text{ErF}_3$  et  $\text{YbF}_3$ . Le verre précurseur de la vitrocéramique à synthétiser a été porté à la température de  $1000^\circ\text{C}$  pendant une durée de 20 à 30 mn. Le processus de dévitrification a été initié par un traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  pendant 1heure. La taille des cristallites obtenues est 20 nm.

La même composition ou des variantes d'elle ont été étudiées par d'autres équipes avec diverses terres rares [32, 35 - 44].

#### **a.2 Phase cristallisée de type $\text{CaF}_2$**

La composition verrière est basée sur les deux formateurs oxydes  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  et le modificateur  $\text{CaF}_2$  dans les proportions  $45\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaO}-25\text{CaF}_2$ .

Après dévitrification, les cristallites obtenues ont une taille moyenne de 11-18 nm [45].

Kishi et Tanabe [46] ont étudié le phénomène d'up-conversion des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$  insérés dans les cristallites de  $\text{CaF}_2$ .

#### **a.3 phase cristallisée de type $\text{LaF}_3$**

Les vitrocéramiques oxyfluorées à base de cristallites cubiques souffrent d'inconvénients liés, d'une part, au fait que la concentration de la terre dopante est limitée et des épaisseurs de vitrocéramiques ne dépassent pas 1 cm à cause d'une dévitrification spontanée, d'autre part. Dejneka [2, 47] a eu l'idée de remplacer la phase fluorure  $\text{MF}_2$  par la phase  $\text{LaF}_3$  qui est bien connue comme étant la matrice hôte idéale pour les ions de terres

rares. La composition verrière de base est :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{LaF}_3$  avec la possibilité d'ajouter d'autres composés tels que  $\text{AlF}_3$  [2, 48, 49].

Le verre parent est synthétisé après fusion des composants à 1450 °C pendant 3h puis trempé sur une plaque d'acier suivie d'un recuit pendant 1h à une température inférieure de 20 à 30 °C de la température de transition vitreuse [2]. La dévitrification a eu lieu suivant un programme d'élévation de température à deux paliers avant d'opérer une descente en température jusqu'à la température ambiante. Les cristallites obtenues ont une taille moyenne de 15 nm.

Il a été montré que les premiers ions de la série des terres rares s'insèrent plus facilement que les ions de la fin de cette même série. Ceci est dû probablement à des différences de rayons ioniques entre la terre rare insérée et l'ion  $\text{La}^{3+}$  [50 - 52].

### b. Vitrocéramiques oxyfluorées à base de germanates

Ces vitrocéramiques ont la composition molaire initiale suivante :

50 $\text{GeO}_2$ -40 $\text{PbO}$ -10 $\text{PbF}_2$  avec l'addition de dopants à base de fluorures ou d'oxydes de terres rares en excès à cette composition initiale [13, 15 - 17, 28, 31, 53].

La phase fluorée  $\text{PbF}_2$  cristallise dans la matrice composée d'oxydes  $\text{PbGeO}_3$  et  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$  du diagramme binaire  $\text{PbO} - \text{GeO}_2$  [54].

D'autres auteurs utilisent une autre variante de composition (50 $\text{GeO}_2$ -45 $\text{PbO}$ -5 $\text{PbF}_2$ ) [55] ou bien le verre oxyde  $\text{PbGeO}_3$  avec la solution solide  $\text{PbF}_2/\text{CdF}_2$  [18, 56]. Il est bien de noter que les verres parents de ces vitrocéramiques ont des températures de fusion et de transition vitreuse plus faibles que les verres silicates ou alumino-silicates [57].

Aussi, la synthèse des systèmes germanates est plus aisée que les systèmes à base de silicates. Etant donné que la phase cristallisant est la phase  $\text{PbF}_2$ , ces systèmes oxyfluorés à base de germanates présentent des énergie de phonons très basses ( $337 \text{ cm}^{-1}$ ) [58, 59] ce qui favorise les transitions radiatives des terres rares qui sont insérées. La diffusion de lumière par ce type de verre est très faible ce qui donne lieu à un domaine de transparence assez large s'étendant de 400 nm à 6000 nm [55]. Dans le domaine rouge et infrarouge proche, les verres oxyfluorés à bases de germanates sont considérés comme étant ultratransparents [18].

L'indice de réfraction du verre germanate pour la composition utilisée dans notre laboratoire (50 $\text{GeO}_2$ -40 $\text{PbO}$ -10 $\text{PbF}_2$ ) est  $n = 1.65$  [15].

Pour une composition proche de cette composition, Klimescz et col. donnent un indice dans le domaine visible de 1.65 à 1.69.

Lors du dopage de ce type de système par un ion de terres rares, celle-ci se concentre dans la phase cristallisée [18]. L’ion dopant se substitue aux ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans la maille de  $\text{PbF}_2$  [60, 61] avec un effet de compensation de charge faisant intervenir des anions  $\text{F}^-$  [62].

Ces vitrocéramiques à base de germanates ont été dopées par plusieurs terres rares. Les premiers travaux concernaient le dopage par les ions  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$  [15, 18],  $\text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}$  [63, 64] puis récemment par des ions  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  [20, 55, 56].

## Références

- [1] [www.techno-sciences.net](http://www.techno-sciences.net)
- [2] M.J. Dejneka, *J. Non Cryst. Solids* 239 (**1998**) 149
- [3] E. Desurvire, Erbium-Doped Fiber Amplifier, Principles and Applications, Wiley (**1993**)
- [4] E. Snitzer, R. Woodcock, *App. Phys. Letters.* 6 (**1965**) 45
- [5] B. Schaudel, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (**2000**)
- [6] H. Schloze, "Le verre", Ed. Institut du verre - Paris (**1974**)
- [7] J. Zarzycki, "Materials Science and Technology", Volume 9, Ed. VCH - New York (**1991**)  
644
- [8] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", Ed. Masson - Paris (**1982**)
- [9] M.J. Weber, Handbook of optical materials, CRC Press (**2003**)
- [10] S.D. Stookey, *Glastechn. Ber.* (V Internat. Glass. Congress) 32 K, V, (**1959**)
- [11] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, *J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology*  
122 (1) (**1975**) 101
- [12] U. Kang, T.I. Chuvaeva, A.A. Onushchenko, A.V. Shashkin, A.A. Zhilin, H.J. Kim, Y.G. Chang, *J. Non Cryst. Solids* 278 (**2000**) 75
- [13] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, *J. Non Cryst. Solids* 284 (**2001**) 85
- [14] J. M. Jewell, E.J. Friebele, I.D. Aggarwal, *J. Non Cryst. Solids* 188 (**1995**) 285
- [15] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non Cryst. Solids* 256-257 (**1999**) 361
- [16] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sci.* 35 (**2000**) 4849
- [17] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle, *J. Alloys Comp.* 323-324 (**2001**) 245
- [18] L.A. Bueno, P. Melnikov, Y. Messaddeq, S.G.L. Ribeiro, *J. Non Cryst. Solids* 247  
(**1999**) 87
- [19] F.C. Guinhos, P.C. Nobrega, P.A. Santa-Cruz, *J. Alloys Compd* 323-324 (**2001**) 358
- [20] B. Klimescz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Optica Applicata* 35 (**2005**)  
843
- [21] J. Pisarska, W. Ryba- Romanoowski, G. Dominiak-Dzik, T. Goryczka, W.A. Pisarski,  
*Optica Applicata* 38(1) (2008) 211
- [22] E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich, *J. Euro. Ceram. Soc.* 25 (**2005**) 1541
- [23] G.H. Beall, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22 (**1992**) 91
- [24] V.N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, O.V. Akimova, S.Y. Stefanovich, A. Scaglione, *J. Non Cryst. Solids* 292 (**2001**) 59

- [25] A.M. Malyarevich, I.A. Denisov, Y.V. Volk, K.V. Yumashev, O.S. Dymshits, A.A. Zhilin, *J. Alloys Comp.* 341 (2002) 247
- [26] M.C. Gonçalves, L.F. Santos, R. M. Almeida, *C.R. Chimie* 5 (2002) 845
- [27] G. Müller and N. Neuroth, *J. Appl. Phys.* 44(5) (1973) 2315
- [28] M. Mortier, *Philosophical Magazine B*, 82(6) (2002) 745
- [29] C. Koepke, K. Wisniewski, M. Grinberg, D.L. Russell, K. Holliday, G.H. Beall, *J. Lumin.* 78 (1998) 135
- [30] F. Lahoz, I.R. Martin, U.R. Rodriguez-Mendoza, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, R. Balda, J. Fernandez, V. Lavin, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1762
- [31] M. Mortier, *Opt. Mater.* 16 (2001) 255
- [32] P.A. Tick, N.F. Borrelli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse, *J. Appl. Phys.* 78(11) (1995) 6367
- [33] V. Lavin, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, J. Gonzalez-Platas, R. Balda, J. Fernandez, *Opt. Mater.* 25 (2004) 201
- [34] Y. Wang, J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* 63(24) (1993) 3268
- [35] J. Mendez-Ramos, V. Lavin, I.R. Martin, U.R. Rodriguez-Mendoza, V.D. Rodriguez, A.D. Lozano-Gorrin, P. Nunez, *J. Appl. Phys.* 89(10) (2001) 5307
- [36] J. Qiu, A. Makishima, *Sc. Tech. Adv. Mater.* 5 (2004) 313
- [37] J. Qui, A. Mukai, A. Makishima, Y. Kawamoto, *J. Phys.: Cond. Matter* 41 (2002) 13827
- [38] L.L. Kukkonen, I.M. Reaney, D. Furniss, M.G. Pellatt, A.B. Seddon, *J. Non Cryst. Solids* 290 (2001) 25
- [39] V.K. Tikhomirov, D. Furniss, A.B. Seddon, I.M. Reaney, M. Beggiora, M. Ferrari, M. Montagna, R. Rolli, *Appl. Phys. Letters* 81(11) (2001) 1937
- [40] R.S. Quimby, P.A. Tick, N.F. Borrelli, L.K. Cornelius, *J. Appl. Phys.* 83(3) (1998) 1649
- [41] K. Driesen, V.K. Tikhomirov, C. Görller-Warland, V.D. Rodriguez, A.B. Seddon, *Appl. Phys. Letters* 88 (2006) 073111
- [42] M. Abril, J. Mendez-Ramos, I.R. martin, U.R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, A. Delgado-Torres, V. D. Rodriguez, *J. Appl. Phys.* 95(10) (2004) 5271
- [43] M.P.A. Silva, V. Briois, M. Poulain, Y. Messaddeq, S.L.J. Ribeiro, *J. Phys. Chem. Solid* 64(2003) 95
- [44] Y. Kawanoto, R. Kanno, J. Qiu, *J. Mater. Science* 33 (1998) 63
- [45] J. Fu, J.M. Parker, P.S. Flower, R.M. Brown, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1843

- [46] Y. Kishi, S. Tanabe, *J. Alloys Comp.* 408 & 412 (2006) 842
- [47] M.J. Dejneka, *MRS Bulletin* 23(11) (1998) 57
- [48] F. Goutaland, P. Jander, W.S. Brocklesby, G. Dai, *Opt. Mater.* 22 (2003) 383
- [49] M. Sroda, L. Stoch, *Optica Applicata* 1 (2003) 161
- [50] G. C. Jones, S.N. Houde-Walter, *Optics Letters* 30(16) (2005) 2122
- [51] G. C. Jones, S.N. Houde-Walter, *J. Opt. Soc. Am. B* 22(4) (2005) 825
- [52] Z. Hu, Y. Wang, F. Bao, W. Luo, *J. Non Cryst. Solids* 351 (2005) 722
- [53] G. Dantelle, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (2006)
- [54] M. Mortier, *J. Non Cryst. Solids* 318 (2003) 56
- [55] B. Klimescz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Zelechower, W. Ryba  
Romanowski, *J. Alloys Comp.* 403 (2005) 76
- [56] L.A. Bueno, A.S. Gouveia, E.B da Costa, Y. Messadeq, S.G.L. Ribeiro, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 145201
- [57] R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics - 56th edition", (1975)
- [58] Y.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, I.N. Vorobiev, A.G. Papashvili, F. Pelle,  
V.V. Osiko, *J. Lumin.* 94-95 (2001) 791
- [59] G.S. Henderson, M.E. Fleet, *J. Non Cryst Solids* 134 (1999) 259
- [60] A.K. Tyagi, S.J. Patwe, S.N. Achary, M.B. Mallia, *J. Solid State Chem.* 177 (2004)  
1746
- [61] A. Dib, S. Aléonard, M.T. Roux, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 292
- [62] M.J. Weber, R.W. Bierig, *Phys. Rev.* 134 (1964) A1492
- [63] K. Hirao, K. Tanaka, M.Makita, N. Soga, *J. Appl. Phys.* 78(5) (1995) 3445.
- [64] B. Klimescz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Zelechower, W. Ryba-  
Romanowski, *J. Alloys Comp.* 382 (2004) 292

## **Chapitre II**

**Techniques expérimentales utilisées en synthèse et caractérisation par  
RDX, MET et spectroscopie RPE**

## II.1 Synthèse des verres fluorogermanates

La composition molaire des verres fluorogermanates est la suivante :



M. Mortier a montré que cette composition donne lieu à un verre stable et bien transparent [1-5]. Le dopage en fluorure de terre rare (Erbium, Europium et Gadolinium) se fait en excès par rapport à cette composition initiale.

### II.1.1 Protocole de synthèse

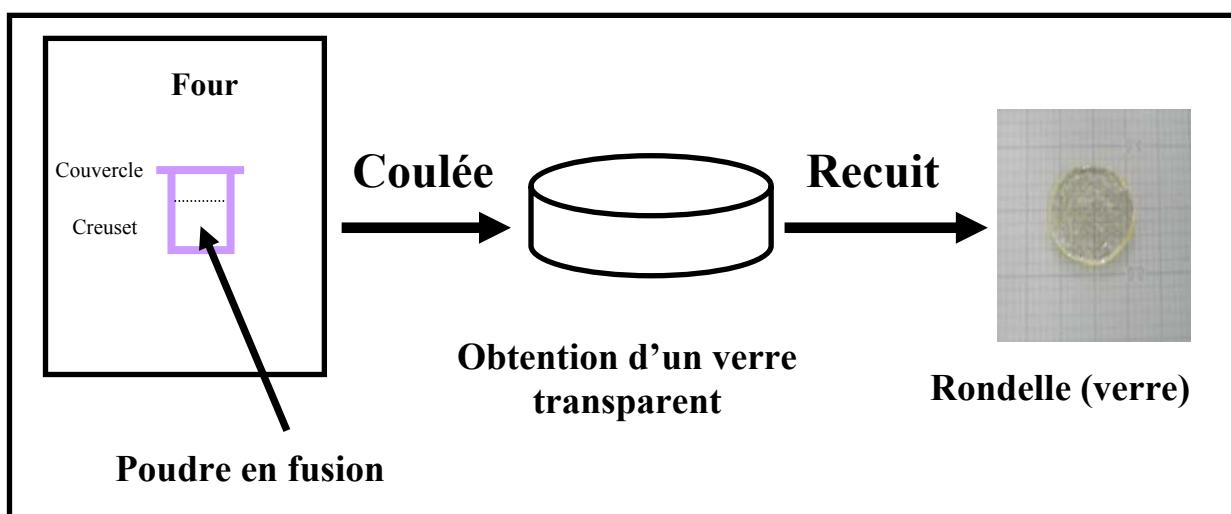
#### a. Pureté et origine des poudres initiales

Le tableau II.1 ci-après donne la pureté des poudres initiales utilisées ainsi que leurs origines.

Poudre	Pureté%	Origine
GeO <sub>2</sub>	99.999	Cerac
PbO	99	Prolabo
PbF <sub>2</sub>	99.997	Alfa Aesar
ErF <sub>3</sub>	99.99	Reacton
EuF <sub>3</sub>	99.99	Rhône Progil
GdF <sub>3</sub>	99.99	Rhône-Poulenc
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99	Rhône-Poulenc

**Tableau II.1 :** Poudres initiales utilisées en synthèse

La pesée des différents constituants se fait avec une précision de  $\pm 0.1$  mg pour obtenir une charge de 7 g. Ils sont ensuite bien mélangés dans un mortier en agate avec addition d'une masse de 0.1 g de bifluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , 99.999%, Aldrich). Cet agent fluorant est ajouté afin de limiter les pertes de fluor au cours de la fusion du mélange. Il se présente sous forme d'une poudre cristallisée blanche, faiblement hygroscopique et fondant à 125 °C. Au-delà de cette température, il se sublime en se dissociant en fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  et en acide fluorhydrique HF. Avec l'augmentation de la température, le fluorure d'ammonium se décompose en ammoniac  $\text{NH}_3$  et en acide fluorhydrique [6]. Les vapeurs de HF formées permettent de limiter l'oxydation de  $\text{PbF}_2$ .



**Figure II.1 :** Schéma du procédé de synthèse d'un verre

Le mélange des poudres utilisées est placé dans un creuset en platine surmonté d'un couvercle puis introduit dans un four à moufle (ETR, type 15M) chauffé à 1050 °C pendant 20 minutes permettant la fusion complète du mélange. On coule le liquide fondu rapidement à l'intérieur d'une bague en cuivre posée sur une plaque épaisse en cuivre puis on place une deuxième plaque identique au dessus de la bague surmontant la surface supérieur du verre coulé (**Figure II.1**). Cette disposition est utilisée pour assurer une bonne trempe homogène du liquide. Les deux plaques sont préalablement chauffées à 150 °C pour limiter les chocs thermiques et éviter l'éclatement du verre solidifié. Etant donné que la trempe introduit des contraintes thermiques internes, les verres obtenus sont toujours recuits à 300 °C pendant 2 h dans un four à convection forcée (ETR, type CF 150/350) sans gradient de température dans le but de

faire relâcher ces contraintes. Nous obtenons des verres ayant une forme proche d'une rondelle de diamètre 20 mm et d'épaisseur 2 mm.

Les verres obtenus sont généralement transparents lorsque la concentration en ions dopants n'est pas trop élevée. Ils deviennent plus au moins opaques lorsque la concentration en ions dopants devient assez élevée ( $\approx 2\%$ ) pour que le processus de dévitrification ait déjà été initié lors de la coulée. Les verres élaborés sont ensuite étudiés par Analyse Thermique Différentielle (ATD) pour déterminer leurs caractéristiques thermiques : La température de transition vitreuse, la température de cristallisation des différentes phases composant les verres (Dans notre cas, il s'agit des phases  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbGeO}_3$  et  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$  [7]).

### **b. Procédés d'obtention des vitrocéramiques à partir des verres élaborés**

La technique d'obtention des vitrocéramiques que nous avons utilisée est la technique de dévitrification par traitement thermique des verres synthétisés. Il s'agit de recuire le verre à une température et pendant une durée bien déterminées. Ces deux paramètres ont été déjà optimisés pour le système fluorogermanate que nous avons étudié par M. Mortier [2, 8] et récemment dans le cadre de la thèse de G. Dantelle [9].

L'étape de dévitrification conduit à la formation de la vitrocéramique. Il y a alors cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  et quantitativement à un degré moindre les phases oxydes. D'autres auteurs utilisent conjointement au traitement thermique une irradiation avec un laser UV [10] ou seulement un laser pulsé femtoseconde [11, 12].

On peut aussi obtenir des vitrocéramiques par voie tout à fait différente de celle du traitement thermique. Il s'agit de la synthèse par chimie douce à partir de gels tout récemment utilisés [13 - 15].

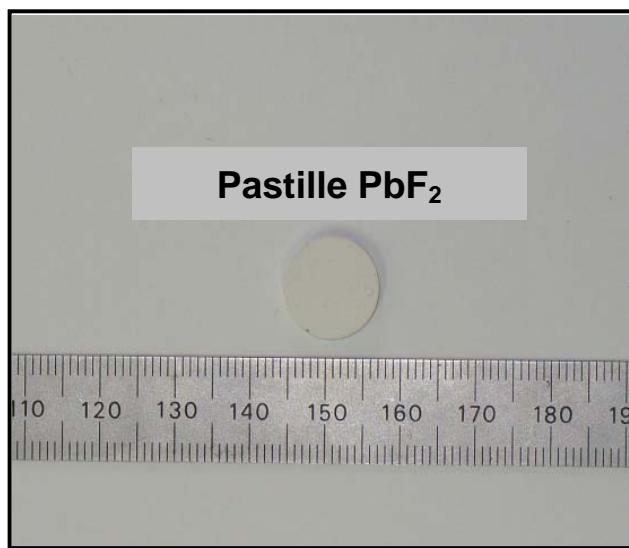
Dans la dévitrification par traitement thermique, il y a deux processus qui conduisent à la cristallisation dans un verre [16 - 18].

- Le processus de nucléation - croissance
- Le processus de décomposition spinodale

## **II. 2 Synthèse des poudres polycristallines de $\text{PbF}_2$ dopées aux ions de terres rares**

Afin de pouvoir analyser les caractéristiques structurales et spectroscopiques des vitrocéramiques, nous avons procédé à la synthèse de la phase  $\text{PbF}_2$  polycristalline dopée par les ions de terres rares  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  objet de notre étude.

On procède au mélange d'une charge de 2 g, composée des poudres commerciales de  $\text{PbF}_2$  et  $\text{TRF}_3$  ( $\text{TR} = \text{Terre rare}$ ), dans un mortier. Ensuite, on réalise des pastilles sous presse à 56 bars de diamètre 12 mm et d'épaisseur 1 mm. Ces pastilles placées dans une nacelle de graphite, elle-même introduite dans un tube de silice dans lequel on réalise un vide secondaire. Elles sont frittées à 550 °C pendant 3 h. Après refroidissements de la pastille, on la concasse et la rebroie finement de nouveau pour en refaire une pastille qui subira le même traitement thermique que précédemment afin d'obtenir une pastille prête à être étudiée (**Figure II.2**).



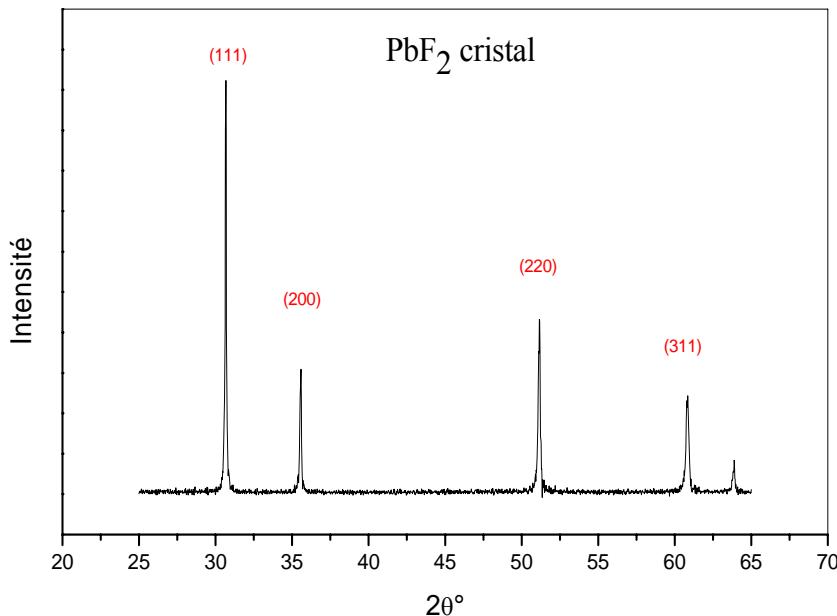
**Figure II.2 :** Pastille frittée de  $\text{PbF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  (15% mol.)

### II. 3 Synthèse des monocristaux de $\text{PbF}_2$ dopées aux ions de terres rares

Toujours dans le but de bien cerner les propriétés surtout optiques des vitrocéramiques co-dopés  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ , il y a lieu d'explorer ces mêmes propriétés dans la matrice  $\text{PbF}_2$  aussi bien à l'état polycristallin qu'à l'état monocristallin. Ce travail nous permet de faire une comparaison entre ces trois situations ( $\text{PbF}_2$  en tant que cristallite monocristalline dans un verre, polycristal et monocristal).

Nous avons utilisé la technique de Bridgman modifiée. Aussi bien la position du four et celle du creuset étant fixe, seul le gradient thermique du four change pour obtenir une cristallisation progressive du mélange. Le détail du mode opératoire du montage de Bridgman réalisé par M. Mortier est exposé dans la thèse de G. Dantelle (Chapitre II) [9].

Nous présentons sur la **figure II.3** le spectre de DRX enregistré sur un monocristal de  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  co-dopé  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ .



**Figure II.3 :** Diagramme de DRX d'un monocristal de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> co-dopé Er<sup>3+</sup> et Na<sup>+</sup>

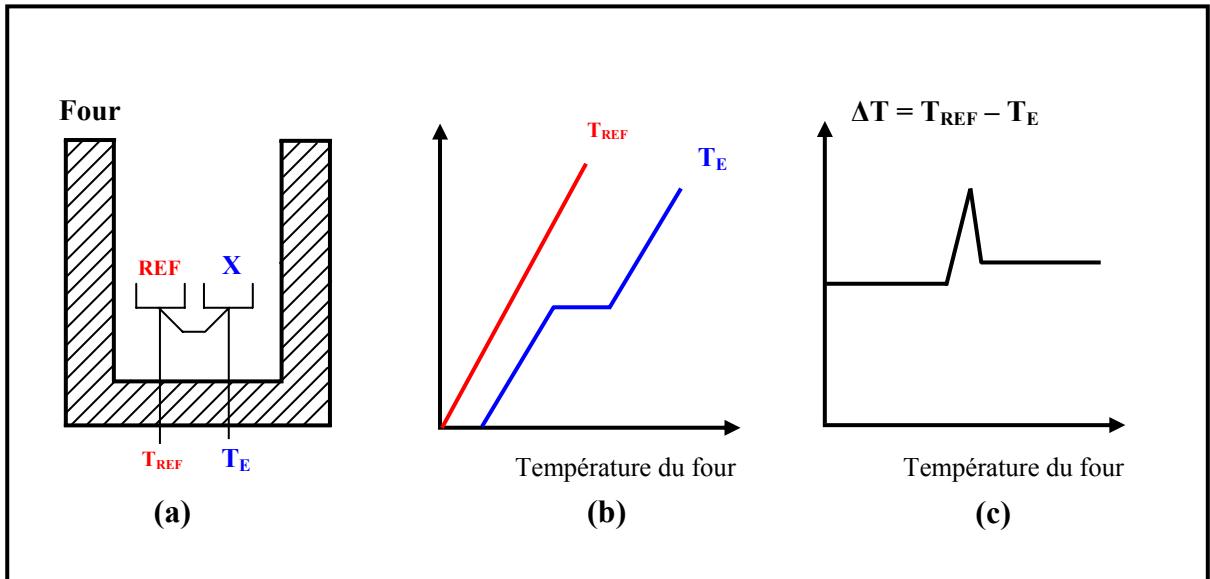
## II. 4 Caractérisation thermique et structurale des matériaux élaborés

### II. 4. 1 Caractérisation thermique par analyse thermique différentielle (ATD)

#### a. Principe

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) consiste à comparer l'évolution thermique d'un matériau donné à celle d'une substance de référence thermiquement inerte, tous deux étant soumis aux mêmes variations de température. Ainsi, l'ATD permet de déterminer les températures de changement de phase, de transition vitreuse T<sub>g</sub>, de cristallisation T<sub>c</sub> et de fusion T<sub>f</sub> de ce matériau.

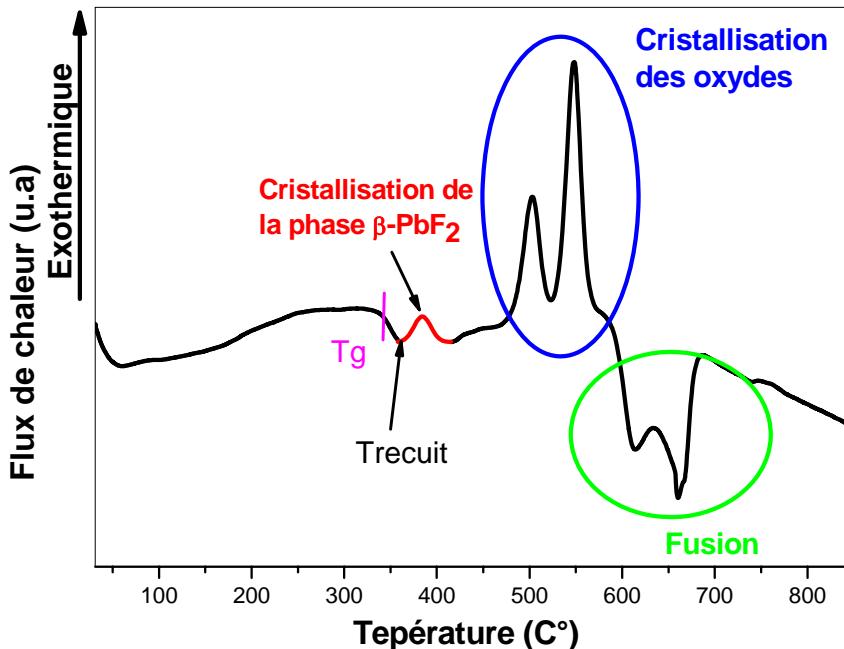
On enregistre simultanément en fonction du temps les températures du matériau à étudier (T<sub>E</sub>) et le matériau de référence (T<sub>R</sub>) ainsi que la différence entre ces deux températures ( $\Delta T = T_R - T_E$ ) pendant une montée (ou bien une descente) en fonction de la température du four. La température de l'échantillon de référence varie linéairement avec la température du four alors que celle du matériau pouvait s'écartez de la loi de chauffe suite à un changement de phase ou d'état se traduisant par l'apparition sur le diagramme  $\Delta T = f(T)$  de pics dont l'aire est proportionnelle à l'énergie mise en jeu, le sens des pics indiquant le caractère endo ou exothermique de la réaction (**Figure II.4**). On peut associer à la mesure ATD une analyse thermogravimétrique fournissant la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température appliquée à l'échantillon ( $\Delta m = f(T)$ ).



**Figure II.4 :** (a) Schéma de principe de l'ATD. (b) Ecart à la loi de chauffe. (c) Courbe d'ATD.

### b. Description de l'appareillage

L'appareil utilisé est un analyseur symétrique Setaram (TAG 24), autorisant simultanément des mesures thermiques et thermogravimétriques. Chaque échantillon de verre ou de vitrocéramique étudié est utilisé sous forme de poudre préalablement broyée et tamisée entre 45 et 71 µm. Toute mesure d'ATD n'est comparable que si elle se réfère à la taille des particules de la poudre utilisée. L'échantillon de référence utilisé est de l'alumine calcinée qui ne subit pas de transformation dans la gamme de température étudiée (30 – 850 °C). On utilise 60 mg de poudre de l'échantillon à analyser dans un creuset en alumine placé juste au voisinage du creuset contenant le produit de référence. Les deux creusets sont chauffés sous flux d'argon avec une vitesse de 10 °C/min de l'ambiante à 850 °C. Tous les effets thermiques des échantillons étudiés ont lieu en dessous de cette température. La figure II.5 illustre les différents effets thermiques observés pour le verre GPF dopé 1.5% Eu<sup>3+</sup>.



**Figure II.5 :** ATD d'un verre GPF+1.5Eu pouvant conduire à une vitrocéramique oxyfluorée  
En rouge est représentée une fonction gaussienne simulant le pic de cristallisation de  $\beta\text{-PbF}_2$ .

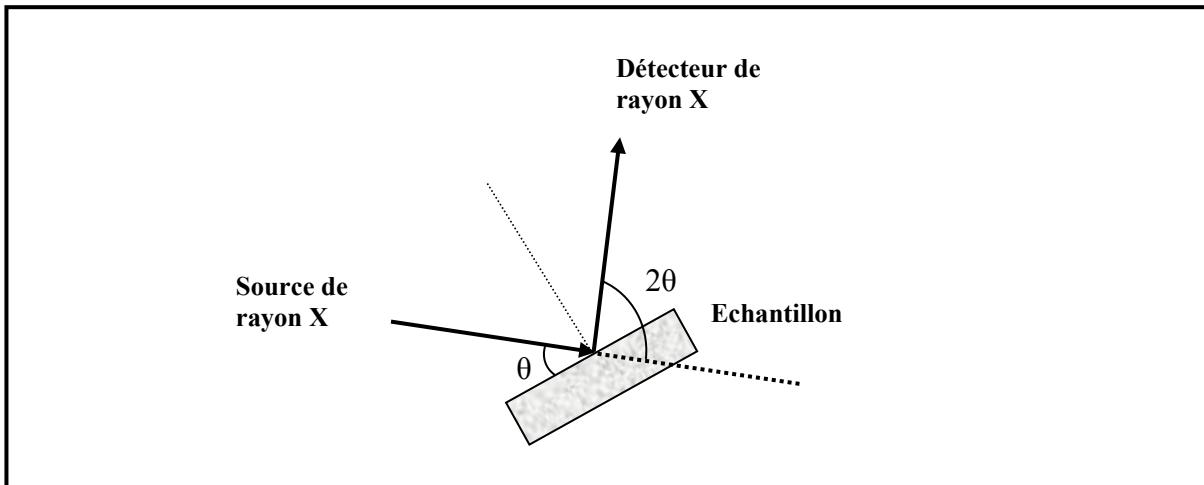
La température de transition vitreuse  $T_g$  (pour dire en anglais glass temperature) correspond au point d'inflexion situé à 341.2 °C, le premier pic exothermique centré à 384.4 °C correspond à la cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$ , noté  $T_C(\beta\text{-PbF}_2)$ . Les deux autres pics exothermiques situés à 503 et 548 °C correspondent à la cristallisation des deux phases oxyde respectivement  $\text{PbGeO}_3$  et  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$  [7]. Les pics endothermiques situés dans le domaine 600 – 700 °C correspondent à la fusion de  $\text{PbF}_2$  et des oxydes mixtes.

#### II.4.2 Caractérisation structurale par diffraction de rayons X (DRX)

##### a. Description de l'appareillage

Nous avons réalisé les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre en utilisant un diffractomètre à deux cercles Siemens D 5000 à monochromateur secondaire opérant en géométrie focalisante par réflexion de type Bragg-Brentano. La source de rayons X est fixe et provient d'une anticathode de cobalt ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.7889 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.79285 \text{ \AA}$ ).

Chaque échantillon est finement broyé puis réparti sur une lame de verre montée sur une plaque métallique. Le support de la plaque portant l'échantillon subit une rotation d'angle  $\theta$  alors que le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$  afin de pouvoir collecter l'intensité diffractée en position de Bragg (Figure II.6).



**Figure II.6 :** Schéma de principe du diffractomètre de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus se présentent sous forme d'une intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ .

Nous avons fixé les mêmes conditions d'enregistrement des diffractogrammes des différents échantillons analysés (verre et vitrocéramiques). Le balayage du détecteur s'effectue par pas de  $0.02^\circ$  entre  $25^\circ$  et  $65^\circ$  en  $2\theta$  avec un temps de comptage de 25 s (spectres lents).

### b. Paramètres déduits des diffractogrammes

Nous exploitons les différents diffractogrammes enregistrés pour définir différents paramètres

- Identification de la phase cristallisée
- Détermination du paramètre de maille
- Détermination de la taille des particules
- Détermination du taux de cristallisation

#### b.1 Identification de la phase cristallisée

Les raies ( $hkl$ ) du diagramme expérimental sont exploitées grâce au programme Profile de Diffrac AT, existant sur l'ordinateur de pilotage du diffractomètre. Il permet essentiellement de fournir les positions de raies, leurs largeurs à mi-hauteur ainsi que leurs intensités. Après indexation des raies puis confrontation avec la base de données existante en ligne, la phase cristallisée est identifiée.

## b.2 Affinement du paramètre de maille

La phase qui cristallise étant la phase  $\beta\text{-PbF}_2$ , elle a une structure cubique où les distances entre les plans inter-réticulaires ( $hkl$ ) sont données par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{II.1}$$

où  $a$  est le paramètre de maille.

Dans le domaine de diffraction  $25 - 65^\circ$ , la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  compte quatre raies de diffraction : (111), (200), (220), (311).

Le paramètre est déduit de la position de chaque pic de diffraction moyennant la formule :

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{II.2}$$

Nous disposons d'une logiciel d'affinement du paramètre de maille dénommé CELREF V3 [19] qui permet de calculer de paramètre de maille par le biais d'une méthode de moindres carrés.

## b.3 Déterminations des tailles des cristallites

Il est bien d'usage que la formule de Scherrer détermine la taille des particules cristallisées. Cette formule s'écrit :

$$L = K \frac{\lambda_{\alpha 1}(\text{Co})}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad \text{II.3}$$

Où -  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur d'un pic donné de Bragg donnée en radians

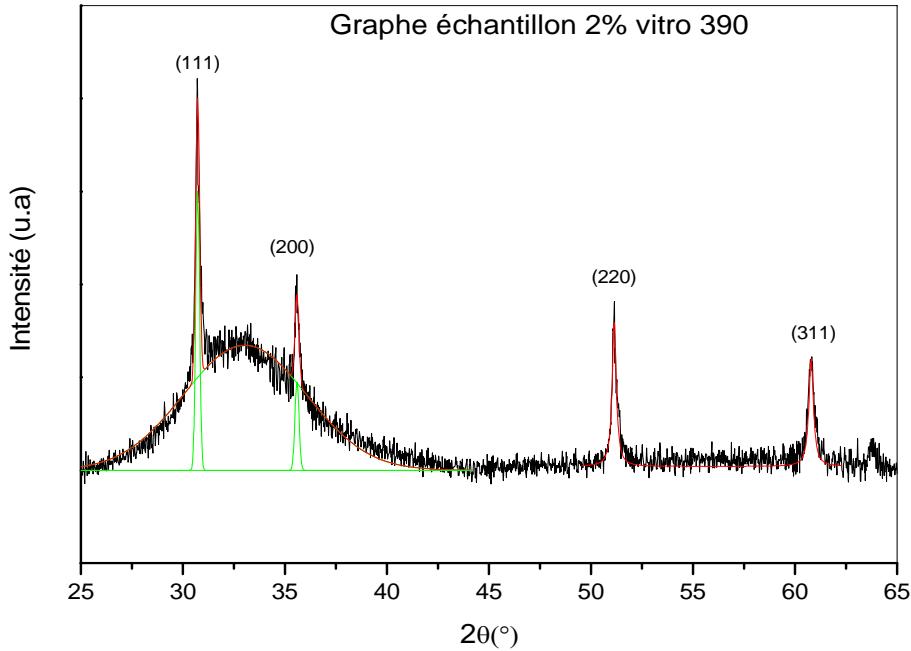
- $K$  est une constante empirique, généralement prise égale à 1
- $\lambda_{\alpha 1}(\text{Co})$  est la longueur d'onde de la radiation principale émise par l'anticathode de cobalt du diffractomètre. Elle est prise égale à  $\lambda_{\alpha 1}(\text{Co}) = 1.789 \text{ \AA}$

Le logiciel Profile permet de supprimer la contribution de  $\lambda_{\alpha 2}(\text{Co}) = 1.793 \text{ \AA}$

Nous avons représenté un diagramme de RDX d'une vitrocéramique GPF dopé 2% $\text{Eu}^{3+}$  recuite à  $390^\circ\text{C}$ . La bande large située à  $2\theta = 33.1^\circ$  représente la diffraction de la matrice amorphe.

A l'aide du logiciel graphique ORIGIN, on déconvolute par des fonctions Lorentziennes les quatre pics de diffraction et la bande due à la matrice amorphe (courbe en vert **Figure II.7**).

A partir de chaque pic de diffraction, on détermine la taille des cristallites. La taille moyenne des cristallites L est obtenue en moyennant les résultats obtenus pour les quatre principaux pics.



**Figure II.7 :** Diagramme de DRX d'une vitrocéramique GPFV dopé 2% $\text{Eu}^{3+}$

#### b.4 Détermination du taux de cristallisation

A partir du diagramme de DRX, on peut aussi évaluer le taux de cristallisation de la phase cristallisée dans le verre ( $R_{\text{DRX}}$ ) [2, 20, 21]. Ce taux est donné par la formule suivante :

$$R_{\text{DRX}} = \frac{\text{Aire des quatre pics de la phase cristalline}}{\text{Aire totale du diagramme de DRX}} \cdot 100 \quad \text{II.4}$$

On calcule l'aire totale dans le même domaine d'angle d'apparition des quatre pics.

Ce rapport permet d'avoir une approche qualitative du taux de cristallisation de  $\beta\text{-PbF}_2$  mais en aucun cas une évaluation quantitative.

### **II.4.3 Microscopie Electronique à Transmission (MET)**

Les échantillons de vitrocéramiques synthétisés ont été observés aussi par Microscopie Electronique à transmission à l'aide d'un microscope Philips CM20 fonctionnant à 200 kV au Laboratoire de Photonique et Nanostructures à Marcoussis (France) en collaboration avec le Dr Gilles Patriache. Cette technique nous permet d'accéder à la structure du matériau à l'échelle nanométrique.

Les photographies MET ainsi que les diagrammes de diffraction des électrons sur aire sélectionnée associés permettent l'étude de morphologique des vitrocéramiques. Les photos prises en haute résolution (HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy) permettent l'observation des plans atomiques à l'intérieur des cristallites. Le microscope est aussi équipé d'un analyseur d'énergie des rayons X réémis (EDX : Energy Dispersive X ray) qui permet de réaliser une microanalyse avec une limite de détection de 0.01 at %.

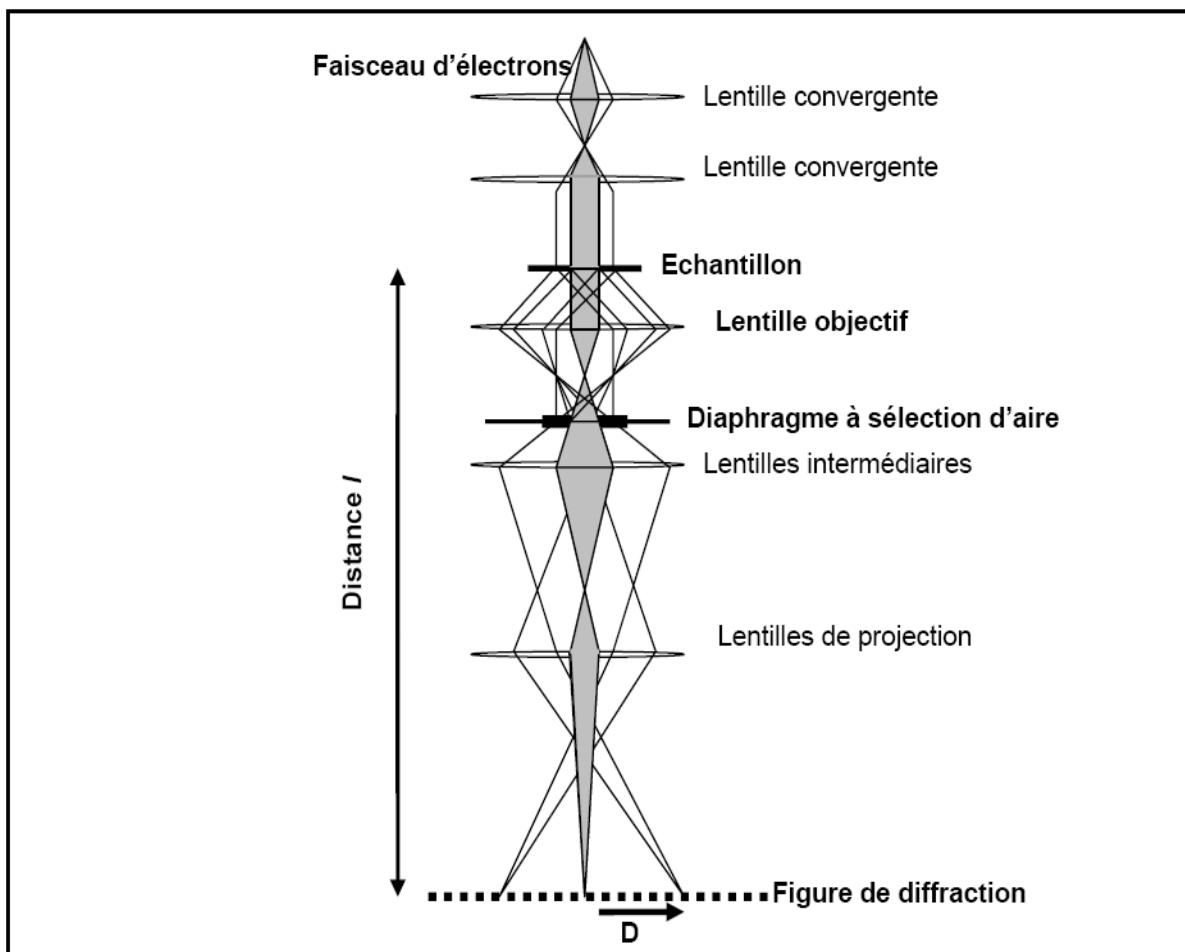
#### **a. Principe**

Un faisceau d'électrons, émis par une source, est accéléré sous vide poussé ( $10^{-6}$  torr) avec une tension de 200 kV. Ce faisceau d'électrons entre en interaction avec les particules composant l'échantillon placé sous forme de poudre dans le microscope. Ces électrons fortement accélérés se comportent comme une onde de Broglie ayant une longueur d'onde de l'ordre de 0.026 Å, soit presque 100 fois plus petite que les distances inter-atomiques dans un cristal. Lorsque ces électrons rencontrent dans leurs trajets de la matière présentant un ordre atomique (tel que les cristaux), ils sont diffractés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau diffracté est rencontré grâce à des lentilles magnétiques pour former l'image. Dans le cas de substance amorphe, ils sont plutôt diffusés. Ainsi, les électrons sont soit transmis directement, soit diffractés ou diffusés avant d'être analysés.

Il existe deux modes de fonctionnement du microscope :

- **Le mode diffraction** : Il permet l'obtention du cliché de diffraction de l'échantillon étudié.
- **Le mode image** : Il permet l'observation de la morphologie de cet échantillon

La **figure II.8** montre le schéma du principe de fonctionnement d'un MET en mode diffraction.



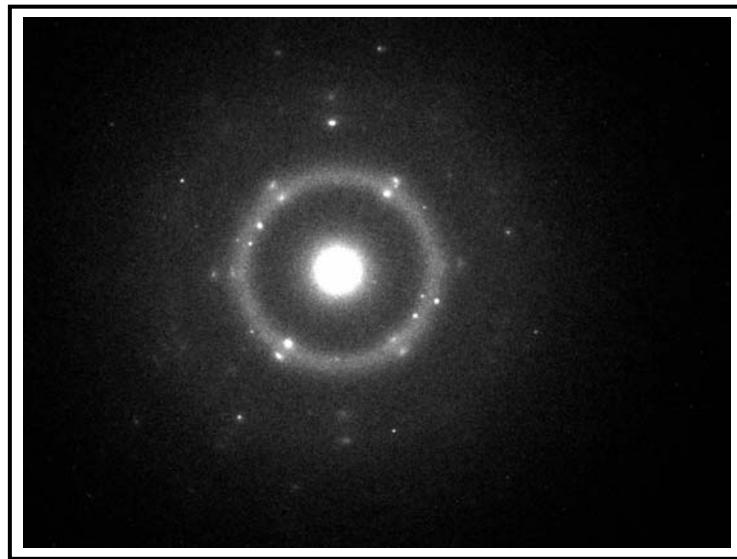
**Figure II.8 :** Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission, en mode diffraction.

### a.1 Le mode diffraction

Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau (par action de la tension dans les lentilles électromagnétiques), on obtient la figure de diffraction semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction des rayons X (**Figure II.8**). Cette figure est constituée d'une tache centrale très intense résultant du faisceau directement transmis, d'un cercle diffus dû à la diffusion de la matrice amorphe et de tache de diffraction correspondant aux différentes directions de diffraction. De la figure de diffraction, on peut déduire les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{l\lambda}{D} \quad \text{II.5}$$

Où –  $\mathbf{l}$  est la distance entre le placement de l'échantillon dans le microscope et la position de l'image de diffraction (cf. **Figure II.9**).  
–  $\mathbf{D}$  est la distance des taches de diffraction au centre du diagramme de diffraction  
–  $\lambda$  est la longueur d'onde associée aux électrons



**Figure II.9 :** Cliché de diffraction de la vitrocéramique GPFV dopé 2% $\text{Eu}^{3+}$

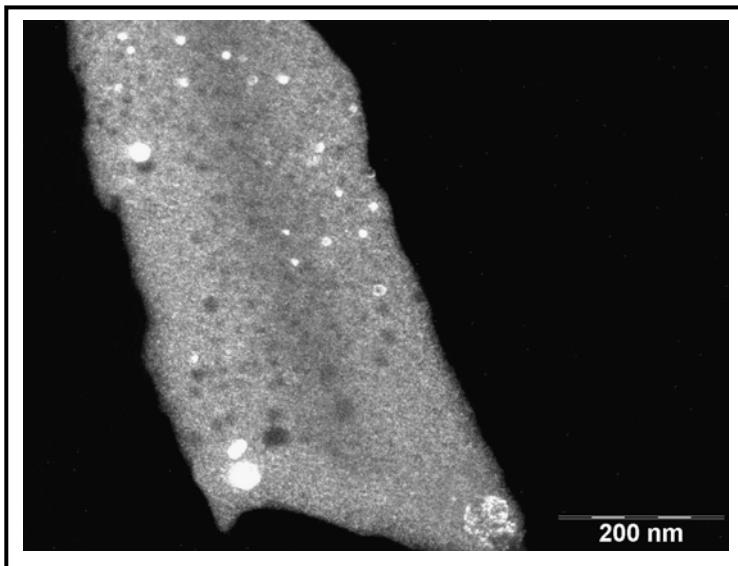
On peut aussi en déduire le paramètre de maille de la phase cristallisée  $\beta\text{-PbF}_2$  à partir de la formule donnant la distance interréticulaire (**formule II.1**). Ce qui nous permet de le comparer à celui calculé par la DRX.

### a.2 Mode image

Lorsque l'image donnée par le MET est créée par le faisceau d'électrons transmis, on parle de microscopie en champ clair. L'échantillon apparaît alors d'autant plus sombre qu'il diffracte les électrons. En pratique, l'écran est placé dans le plan image. On observe une image agrandie de l'objet.

Lorsque l'image est créée par un faisceau diffracté sélectionné par le diagramme, on parle de microscopie en champ sombre. Dans ce cas, seules les zones de l'échantillon qui contribuent à la tache de diffraction sélectionnée apparaissent en blanc sur l'image MET observée alors que les cristallites qui ne sont pas en condition de diffraction sont en noir. La phase amorphe apparaît en gris (**Figure II.10**). Le MET dispose aussi d'un mode imagerie de haute résolution permettant d'avoir un grossissement maximal de 580 000. Il est alors possible de voir les

plans réticulaires des cristaux et d'avoir une mesure directe de distance  $d_{hkl}$  et en déduire le paramètre de maille.



**Figure II.10 :** Image en champ sombre d'une vitrocéramique GPFV dopé 2% $\text{Eu}^{3+}$ .

### b. Analyse en dispersion d'énergie des rayons X

La composition chimique d'un échantillon étudié peut être déterminée par l'analyse des rayons X émis sous l'impact du bombardement électronique du MET. Ces rayons X correspondent à des photons émis lors des transitions de relaxation entre les couches électroniques internes des atomes excités par le faisceau d'électrons. Leur énergie est donc spécifique de l'élément émetteur et leur intensité est reliée à la quantité d'éléments présents dans la zone émettant les rayons X et à la composition du matériau étudié.

Pour avoir une évaluation quantitative, il est nécessaire de prendre en compte le facteur de sensibilité de l'élément ainsi que son facteur d'absorption dans l'échantillon. La composition d'un échantillon est généralement déterminée en pourcentage atomique, avec une incertitude de 0.1% sur les éléments lourds (tels que Pb, Ge, Ln) et de 0.25% sur le fluor et l'oxygène.

### c. Préparation des échantillons pour l'observation MET

Nous procédons de deux manières pour analyser nos échantillons par le MET puis nous faisons une comparaison des résultats des deux procédés.

La première méthode consiste à broyer finement la vitrocéramique avant utilisation sur le MET. Une petite quantité de cette poudre est imbibée d'éthanol puis déposée sur une grille en cuivre qui sera placée dans le microscope.

Comme nous nous intéressons principalement à caractériser la phase cristallisée dans la matrice verre, la deuxième méthode consiste à extraire les cristallites du verre par voie chimique [2]. Le mode opératoire de cette procédure d'extraction est le suivant :

Nous broyons grossièrement une centaine de milligramme de vitrocéramique. Nous plaçons la poudre obtenue dans un bécher en téflon avec 50 ml d'acide fluorhydrique (à une concentration de 10%). La solution est ensuite agitée pendant 72 h à température ambiante pour pouvoir faire dissoudre la matrice vitreuse constituée l'oxyde.

Nous laissons cette solution se décanter pendant une dizaine d'heures. Ceci permettra d'obtenir une fine poudre blanche déposée au fond du bécher. La poudre récupérée après avoir versé l'acide fluorhydrique est répartie sur quatre tubes en téflon dans lesquels on met de l'eau distillée. Le mélange - poudre plus eau distillée - de chaque tube est disposé dans une centrifugeuse (Jouan, Modèle MR 23i) pour être centrifugé à 13000 tours/min pendant 15 minutes. On répète cette procédure de rinçage avec l'éthanol puis la poudre est séchée par chauffage léger sur une plaque chauffante avec aspiration des gaz dégagés.

On récupère à la fin de ce processus d'attaque avec l'HF puis rinçage et séchage un peu plus de 50% de la charge initiale. La poudre fine est bien sèche et prête à l'emploi sur le MET.

Avant d'être introduit dans le microscope, une petite quantité de poudre est légèrement rebroyée avec un peu d'éthanol puis déposée sur une grille en cuivre recouverte par une couche de carbone amorphe. La grille est ensuite introduite dans l'appareil.

## Références

- [1] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non Cryst. Solids* 256-257 (**1999**) 361
- [2] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sci.* 35 (**2000**) 4849
- [3] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, *J. Non Cryst. Solids* 284 (**2001**) 85
- [4] M. Mortier, *J. Non Cryst. Solids* 318 (**2003**) 56
- [5] M. Mortier, C. Chateau, M. Génotelle, N. Gardant, *J. Non Cryst. Solids* 326-327 (**2003**) 287
- [6] J.Y. Gesland, Thèse de Doctorat, Université du Maine (**1984**)
- [7] M. Mortier, *J. Non Cryst. Solids* 318 (**2003**) 56
- [8] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle, *J. Alloys Comp.* 323-324 (**2001**) 245.
- [9] G. Dantelle, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (**2006**)
- [10] F. Goutaland, M. Mortier, B. Capoen, S. Turrell, M. Bouazaoui, A. Boukenter, Y. Ouerdane, *Opt. Mater.* 28 (**2006**) 1276
- [11] J. Qiu, A. Makishima, *J. Nanosci. Nanotech.* 5(9) (**2005**) 1541
- [12] M. Nogami, A. Ohno, *J. Non Cryst. Solids* 330 (**2003**) 264
- [13] A. Biswas, G.S. Maciel, C.S. Friend, P.N. Prasad, *J. Non Cryst. Solids* 316 (**2003**) 393
- [14] S.J.L. Ribeiro, C.C. Araujo, L.A. Bueno, R.R. Gonçalves, Y. Messaddeq, *J. Non Cryst. Solids* 348 (**2004**) 180
- [15] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, L. Zhou, *J. Solid State Chem.* 179 (**2006**) 532
- [16] I. Gutzow, J. Schmelzer, "The vitreous State", Springer - Berlin (**1995**)
- [17] A. Paul, "Chemistry of Glasses", Chapman and Hall - New York (**1990**)
- [18] A.K. Varshneya, "Fundamentals of Inorganic Glasses", Academic Press - Londres (**1994**)
- [19] [www ccp14.ac.uk](http://www ccp14.ac.uk)
- [20] P.A. Tick, N.F. Borreli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse, *J. Appl. Phys.* 78(11) (**1995**) 6367
- [21] X. Qiao, X. Fan, J. Wang, M. Wang, *J. Non Cryst. Solids* 351(5) (**2005**) 357

## **Chapitre III**

**Spectroscopie des ions de terres rares et techniques expérimentales utilisées**

## A- Spectroscopie des ions de terres rares

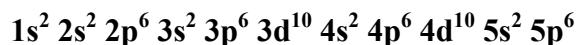
### III-A.1 Niveaux d'énergies des ions de terres rares

#### a. Structure électronique des ions de terres rares

Les ions dopants utilisés dans cette étude appartiennent à la famille des terres rares qui comprend, selon les chimistes, tous les éléments chimiques de la colonne **IIIa** du tableau de Mendeleiv à savoir le Scandium (Sc, Z = 21), l'Yttrium (Y, Z = 39) et tous les lanthanides représentés par le Lanthane (La, Z = 57) qui s'étendent jusqu'au Lutécium (Lu, Z = 71). Par contre, les physiciens se limitent aux seuls lanthanides et certains d'entre eux excluent même le Lanthane [1]. La structure électronique des Lanthanides est celle du Xénon (Xe, Z = 54) suivi des couches  $4f^N$ ,  $5d^1$  et  $6s^2$ .

Lorsqu'on parcourt ces lanthanides, il y a remplissage progressif de la couche 4f et N prend toutes les valeurs de N = 0 (pour le Lanthane) jusqu'à N = 14 (pour le Lutécium). A l'état ionique, les atomes lanthanides perdent les électrons des couches 5d et 6s pour former les ions trivalents  $TR^{3+}$  ayant la structure électronique :  $[Xe] 4f^N$ .

La configuration électronique du Xénon est :



Les électrons optiquement actifs appartiennent à la couche 4f, ils possèdent la particularité d'être écrantées par les couches 5s et 5p présentes dans la structure électronique du Xénon. Un tel comportement a pour conséquence de réduire considérablement l'action des ions environnants lorsque l'ion de terre rare est inséré dans un solide ionique. Cela conduit à avoir des niveaux d'énergie des électrons 4f, de l'ion dopant une matrice donnée, très proches de ceux des ions supposés libres.

#### b. Hamiltonien de l'ion libre

On peut considérer, en première approximation, que les niveaux d'énergie des ions de terres rares dopant une matrice donnée sont indépendants de leurs environnements et par conséquent peuvent être décrits par l'Hamiltonien de l'ion libre. Etant donné que l'électron est une particule chargée possédant un moment cinétique orbital  $\vec{l}_i$  et un moment cinétique de spin  $\vec{s}_i$  qui se déplace dans un champ électrique central, les interactions physiques sont les

interactions coulombiennes et le couplage spin-orbite. Les interactions d'ordre magnétique sont très faibles et peuvent être négligées.

L'Hamiltonien de l'ion libre s'écrit alors :

$$H_{\text{ion libre}} = H_{\text{conf}} + H_{\text{é-é}} + H_{\text{so}} \quad \text{III-1-1}$$

avec :

$$H_{\text{conf}} = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right) \quad \text{III-1-2}$$

L'Hamiltonien de configuration  $H_{\text{conf}}$  prend en compte l'énergie cinétique des électrons

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad \text{et l'énergie potentielle du champ central } V(r_i).$$

$$H_{\text{é-é}} = \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{III-1-3}$$

avec :  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ,  $r_{ij}$  étant la distance entre un électron  $i$  et un électron  $j$   
 $H_{\text{é-é}}$  étant l'Hamiltonien d'interaction entre électrons.

$$H_{\text{so}} = \sum_i \xi_i(r_i) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{III-1-4}$$

$H_{\text{so}}$  étant l'Hamiltonien d'interaction spin-orbite

avec  $\xi_i$ , constante de couplage spin-orbite de chaque électron.

La **figure III.1** illustre ces différentes interactions et l'ordre de grandeur de chacune d'elles. Les niveaux d'énergies de la configuration  $4f^N$  des ions Lanthanides sont dégénérés en  $14!/[(14 - N)!N!]$  micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de ces différentes interactions.

- La répulsion colombienne provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes  $^{2S+1}L$  de l'ion libre qui sont dégénérés chacun  $(2S+1)(2L+1)$  fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .
- Le couplage Spin-Orbite éclate ces termes en les décomposant en multiplets  $^{2S+1}L_J$ . L'ordre de grandeur de l'éclatement est de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour un ion à plusieurs électrons, nous définissons le moment cinétique orbital:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{III.5}$$

et le moment de spin total :

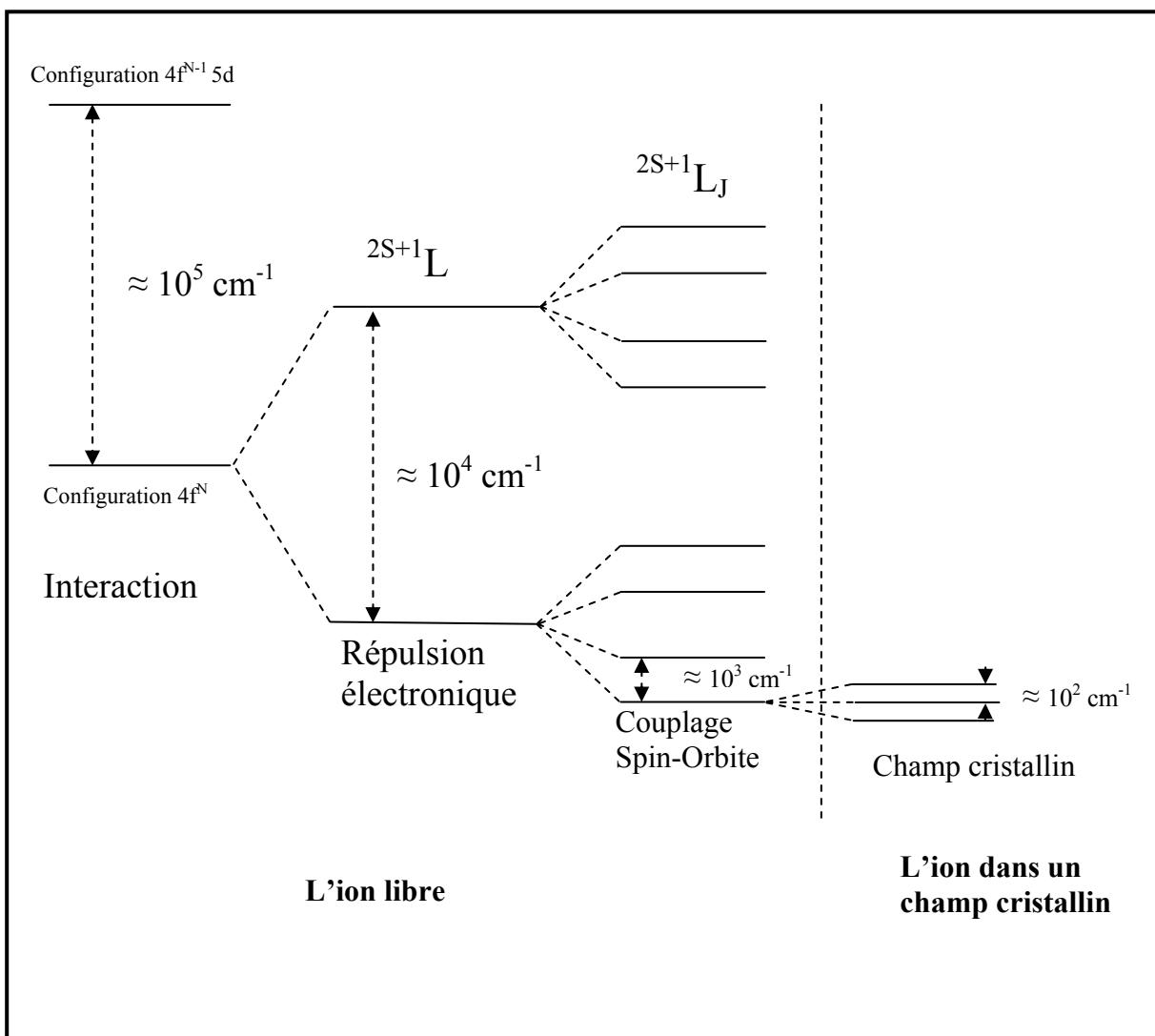
$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

III.6

Où  $\vec{l}_i$  et  $\vec{s}_i$  sont les moments orbital et de spin de l'électron i. Les niveaux d'énergie de l'ion libre sont désignés par la valeur de leur moment orbital L (aux valeurs L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, .... correspondant les états S, P, D, F, G, H, I,...) et par leur multiplicité de spin  $2S+1$ . En couplage L-S, chaque niveau d'énergie (ou terme spectral) est noté  $^{2S+1}L_J$  où J est le nombre quantique lié au moment cinétique total :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

III.7



**Figure III.1** : Diagramme d'énergie et levée de dégénérescence pour l'ion de terre rare

Dieke et Crosswhite [2] ont établi un diagramme des niveaux d'énergie des ions lanthanides incorporés dans le cristal de  $\text{LaCl}_3$  (Figure III.2).

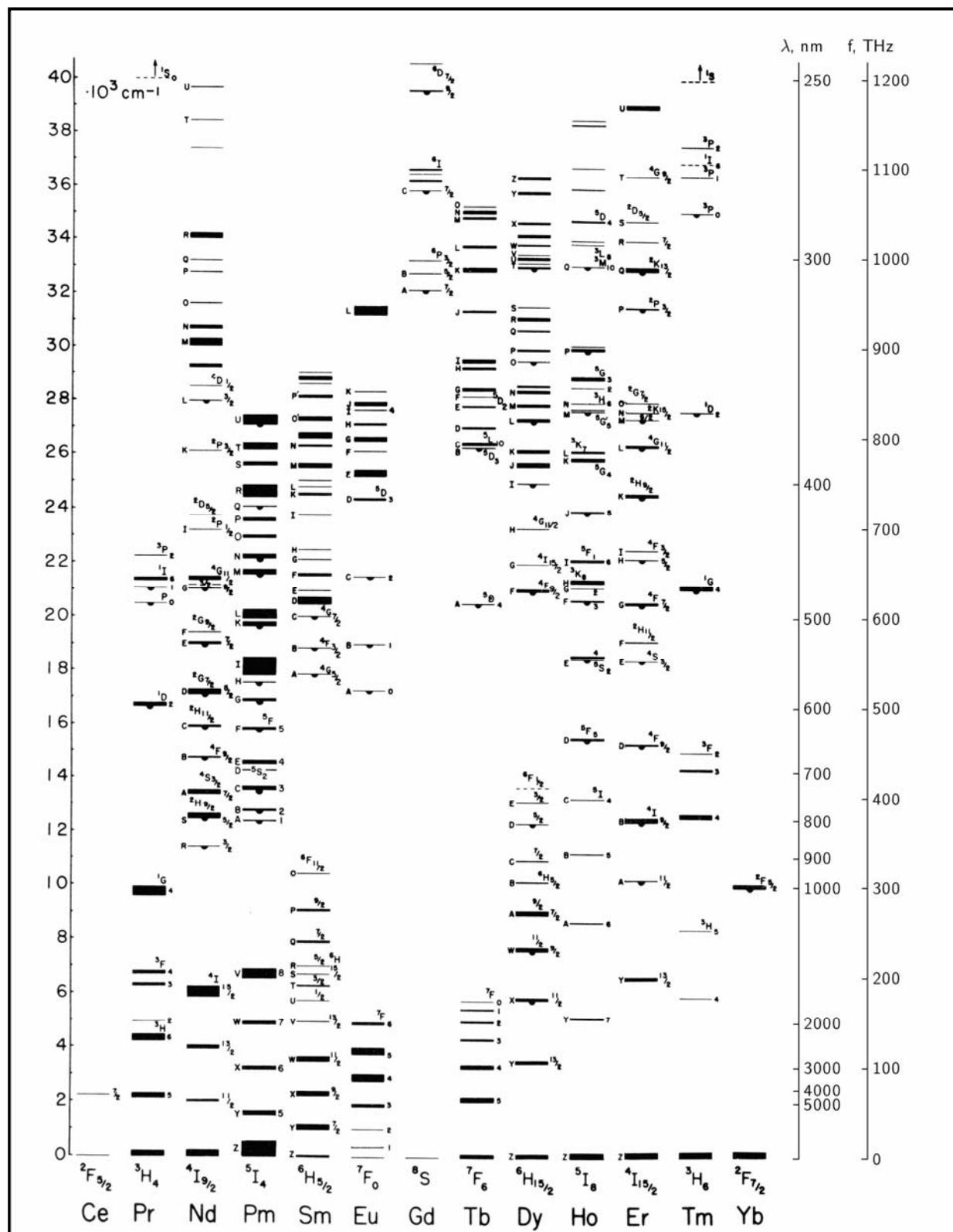


Figure III.2. Diagramme d'énergie des ions de terres rares établi par Dieke

### c. Hamiltonien de l'ion de terre rare inséré dans une matrice cristalline ou amorphe

Lorsque l'ion dopant est introduit dans une matrice cristalline ou vitreuse, il subit, en plus des perturbations de l'ion libre, l'action du champ cristallin considérée comme une perturbation de faible intensité. Son Hamiltonien s'écrit :

$$H_{\text{ion dopant}} = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{CC}} \quad \text{III.8}$$

Où  $H_{\text{CC}}$  est l'Hamiltonien du champ cristallin qui peut être développé par la relation :

$$H_{\text{CC}} = \sum_i (-e) \cdot V_c(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad \text{III.9}$$

$V_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$  étant le potentiel électrostatique créé par l'ensemble des charges ponctuelles environnantes au point occupé par le  $i$ ème électron de l'ion dopant situé à la distance  $r_i$ .

Lorsqu'on représente chaque ion environnant appelé ion ligand et noté  $j$ , par une charge ponctuelle  $Z_j \cdot e$  située à la position  $\vec{R}_j$  dans le réseau cristallin, le potentiel  $V_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$  s'écrit [3] :

$$V_c(r_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_j \frac{Z_j \cdot e}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad \text{III.10}$$

Ce potentiel peut être développé sur la base des harmoniques sphériques  $Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i)$  et s'exprimé en fonction des composantes de l'opérateur tensoriel  $C^{(k)}$  par la relation :

$$\left(C_q^{(k)}\right)_i = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \cdot Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i) \quad \text{III.11}$$

Ce qui permet d'écrire l'Hamiltonien de champ cristallin comme suit :

$$H_{\text{CC}} = \sum_{k,q,i} B_k^q \cdot \left(C_q^{(k)}\right)_i \quad \text{III.12}$$

Les paramètres  $B_k^q$ , appelés paramètres de champ cristallin peuvent s'exprimer en fonction des intégrales radiales  $\langle r^k \rangle$  d'un électron d'une configuration donnée de l'ion dopant.

L'effet du champ cristallin sur l'ion dopant est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre et de faire éclater chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  en sous niveaux Stark permettant ainsi leur levée de dégénérescence. Ceci dépendra de la symétrie ponctuelle du site occupé par la terre rare.

### III.A.2 Phénomènes d'absorption et d'émission des ions de terres rares

#### a. Absorption

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique composé de photons entre en interaction avec un ion de terre rare inséré dans une matrice hôte cristalline ou vitreuse, il y a possibilité que cet ion transite du niveau fondamental à un niveau supérieur dit excité. On dit qu'il y a absorption de photon (**Figure III.3.a**). La mécanique quantique montre que le photon incident ne peut être absorbé que si son énergie  $h\nu$  est résonante avec une transition d'absorption de l'ion, c'est-à-dire que l'écart énergétique  $\Delta E$  entre les deux niveaux est égal à  $h\nu$  ( $\Delta E = h\nu$ ).

Le phénomène d'absorption est régit par la loi de Beer- Lambert :

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

Où -  $I_0(\lambda)$  étant l'intensité lumineuse incidente pour une radiation monochromatique donnée

- $I(\lambda)$  représente l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon d'épaisseur  $L$
- $\alpha(\lambda)$  est le coefficient d'absorption

Sur des appareillages de spectrophotométrie, on mesure plutôt la densité optique DO. Le coefficient  $\alpha$  (qui s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ ) est relié à la densité optique DO par l'expression:

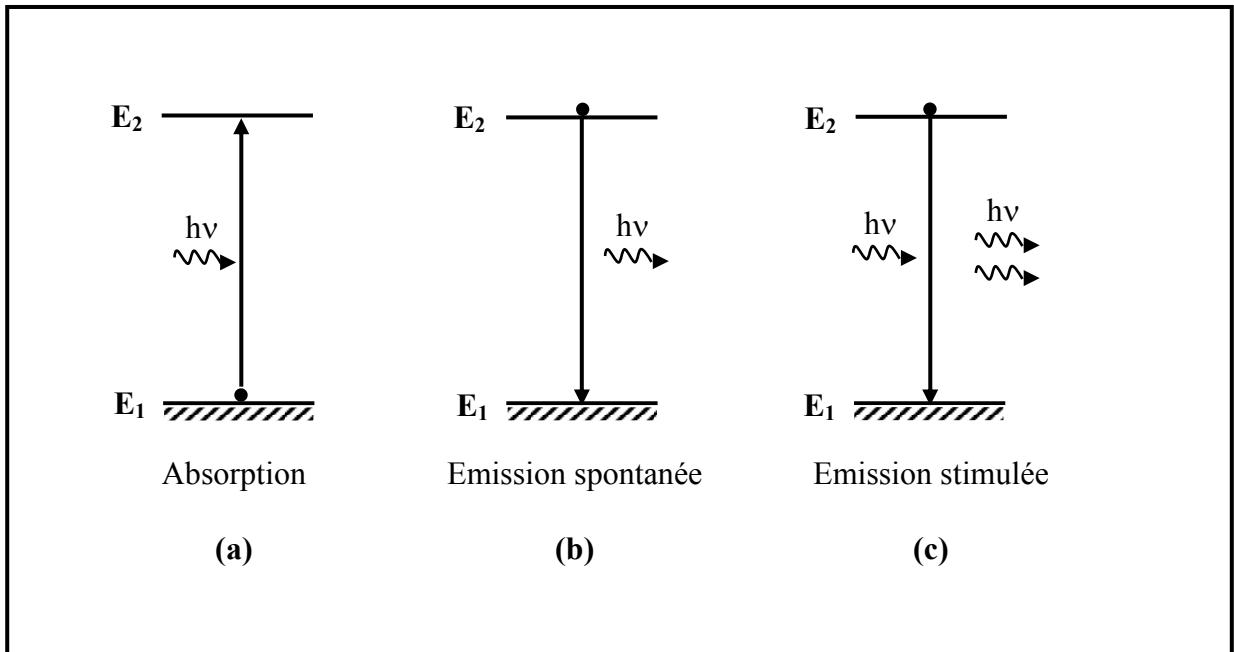
$$DO(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot \frac{L}{Ln10} = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad \text{III.14}$$

Donc, pour chaque longueur d'onde incidente  $\lambda$ , on mesure une densité optique  $DO(\lambda)$ . Le spectre d'absorption est le tracé de la courbe  $DO(\lambda) = f(\lambda)$ . Cette grandeur (sans dimension) dépend de l'épaisseur de l'échantillon.

On peut aussi calibrer le tracé du spectre en section efficace d'absorption  $\sigma_{abs}$ , indépendante de l'épaisseur de l'échantillon et de sa teneur de ion de terre rare par le biais de la formule suivante :

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{Ln10}{N \cdot L} \cdot DO(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad \text{III.15}$$

Où  $N$  est la concentration en ions de terre rare.



**Figure III.3 :** Transitions radiatives entre deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$

### b. Emission

Suite à une absorption, l'ion de terre rare est porté dans un état excité. La désexcitation de cet ion s'opère de deux manières :

- Soit il transite spontanément du niveau 2 au niveau 1 après y être resté pendant une durée finie et il y a émission d'un photon  $h\nu = \Delta E$ . On parle alors d'émission spartanée (**Figure III.3.b**).

- Soit il se désexcite suite à l'impact d'un photon d'énergie  $h\nu = \Delta E$ . Dans ce cas, on parle d'émission induite ou stimulée (**Figure III.3.c**). Le photon émis a les mêmes caractéristiques que le photon incident (fréquence, phase, direction et polarisation). Au total, il y a deux photons identiques. L'émission induite se réalise généralement dans des dispositions particulières telle que l'émission dans une cavité laser.

Dans un montage de fluorescence, nous enregistrons plutôt l'émission spontanée d'atomes. La matrice incluant les ions de terres rares est excitée par une radiation monochromatique. Des transitions spontanées se produisent alors du niveau d'énergie le plus haut vers chacun des niveaux d'énergie inférieure, il peut y avoir émission de plusieurs radiations en même temps. On enregistre l'intensité émise en fonction de la longueur d'onde  $I(\lambda)$ . Cette intensité n'est qu'une grandeur relative puisqu'elle dépend de l'intensité de pompe. L'émission est généralement calibrée en section efficace d'émission en utilisant deux techniques largement décrites dans la littérature [4].

- La méthode de Füchtbauer-Ladenburg
- La méthode de réciprocité proposée par McCumber

### **III.A.3 Transitions radiatives et non-radiatives**

#### **a. Transitions radiatives**

Etant donné que l'interaction entre les électrons de la couche 4f et le champ cristallin est réduite, les effets de couplage électron-phonon sont assez faibles, ce qui permet d'avoir des transitions optiques (en absorption et émission) caractérisées par des raies fines.

Les transitions radiatives entre les niveaux d'énergie  $^{2S+1}L_J$  de la même couche  $4f^N$  ne sont pas toutes permises, elles dépendent des règles de sélection. Ces règles sont imposées par la symétrie dans laquelle se trouve l'ion de terre rare.

Ces transitions se décomposent en deux principales catégories :

Les transitions dipolaires électriques et les transitions dipolaires magnétiques.

Dans l'ion libre, les transitions dipolaires électriques entre niveaux 4f sont interdites par la règle de parité et les transitions radiatives les plus intenses sont de type dipolaire magnétique.

Lorsque l'ion de terre rare est inséré dans une matrice et subit l'action du champ cristallin d'une structure non-centro-symétrique, il y a mélange des états de la configuration  $4f^N$  et ceux de la configuration  $4f^{N-1} 5d$ , de parité opposée. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et on parle de transition dipolaires électriques forcées et les règles de sélection sont définies comme suit :

$$\Delta l = \pm 1 ; \Delta s = 0 ; \Delta L \leq 6 ; |\Delta J| \leq 6$$

Si l'ion dans un état de départ  $J = 0$  ; alors  $\Delta J = 2, 4, 6$ . La transition  $J = 0 \leftrightarrow J = 0$  est par contre interdite.

Il y a lieu de noter que la transition  $^7F_0 \leftrightarrow ^5D_0$  des ions  $Eu^{3+}$  est interdite par les règles de sélection, est cependant faiblement visible sur les spectres à cause du mélange d'états.

Les transitions dipolaires magnétiques ne vérifient les mêmes règles de sélection :

$$\Delta l = 0 ; \Delta s = 0 ; \Delta L = 0, \pm 1 ; \Delta J = 0, \pm 1$$

### b. Transitions non radiatives

Il y a des mécanismes qui peuvent influencer les performances d'un système laser du moment qu'ils agissent sur la dynamique des populations des états excités. Parmi ces mécanismes, les relaxations non radiatives par l'intermédiaire des vibrations de la matrice hôte sont les plus couramment présentes. C'est le cas d'un ion lanthanide se trouvant dans un état excité qui au lieu de se désexciter de manière radiative en émettant un photon peut se relaxer en transférant toute son énergie au réseau. Celui-ci dissipe son énergie par émission de phonons d'énergie  $\hbar\omega$ , c'est le phénomène de relaxation multiphonons.

On peut calculer la probabilité  $W_{NR}$  concernant cette transition non radiative par la "loi du gap" :

$$W_{NR} = Ce^{-\alpha \frac{\Delta E}{\hbar\omega}} \quad \text{III.16}$$

Où C et  $\alpha$  sont deux constantes caractéristiques de la matrice hôte,  $\Delta E$  étant l'énergie entre les deux niveaux de la transition.

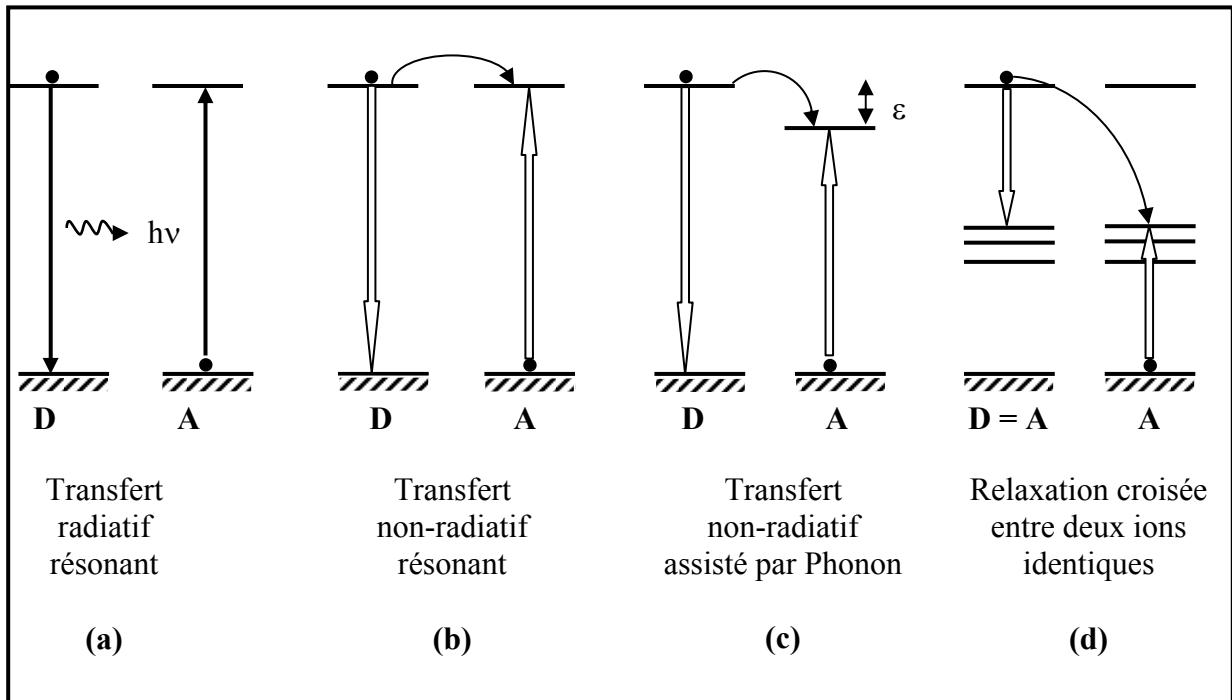
Il est bien clair que les matrices ayant des énergies de phonons très basses offrent la possibilité d'avoir moins de transitions non radiatives.

Dans le cas des cristallites de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, l'énergie maximale de phonons est de 336 cm<sup>-1</sup>, valeur beaucoup plus faible que celles de matrices verres oxydes telles que les silicates ou les borates où ces énergies sont de l'ordre de 1000 et 1400 cm<sup>-1</sup> respectivement [5, 6].

#### III.A.4 Mécanismes de transfert d'énergie entre ions

Lorsque la concentration en ions dopants dépasse quelques dixièmes de pour-cent molaire, la distance moyenne entre deux ions optiquement actifs devient suffisamment petite pour qu'apparaissent des transferts d'énergie entre des ions identiques ou bien entre des ions différents dans le cas d'un codopage. La compréhension de tels phénomènes est capitale pour expliquer les différents processus optiques intervenants dans les ions de terres rares dopants des matrices solides. L'ion porté dans un état excité et qui cède son énergie est appelé ion donneur D (ou sensibilisateur) et l'ion recevant cette énergie est appelé ion accepteur A (ou activateur).

On peut schématiser les processus de transfert d'énergie entre deux ions comme indiqué sur la **figure III.4**



**Figure III.4 :** Processus de transfert d'énergie entre deux ions  
(D : Donneur ; A : Accepteur)

On peut distinguer trois situations de transferts d'énergie : Les transferts radiatifs (**Figure III.4.a**), les transferts non radiatifs (**Figure III.4.b, c, d**) et les transferts d'énergie assistés par des phonons (**Figure III.4.c**).

Expérimentalement, deux critères permettent de distinguer les transferts radiatifs des transferts non-radiatifs. Dans le cas du transfert radiatif, le spectre d'émission de l'ion donneur D est modifié par la présence de l'ion accepteur A à cause de la réabsorption des photons émis. De plus, la durée de vie de fluorescence du donneur est indépendante de la concentration des ions accepteurs.

Ces transferts d'énergie se manifestent par plusieurs types de processus. Nous énumérons ci-après les principaux d'entre eux.

#### a. Processus d'up-conversion

Dans ce cas, le photon émis possède automatiquement une longueur d'onde plus courte que celle des photons ayant servi à peupler le niveau émetteur.

On distingue deux cas de processus à up-conversion :

- L'absorption séquentielle de deux photons (**Figure III.5.a**)

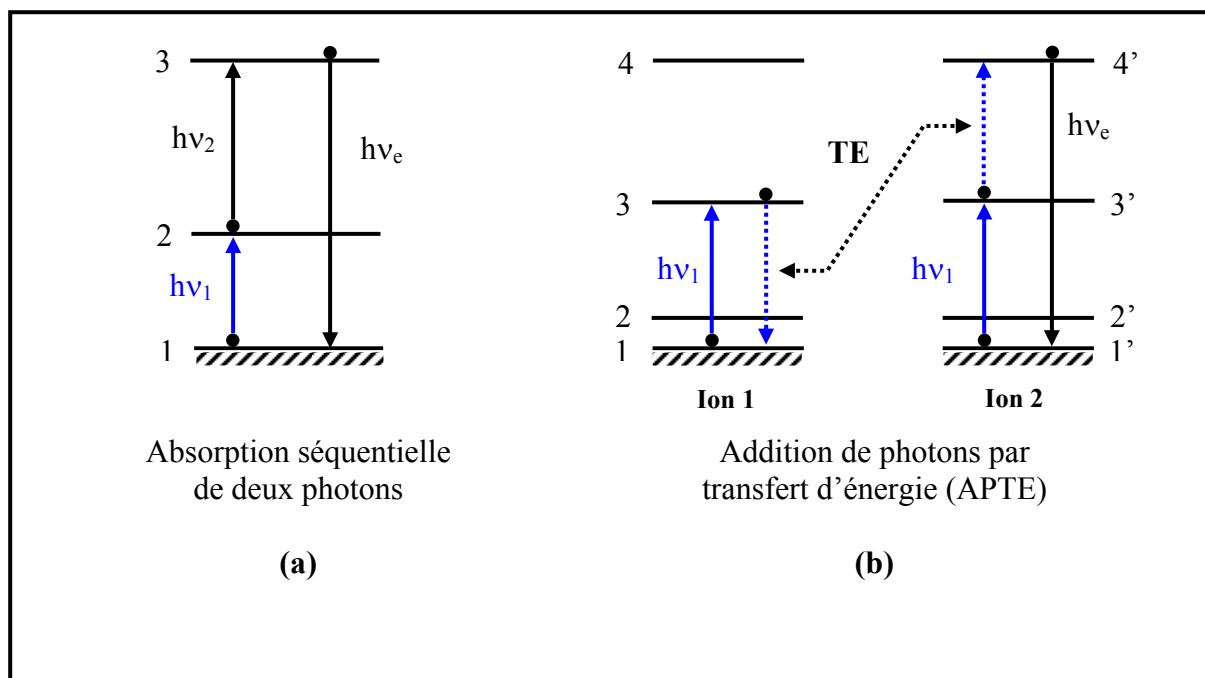
- L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) schématisée sur la **figure III.5.b**.

Dans le premier processus, un premier photon d'énergie  $h\nu_1$  permet de peupler un niveau dit « réservoir » (niveau 2 sur la **Figure III.5.a**) puis un deuxième photon d'énergie  $h\nu_2$  permet de peupler le niveau supérieur (niveau 3) par absorption dans l'état excité (AEE). L'émission aura lieu à partir de ce niveau vers le fondamental avec une énergie  $h\nu_e$  supérieur à  $h\nu_1$  et  $h\nu_2$ .

Dans le deuxième processus d'up-conversion, découvert par Auzel [7], l'addition de photons par transfert d'énergie aura lieu lorsque les deux ions sont assez voisins.

Ce processus s'opère en deux étapes comme nous l'avons schématisé sur la **figure III.5.b**.

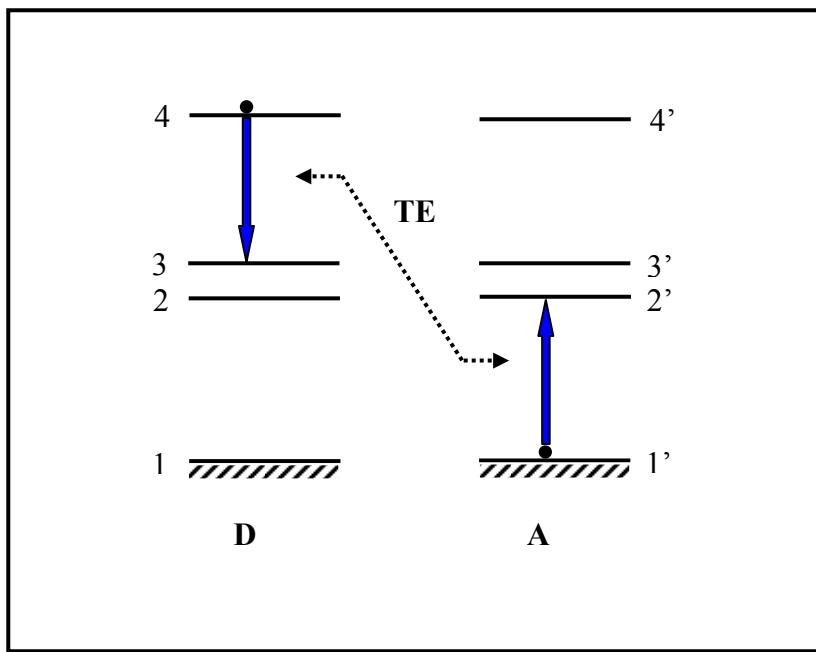
Dans la première étape, chacun des deux ions voisins transite du niveau fondamental vers un état excité intermédiaire après absorption d'un photon d'énergie  $h\nu_1$ . Dans la deuxième étape, le premier ion se désexcite au profit du deuxième (communément appelé transfert d'énergie par relaxation croisée), c'est-à-dire que le premier ion va se retrouver dans son état fondamental alors que le deuxième est réexcité à un niveau supérieur. Dans ce cas aussi, le photon d'émission a une énergie  $h\nu_e$  supérieure au photon de pompe  $h\nu_1$ . C'est le phénomène responsable de l'émission verte de l'Erbium sensibilisée par l'Ytterbium dans une grande variété de matrices cristallines ou vitreuses.



**Figure III.5 :** Transfert d'énergie par up-conversion

### b. Processus de relaxation croisée

Ce processus est un processus non-radiatif. Il met en jeu deux ions. Le premier, se trouvant dans un état excité, perd une partie de son énergie et la transfère au second ion sans qu'il y est émission de photon (**Figure III.6**).



**Figure III.6 :** Transfert d'énergie par relaxation croisée

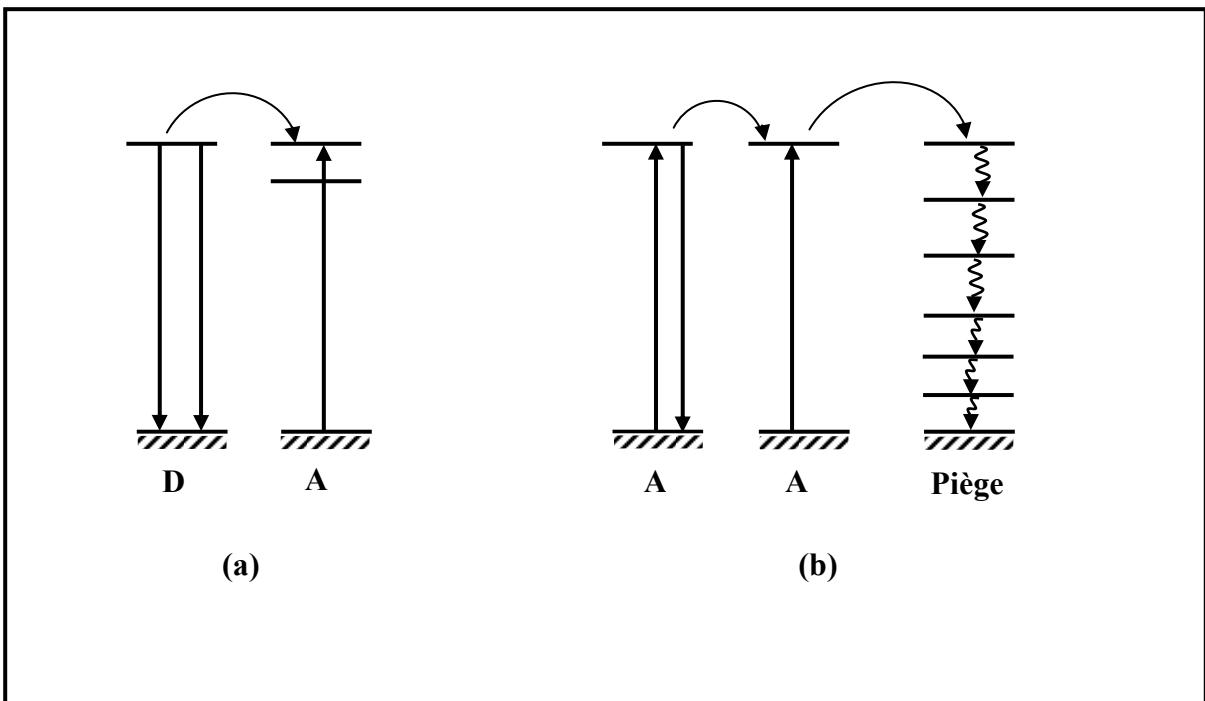
### c. Processus de migration d'énergie

Deux situations peuvent se présenter dans le cas de ce processus qui fait intervenir deux ions :

Dans la première, un ion activateur A est porté dans un état excité via la désexcitation d'un ion donneur D (ou sensibilisateur) (**Figure III.7.a**). Dans la deuxième situation, il y a migration d'énergie entre les mêmes ions A lorsque la concentration de ces ions est grande, les distances entre eux sont alors très courtes. L'énergie peut, en migrant, rencontrer des pièges : il y a extinction de la fluorescence par piégeage non radiatif (**Figure III.7.b**).

Les transferts d'énergie non radiatifs sont d'autant plus efficaces que la distance R entre les ions qui interagissent est faible. Pour un mécanisme dipôle-dipôle, le plus fréquent, la

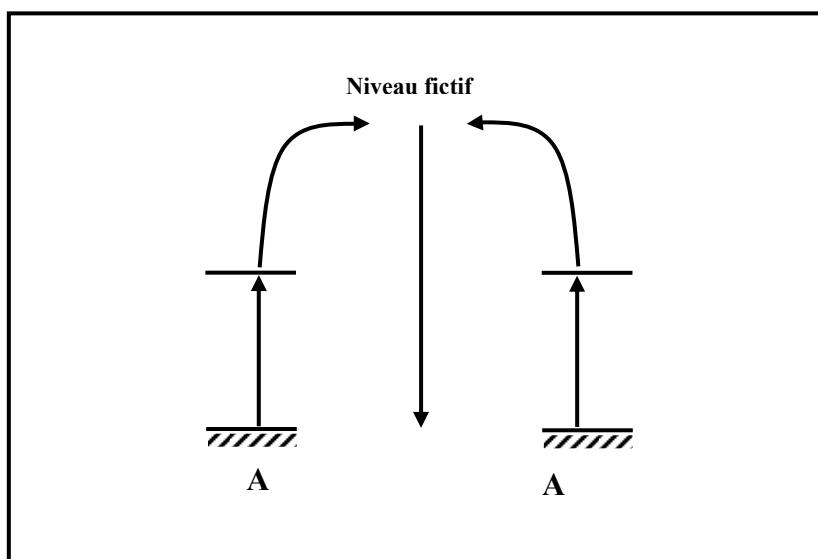
probabilité de transfert est proportionnelle à  $\frac{1}{R^6}$ .



**Figure III.7 :** Transfert d'énergie par migration d'énergie

#### d. Processus par effet coopératif

Dans ce processus, deux ions excités dans un niveau d'énergie  $h\nu$  se désexcitent en même temps pour donner une émission d'un seul photon d'énergie double  $2h\nu$  à partir d'un niveau fictif vers l'état fondamental. Généralement, on observe un tel processus dans le cas de matériaux dopés par des ions  $\text{Yb}^{3+}$  connus pour avoir un seul niveau excité (**Figure III.8**).

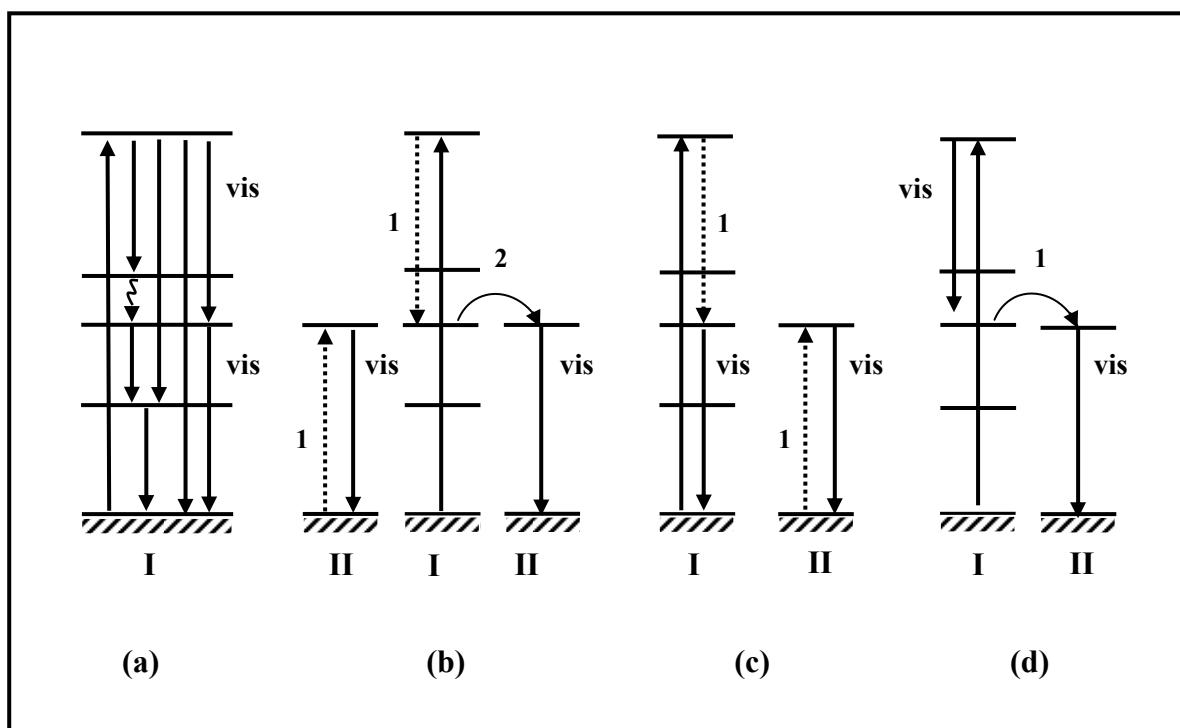


**Figure III.8 :** Transfert d'énergie par effet coopératif

### e. Processus de transfert d'énergie par down-conversion ou quantum cutting

Dans ce processus, un photon d'une grande énergie (généralement dans l'UV) est « coupé » en deux photons visibles identiques ou différents. Le cas le plus simple de ce processus fait intervenir un couple d'ions différents.

Le premier ion pouvant être excité avec une radiation UV (cas des ions  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ ) se désexcite sur deux autres ions qui émettent deux photons (cas des ions  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ). Ce processus a fait l'objet de plusieurs travaux initiés par Wegh [8-10] (**Figure III.9**).



**Figure III.9 :** Différents processus de transfert d'énergie par down conversion entre deux types d'ions de terres rares (I et II)

### III.A.5 Principales propriétés spectroscopiques des ions $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$

#### a. Cas des ions $\text{Er}^{3+}$

La configuration électronique de l'ion Erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) auquel nous nous sommes intéressés dans le présent travail est :  $[\text{Xe}] 4f11$ . Dans cette configuration, il possède 12 doublets ( $^2\text{P}$ ,  $^2\text{D}(1)$ ,  $^2\text{D}(2)$ ,  $^2\text{F}(1)$ ,  $^2\text{F}(2)$ ,  $^2\text{G}(1)$ ,  $^2\text{G}(2)$ ,  $^2\text{H}(1)$ ,  $^2\text{H}(2)$ ,  $^2\text{I}$ ,  $^2\text{K}$  et  $^2\text{L}$ ) et 5 quartets ( $^4\text{S}$ ,  $^4\text{D}$ ,  $^4\text{F}$ ,  $^4\text{G}$ , et  $^4\text{I}$ ) qui donnent naissance à 41 niveaux de structure fine [11, 12]. Son niveau

fondamental est  $^4I_{15/2}$  ( $S = 3/2$ ,  $L = 6$ ,  $J = 15/2$ ) et ses différents multiplets s'étendent de l'infrarouge jusqu'à l'UV (**Figure III.10**).

L'émission du premier niveau excité  $^4I_{13/2}$ , ayant une longueur d'onde autour de 1.5  $\mu\text{m}$ , est très visée pour des applications en télécommunications et dans les lasers à sécurité oculaire étant donné que cette longueur d'onde a un triple avantage d'être non absorbée par l'atmosphère, avoir le minimum d'atténuation dans les transmissions par fibres optiques en plus d'être une radiation à sécurité oculaire. C'est un ion très riche en transitions  $4f^n-4f^n$  qui lui permettent de correspondre à plusieurs types de transferts d'énergie.

Beaucoup de systèmes lasers à base d'Erbium sont actuellement commercialisés [13 - 16].

### b. Cas des ions $\text{Eu}^{3+}$

L'ion Europium trivalent possède la configuration électronique :  $[\text{Xe}] 4f^6$ . Il a donc 6 électrons dans la couche active  $4f$ . C'est un ion particulier parmi les ions de terres rares par le fait qu'il possède un niveau fondamental à  $J = 0$  ( $^7F_0$ ) qui reste non dégénéré par action d'un champ cristallin. Son diagramme d'énergie est simple. Il comporte un grand nombre de niveaux associés à plusieurs termes  $^{2S+1}L$  ( $^7F$ ,  $^5D$ ,  $^5G$ ,  $^5L$ ,  $^5H$ ,  $^3P$ ,  $^5F$ , ...) (**Figure III.10**).

Il possède un niveau excité à  $J = 0$  ( $^5D$ ) pour lequel la transition avec le niveau fondamental ( $^5D_0 \leftrightarrow ^7F_0$ ) donne une seule raie par type d'ions  $\text{Eu}^{3+}$ .

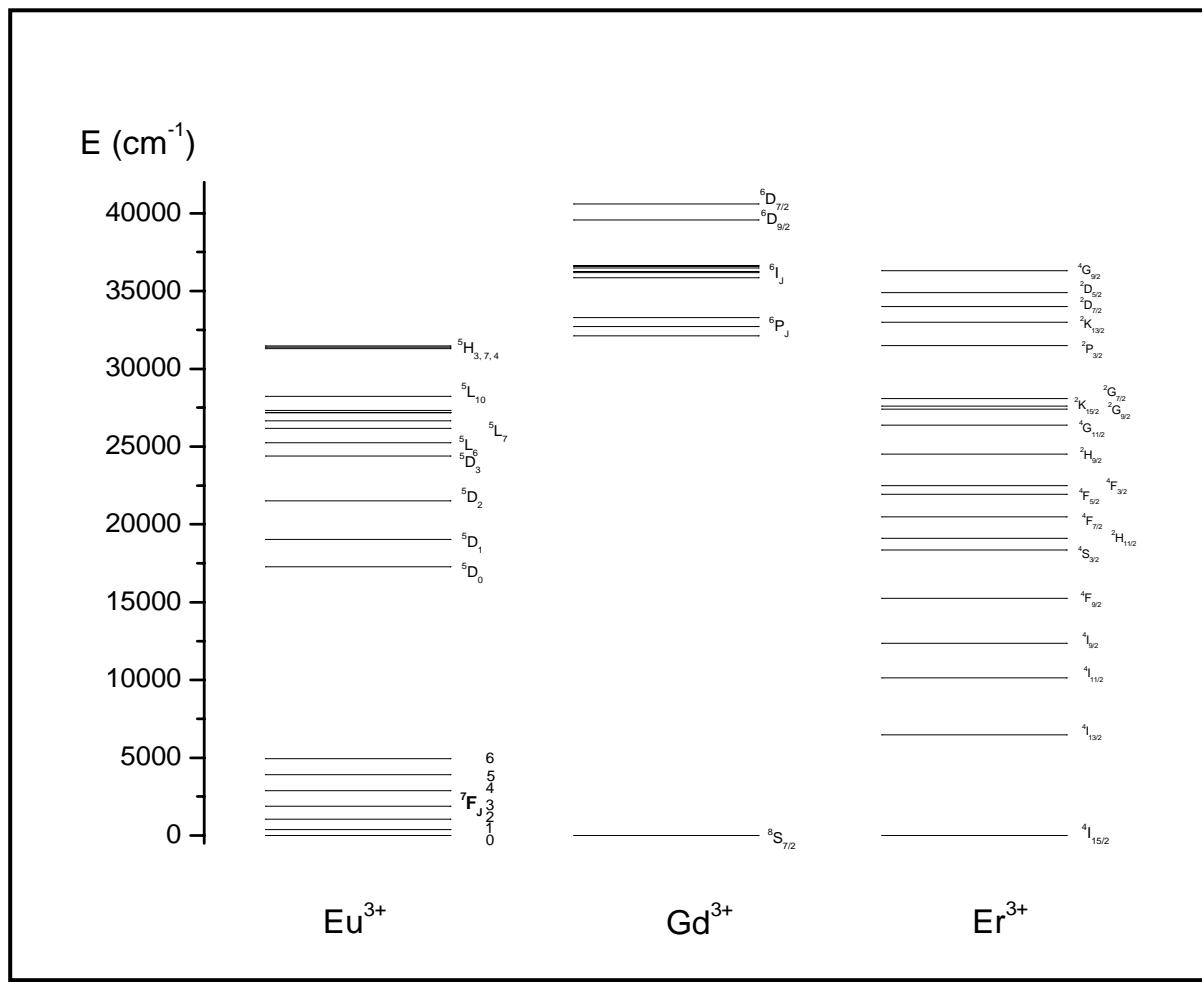
L'europtium donne lieu à des spectres d'absorption et d'émission qui appartiennent principalement au domaine visible. C'est l'ion luminescent le plus attirant pour des émissions dans le rouge à cause de la transition intense  $^5D_0 \leftrightarrow ^7F_2$ .

La transition  $^5D_0 \leftrightarrow ^7F_0$  est très faible. Elle apparaît sur le spectre à cause du mélange d'états (J-mixing). Elle se situe autour de 580 nm. Du moment qu'elle est présente en une seule raie, le nombre de raies observées dans le domaine spectral autour de 580 nm permet de déterminer le nombre de sites occupés par l'ion Europtium. De plus, si on arrive à isoler les raies correspondant aux différentes transitions  $^5D_0 \leftrightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-6$ ) propres à un même site, le dénombrement de ces raies permettra de déterminer la symétrie locale du site cristallographique dans lequel se trouve l'ion Europtium. C'est pourquoi cet ion largement utilisé comme sonde structurale locale.

La transition  $^5D_0 \leftrightarrow ^7F_1$  est autorisée par un processus dipolaire magnétique. C'est la seule transition dipolaire magnétique en accord avec les règles de sélection. Elle est insensible au changement de l'environnement de l'Europtium. Toutes les autres transitions sont de type dipolaire électrique. Les deux transitions  $^5D_0 \leftrightarrow ^7F_2$  et  $^5D_0 \leftrightarrow ^7F_4$  sont intenses alors que la

transition  $^5D_0 \leftrightarrow ^7F_3$  est faible en accord avec les règles de sélection de Judd-Ofelt pour les transitions dipolaires électriques.

Le principal niveau émetteur  $^5D_0$  est un niveau métastable ayant une durée de vie autour de 1-2 ms. La durée de vie du niveau  $^5D_1$  est de quelques dizaines de microsecondes. Le niveau  $^5D_1$  se désexcite d'une manière non-radiative sur le niveau  $^5D_0$  alors que ce dernier a une relaxation non-radiative très faible à cause du gap très large avec le plus haut sous-niveau du multiplet  $^7F_6$  ( $\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure III.10 :** Diagrammes d'énergie des ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$

### c. Cas des ions $\text{Gd}^{3+}$

Le gadolinium occupe une position médiane dans la série des Lanthanides. C'est une position de symétrie qui lui confère des propriétés particulières. À l'état ionique, l'ion gadolinium trivalent possède la structure électronique : [Xe] 4f<sup>7</sup> avec sept électrons sur la couche optiquement active 4f. Son multiplet fondamental est  $^8S_{7/2}$  ( $L = 0$ ,  $S = 7/2$ ,  $J = 7/2$ ).

Le diagramme de Dieke montre qu'il n'a pas de niveaux d'énergie dont les transitions avec le niveau fondamental se situent dans le visible ou l'infrarouge. Son premier niveau excité ( $^6P_{7/2}$ ) est situé à plus de 32 000 cm<sup>-1</sup> (**Figure III.10**). Les transitions donnant lieu à l'absorption ou à l'émission sont donc dans le domaine spectral proche UV. Une émission intense observée vers 315 nm, correspond à la transition  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ . Des transitions entre états excités permettent d'avoir des émissions dans le visible à partir du niveau  $^6G_{7/2}$  vers les niveaux  $^6P_J$  [8]. L'ion Gd joue un rôle important en tant qu'ion sensibilisateur dans des phénomènes de transfert d'énergie donnant lieu à des émissions multi-photons [8 - 10, 17 - 20].

## B- Techniques expérimentales utilisées en spectroscopie optique

### III.B.1 Absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante et à 10 K à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR CARY 5E (Varian) à double faisceau travaillant dans la gamme spectrale 185-3200 nm (**Figure III.11**).

Les spectres enregistrés ont une résolution maximale de 0.1nm dans le domaine UV-Visible et 0.4 nm dans l'infrarouge. Les échantillons sont préalablement polis et présentés sous forme de lames à faces parallèles. Un cryostat CTI-Cryogenics à circulation d'hélium, adapté pour être introduit dans le compartiment échantillon du spectrophotomètre, permet de réaliser des spectres à des températures entre 10 K et l'ambiante.



**Figure III.11 :** Photo du spectrophotomètre CARY 5E (Varian)

### III.B.2 Fluorescence

Nous avons principalement utilisé un spectromètre de fluorescence CARY ECLIPSE entièrement piloté et alimenté par son PC externe (**Figure III.12**). Il permet d'enregistrer des spectres d'émission, d'excitation et de déclin de la fluorescence dans la gamme spectrale 200 à 900 nm. Il dispose d'une bande passante variable en émission et excitation. Sa source d'excitation est une lampe au Xénon à champ pulsé. Il utilise deux monochromateurs : Le premier permet de filtrer la longueur d'onde d'excitation et le deuxième analyse le spectre émis.



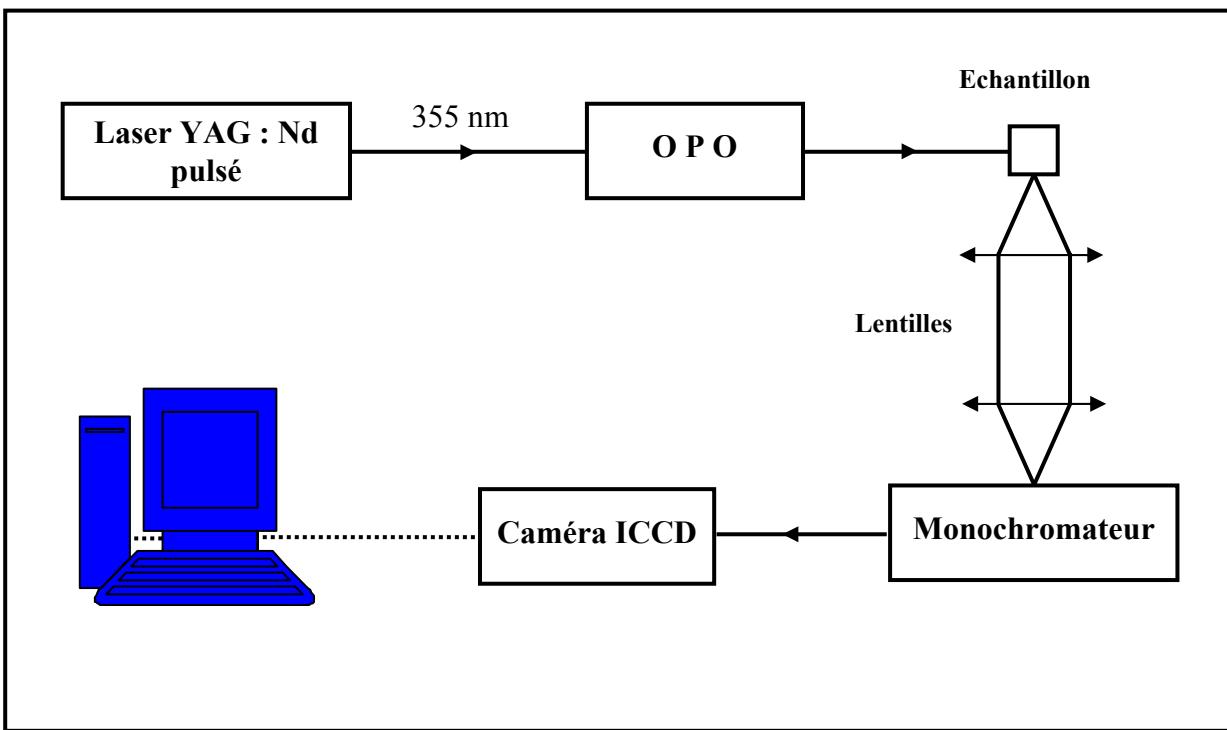
**Figure III.12 :** Photo du spectromètre de fluorescence CARY ECLIPSE

La détection se fait au moyen d'un photomultiplicateur haute performance. Ce spectromètre a une précision en longueur d'onde dans le visible de 0.5 nm à 542 nm.

La position du porte échantillon est ajustable en X, Y, Z. L'appareil dispose d'un logiciel propre permettant de visualiser le spectre enregistré avec le PC de pilotage. Les fichiers enregistrés sont aussi transformés en extension Excel puis traités par le tableur scientifique Origin.

Nous avons aussi enregistré nos spectres d'émission des échantillons dopés Eu<sup>3+</sup> sur un montage d'excitation utilisant un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO), fonctionnant avec un cristal non linéaire de type βBBO<sub>4</sub> (BBO), excité par un laser YAG : Nd<sup>3+</sup> triplé en

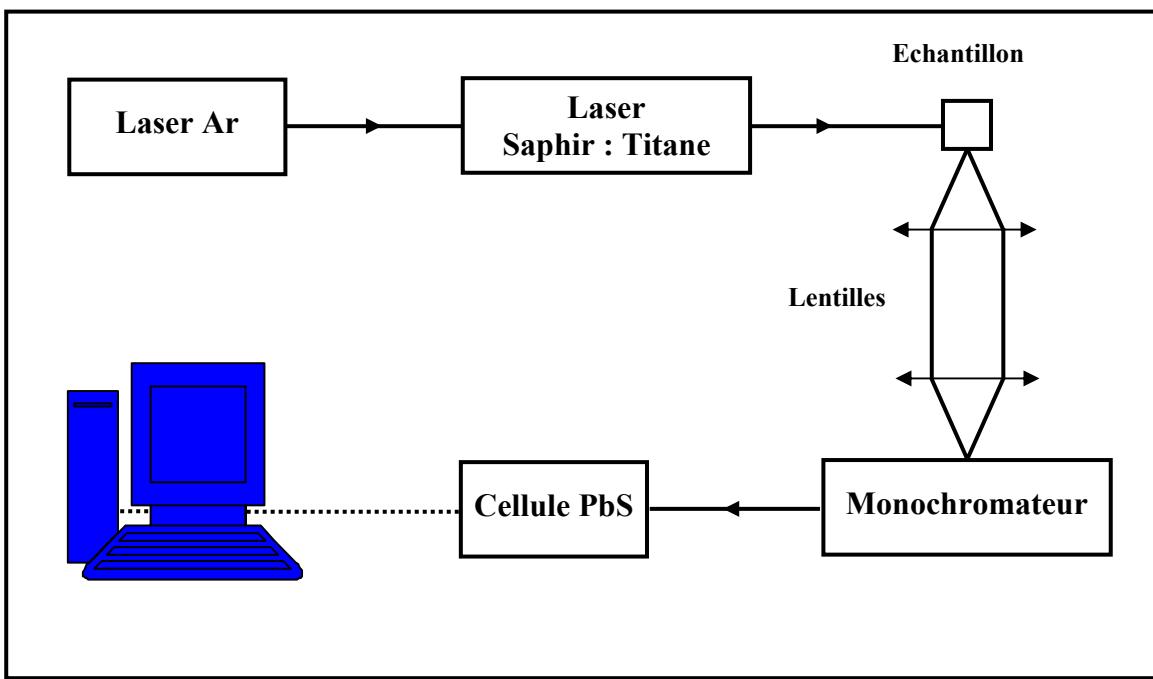
fréquence délivrant la raie à 355 nm (**Figure III.13**). Le montage permet une excitation accordable dans le domaine 420 – 2500 nm. La fluorescence est focalisée sur la fente d’entrée d’un monochromateur de type Jobin Yvon HR 250 équipé d’un réseau de diffraction à 300 traits/mm blasé à 750 nm. La fluorescence est analysée par une caméra ICCD (Roper Instrument) et collectée, pour le cas spécifique des ions  $\text{Eu}^{3+}$ , entre  $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 800 \text{ nm}$ . On impose un délai entre l’impulsion du laser d’excitation et l’enregistrement de la fluorescence. Ce délai est incrémenté d’un spectre à l’autre. Cela permet d’enregistrer une série de spectres de fluorescence résolus dans le temps.



**Figure II.13 :** Dispositif expérimental d’acquisition des spectres de fluorescence par excitation avec un OPO

Lors de l’étude des spectres d’émission des échantillons dopés par des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ , nous avons aussi utilisé l’excitation par un laser saphir-titane continu (Cohérent 890) accordable dans le domaine spectral 700 – 1050 nm, lui-même pompé par un laser à argon ionisé (Cohérent Innova) fonctionnant en mode multiraias (**Figure III.14**).

La fluorescence est analysée par le biais d’un monochromateur ARG (Spectra Pro 750) équipé d’un réseau à 600 traits/mm blasé à 1500nm. La fluorescence est détectée par une cellule PbS refroidie à l’azote liquide sensible dans le domaine 800 – 3000 nm. Le signal électrique acquis est amplifié par un amplificateur à détection synchrone.



**Figure II.14 :** Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence par excitation avec un laser Saphir : Titane

## Références

- [1] B.G. Wybourne, "Spectroscopic properties of rare earths", Interscience, New York **(1995)**
- [2] M. Laroche, Thèse de Doctorat, université de Caen, **(2001)**
- [3] B. Henderson, G.F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Clarendon Press Oxford **(1989)**
- [4] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke, IEEE J. Quantum Electron. 28 **(1992)** 2619
- [5] J. Lucas, C.A. Angell, Mater. Res. Bull. 19 **(1984)** 945
- [6] Y.V. Orloskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, I.N. Vorobiev, A.G. Papashvili, F. Pelle, V.V. Osiko, J. Lumin. 94-95 **(2001)** 791
- [7] F. Auzel, C.R. Acad. Scie. (Paris) 262 **(1966)** 1016
- [8] R.T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R.J. Lamminmäki, J. Hölsä, Phys. Rev. B 56 (1997) 13841
- [9] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, J. Lumin. 82 **(1999)** 93
- [10] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, Science. 283 **(1999)** 663
- [11] M. J. Weber, Phys-Rev. 157 **(1967)** 262
- [12] B.G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earth, Interscience, New York **(1965)**
- [13] L. Fornasiero, K. Petermann, E. Heumann, G. Huber, Opt. Mater. 10 **(1998)** 9
- [14] E. Snitzer, R. Woodcock, App. Phys. Letters. 6 **(1965)** 45
- [15] P. Thony, E. Molva, Sol. Stat. Las. 1 **(1996)** 296
- [16] T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann, G. Huber, Optics Comm. 118 **(1995)** 557
- [17] R.T. Wegh, H. Donker, E.V.D. Van Loef, K.D. Oskam, A. Meijerink, J. Lumin. 87-89 **(2000)** 1017
- [18] P. Vergeer, E. Van den Pol, A. Meijerink, J. Lumin. 121 **(2006)** 456
- [19] M. Karbowiak, A. Mech, W. Ryba-Romanowski, J. Lumin. 114 **(2005)** 65
- [20] R. Hua, J. Niu, B. Chen, M. Li, T. Yu, W. Li, Nanotechnology. 17 **(2006)** 1642

## **Chapitre IV**

**Caractérisation thermique et structurale des verres et vitrocéramiques du système  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  monodopé  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  et codopé  $\text{Eu}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$**

## IV.1 Echantillons codopés Er<sup>3+</sup>- Na<sup>+</sup>

### IV.1.1 Introduction

Les vitrocéramiques à base de germanates faisant l'objet de notre actuel travail et dopées par des ions Er<sup>3+</sup> ont été étudiées dans le cadre de la thèse de G. Dantelle [1] en vue de générer une émission laser dans le domaine de sécurité oculaire correspondant à la transition infrarouge  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

Les ions Er<sup>3+</sup> trivalents s'insèrent dans la matrice cristallisée  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dans des sites de Pb<sup>2+</sup> divalents. Nous voulons réétudier la même matrice en rajoutant le fluorure de sodium (NaF) pour permettre une compensation de charge suite à la substitution des ions Er<sup>3+</sup> par des ions Pb<sup>2+</sup> conformément à la réaction  $2\text{Pb}^{2+} = \text{Er}^{3+} + \text{Na}^+$  et voir l'effet de cette compensation sur les propriétés optiques de la vitrocéramique élaborée.

### IV .1.2 Synthèse de verres codopées Er<sup>3+</sup>- Na<sup>+</sup>

Nous avons synthétisé les phases amorphes par fusion des poudres d'oxydes et de fluorures selon la formule molaire suivante :



Les concentrations en NaF varient de 0.1 à 2% pour cette composition de la matrice.

Nous avons réalisé aussi un codopage Er<sup>3+</sup> - Na<sup>+</sup> aux concentrations 0.4%Er<sup>3+</sup> - 0.4%Na<sup>+</sup> et de 0.8%Er<sup>3+</sup> - 0.4%Na<sup>+</sup>.

Le protocole de synthèse des différents verres a été exposé en détail au chapitre II.1.

Nous avons rassemblé l'ensemble des compositions élaborées dans le **tableau IV.1.1**. Il est à remarquer que les phases dopées à 2% Er<sup>3+</sup> sont transparentes jusqu'à une concentration de 0.6% NaF. Au-delà de la concentration de 1%, elles deviennent opaques, signe d'une dévitrification partielle.

N°	Matrice	Concentration des dopants	Référence échantillon	T° des plaques de cuivre	Qualité optique des échantillons
1	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 0%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/0Na	150 °C	Transparent
2	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 0.1%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/0.1Na	T <sub>amb</sub>	Transparent
3	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 0.2%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/0.2Na	T <sub>amb</sub>	Transparent
4	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 0.4%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/0.4Na	T <sub>amb</sub>	Transparent
5	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 0.5%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/0.5Na	T <sub>amb</sub>	Transparent
6	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 0.6%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/0.6Na	T <sub>amb</sub>	Transparent
7	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 0.6%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/0.6Na	4 °C	Transparent
8	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 1%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/1Na	T <sub>amb</sub>	Opaque
9	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 1%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/1Na	150 °C	Opaque
10	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	2%Er <sup>3+</sup> + 2%Na <sup>+</sup>	GPF 2Er/2Na	150 °C	Opaque
11	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	0.4%Er <sup>3+</sup> + 0.4%Na <sup>+</sup>	GPF 0.4Er/0.4Na	T <sub>amb</sub>	Transparent
12	50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	0.8%Er <sup>3+</sup> + 0.8%Na <sup>+</sup>	GPF 0.8Er/0.8Na	T <sub>amb</sub>	Transparent

**Tableau IV.1.1 :** Composition molaire et aspect des verres élaborés

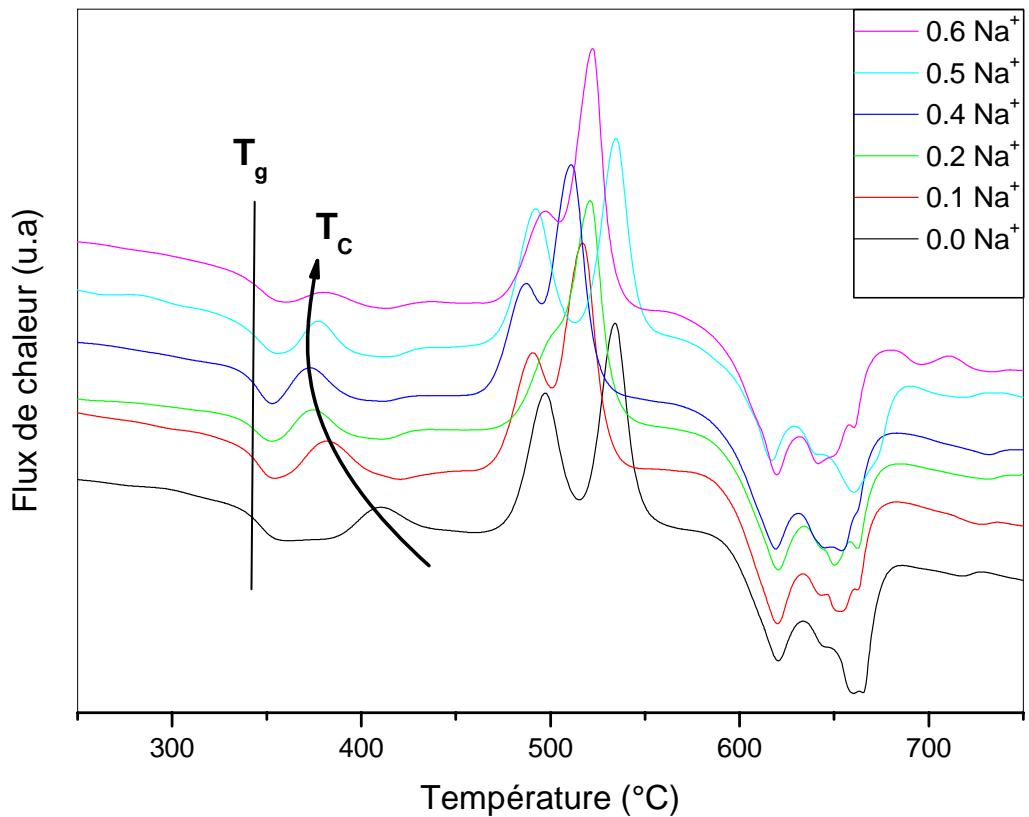
#### IV.1.3 Caractérisation thermique par ATD des verres synthétisés

Les phases amorphes réalisées ont subit une analyse thermique différentielle (ATD) afin de mettre en évidence les températures de cristallisation et de transition vitreuse en fonction de la concentration de NaF. Les courbes d'ATD sont obtenues par des cycles de chauffage et de refroidissement de la température ambiante jusqu'à 850 °C à 10 °C/min. Le dispositif utilisé est décrit au paragraphe **II.4.1**.

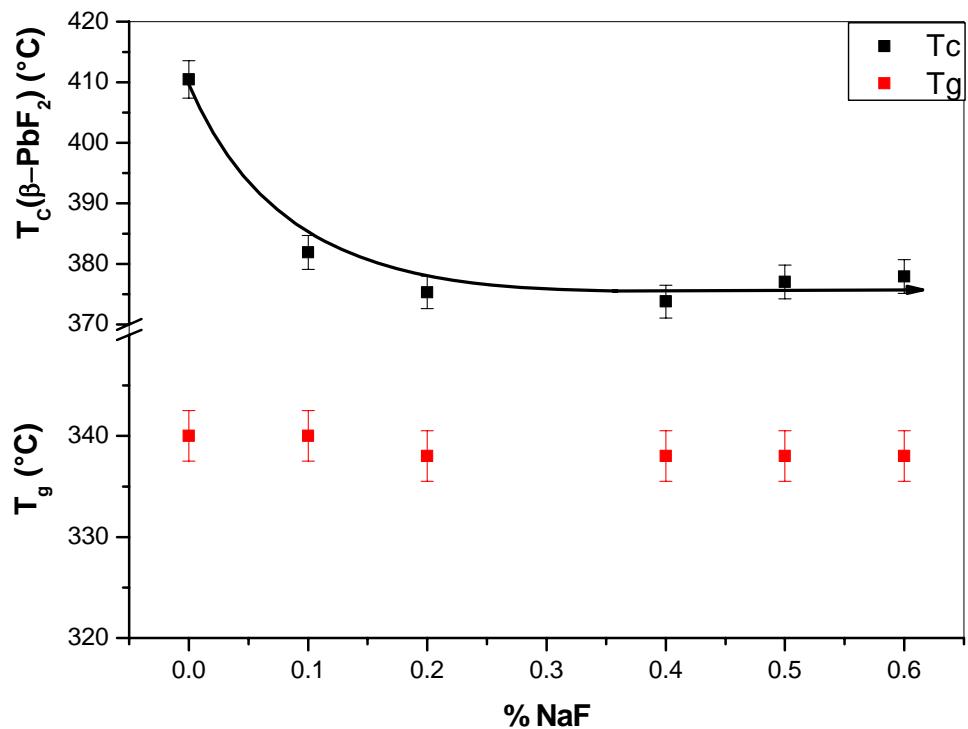
Nous avons effectué des traitements thermiques par ATD sur l'ensemble des verres élaborés. Sur la **figure IV.1.1**, nous avons superposé les courbes ATD des cinq premières compositions en Na en plus de la phase à 0%.

Il est à remarquer que la température de transition vitreuse est restée quasiment constante égale à  $346 \pm 1$  °C. Par contre le pic de cristallisation, présent dans la phase exempte de Na à la température de 410 °C, se déplace vers les basses températures quand la concentration augmente. Nous avons présenté cette évolution sur la **figure IV.1.2**.

La différence de température  $\Delta T = T_{C(\beta\text{-PbF}_2)} - T_g$  caractérise la stabilité thermique du verre [2]. Plus  $\Delta T$  est petite, plus le verre est instable. La **figure IV.1.2** montre que le rajout de Na diminue la stabilité du verre.



**Figure IV.1.1 :** Courbes d'ATD pour différentes concentrations en Na<sup>+</sup>



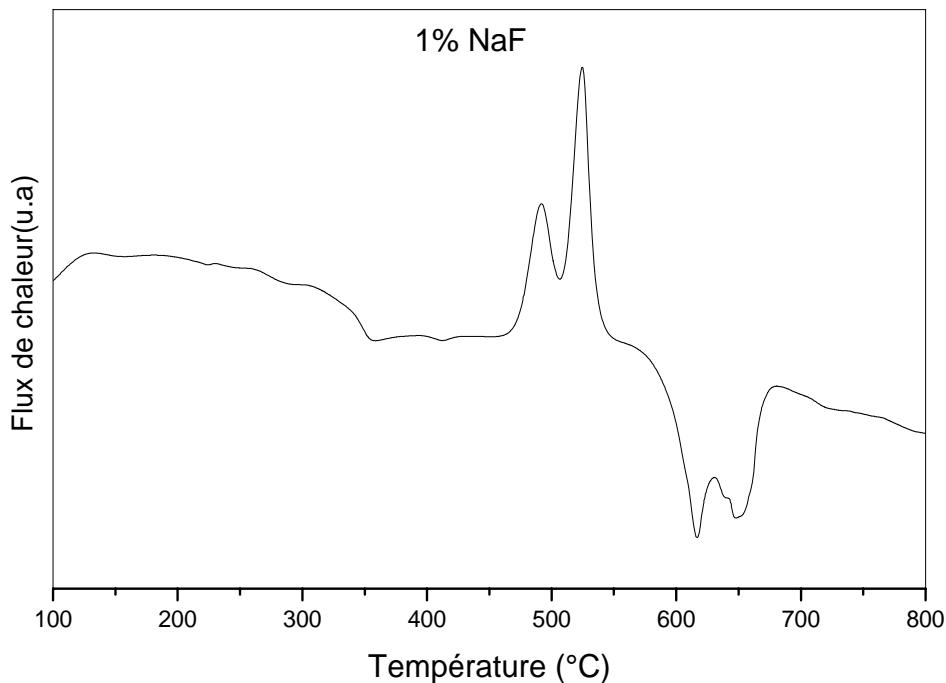
**Figure IV.1.2 :** Température de cristallisation des verres élaborés en fonction de la concentration en NaF

Nous avons simulé le pic de cristallisation de  $\text{PbF}_2$  pour chaque composition par une courbe gaussienne et établi la largeur à mi-hauteur ainsi que sa surface. Le **tableau IV.1.2** résume l'ensemble de ces données.

Concentration en NaF	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Largeur du pic de cristallisation ( $^{\circ}\text{C}$ )	Surface du pic de cristallisation (u.a)
0.0%	410.5	28.6	87.0
0.1%	381.9	27.0	98.0
0.2%	375.3	23.5	77.0
0.4%	373.8	23.4	80.6
0.5%	377.0	18.7	59.0
0.6%	377.9	28.1	40.0

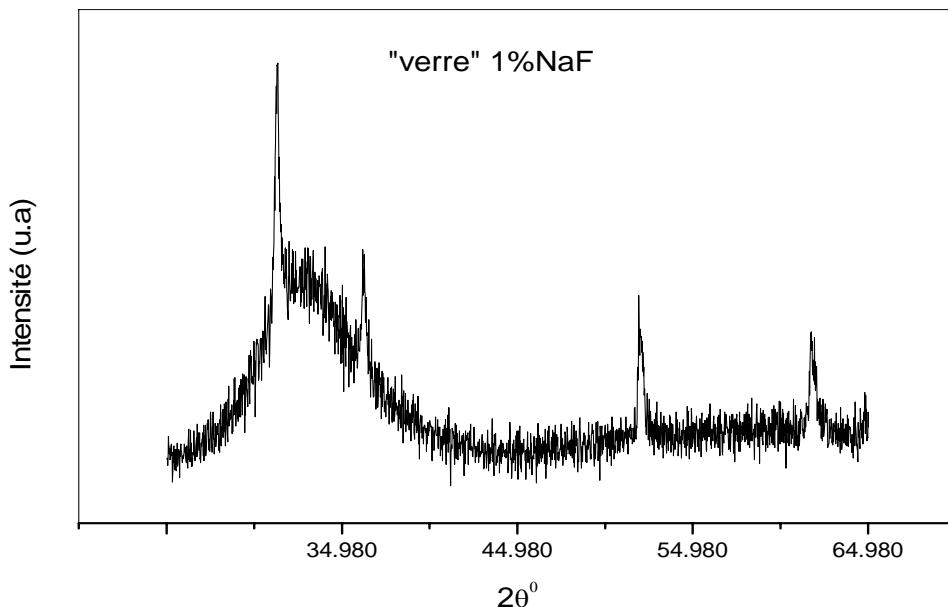
**Tableau IV.1.2 :** Simulation du pic de cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  pour différentes concentrations en NaF

Notons que le pic de  $\beta\text{-PbF}_2$  pour la composition à 0.6%  $\text{Na}^+$  présente une surface réduite de plus de 50% par rapport à la composition sans sodium. Au-delà de cette composition, ce pic disparaît entièrement traduisant une cristallisation avancée dès la synthèse du verre et donnant lieu à une vitrocéramique opaque. La **figure IV.1.3** tracée pour la composition à 1% en NaF ne présente pas de pic de cristallisation de  $\text{PbF}_2$ .



**Figure IV.1.3 :** Courbe d'ATD pour la composition à 1% sodium

D'ailleurs, le diagramme de diffraction de RX correspondant à ce « verre » qui s'est spontanément dévitrifié partiellement présente des pics de diffraction de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  avant même qu'on procède à un traitement thermique ultérieur (**Figure IV.1.4**) au même titre que les échantillons de basses concentrations dont l'étude va être présentée au paragraphe qui suit.



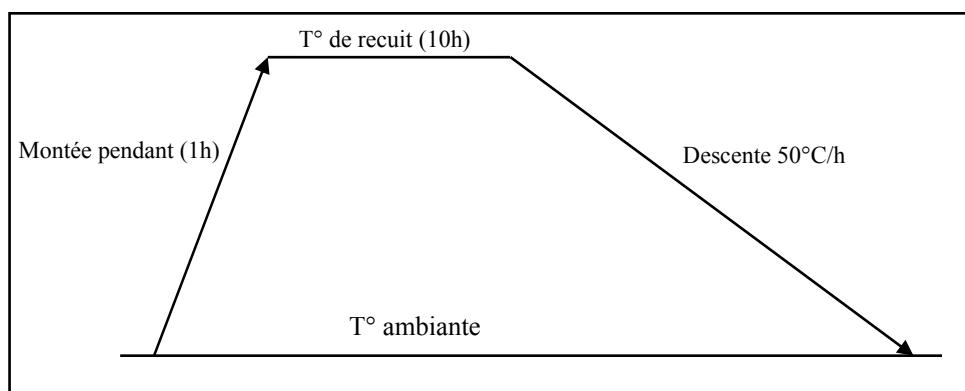
**Figure IV.1.4 :** Diagramme DRX de l'échantillon GPF 2Er/INa

#### IV.1.4 Etude de la dévitrification des verres codopés $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Na}^+$

##### a. Protocole de la dévitrification

Nous avons procédé à des traitements thermiques par recuit pour les verres transparents de compositions 0, 0.2 et 0.4 %NaF.

Ces traitements thermiques sont effectués selon le schéma présenté sur la **figure IV.1.5** suivante:



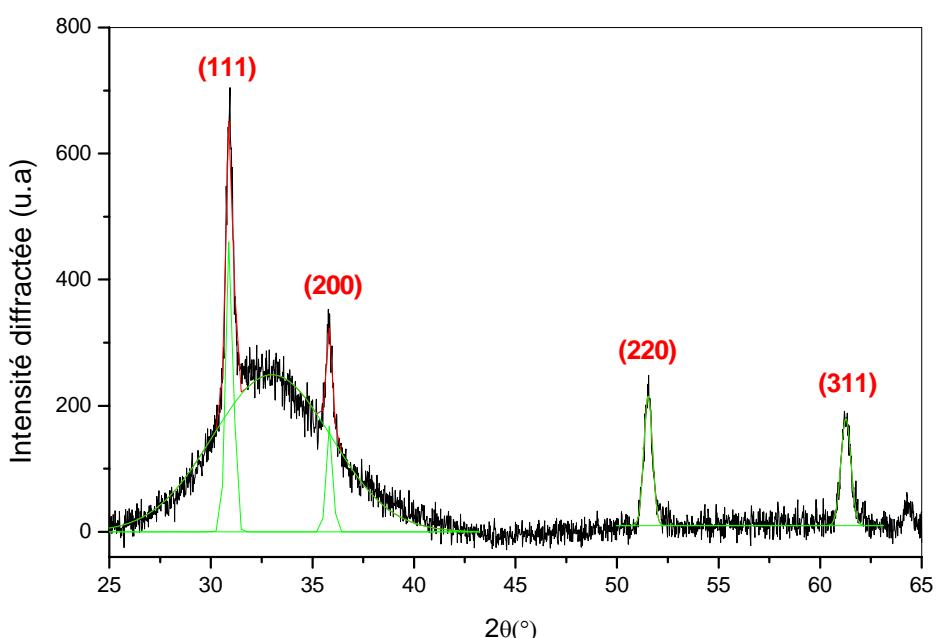
**Figure IV.1.5 :** Traitement thermique de dévitrification

L'échantillon sans Na a été recuit à 380 °C pendant 10h (température et durée établies par G.Dantelle [1]).

Pour les compositions 0.2 et 0.4 % NaF, nous avons essayé plusieurs températures de recuit jusqu'à obtenir la bonne température de cristallisation (370 °C).

### b. Caractérisation par diffraction de Rayons X après étape de dévitrification

Nous avons contrôlé la cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  par diffraction de rayons X sur les trois compositions. Les trois diagrammes ont la même allure. Nous présentons sur la **figure IV.1.6** le diagramme de diffraction de la phase dopé 2% erbium, sans sodium. Le diagramme montre quatre pics de diffraction de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  que nous avons pu indexer avec les indices de Miller (111), (200), (220), (311). Ces pics se superposent à une bande large centrée sur  $2\theta = 33^\circ$  due à la diffusion de la matrice amorphe.



**Figure IV.1.6 :** Diagramme DRX de l'échantillon GPF 2Er/0Na après dévitrification  
( $\lambda_{K\alpha 1}(\text{Co})=1.789 \text{ \AA}$ )

Nous avons pu déconvoluer les quatre pics de diffraction ainsi que la bande de diffusion par des fonctions gaussiennes représentées en vert sur le diffractogramme. Nous déterminons alors, pour chaque pic, la largeur à mi-hauteur et la position exacte en  $2\theta$ . En utilisant la formule de Scherrer (exposée au § II.4.2.b.3), nous avons pu estimer la taille des cristallites de  $\beta\text{-PbF}_2$ . Nous avons trouvé 24 nm pour la phase vitrocéramique sans sodium et

6 nm pour les phases dopées 0.2% et 0.4% NaF. Les valeurs trouvées sont résumées dans le **tableau IV.1.3**.

Echantillon	R%	L (nm)	a (Å)
GPF 2Er/0Na	21	24	5.822
GPF 2Er/0.2Na	22	6	5.815
GPF 2Er/0.4Na	23	6	5.804

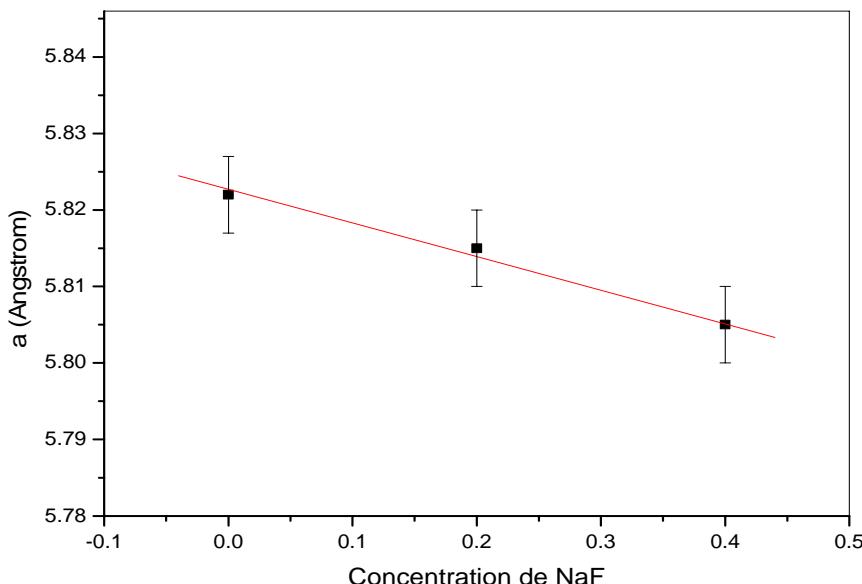
**Tableau IV.1.3 :** Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX (**R** étant le rapport de cristallisation, **L** la taille des cristallite et **a** le paramètre de maille)

Nous avons aussi évalué le pourcentage de la phase cristalline par rapport à la phase amorphe en calculant le rapport de cristallisation **R** (introduit au § II.4.2.b.4). La valeur moyenne trouvée est de 22% (**Tableau IV.1.3**).

Nous avons aussi procédé à l'affinement du paramètre de maille **a** pour l'ensemble des compositions étudiées (**Tableau IV.1.3**). L'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition en ions  $\text{Na}^+$  suit une variation linéaire (**Figure IV.1.7**) modélisée par l'expression :

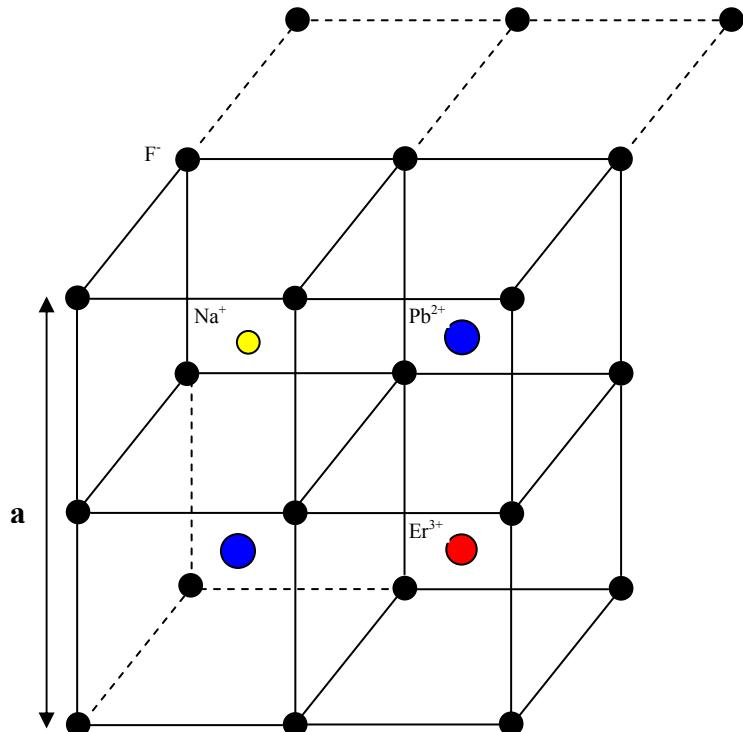
$$a = 5.823 + 0.044 \cdot X \quad \text{IV.1.1}$$

X étant la concentration en ion  $\text{Na}^+$  dans le verre de départ.



**Figure IV.1.7 :** Evolution du paramètre de maille de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Na}^+$

A priori, la décroissance du paramètre de maille avec la concentration en ion  $\text{Na}^+$  est un signe de l'insertion des ions Na dans la matrice cristallisée  $\beta\text{-PbF}_2$ . L'ion  $\text{Na}^+$ , de rayon ionique  $0.95\text{\AA}$ , occupe la position d'un ion  $\text{Pb}^{2+}$  de rayon ionique  $1.45\text{\AA}$ . La position occupée par l'ion  $\text{Na}^+$  permet à la terre rare erbium, se substituant ainsi à un ion  $\text{Pb}^{2+}$ , d'avoir une symétrie de site  $\text{C}_{2v}$  (**Figure IV.1.8**).

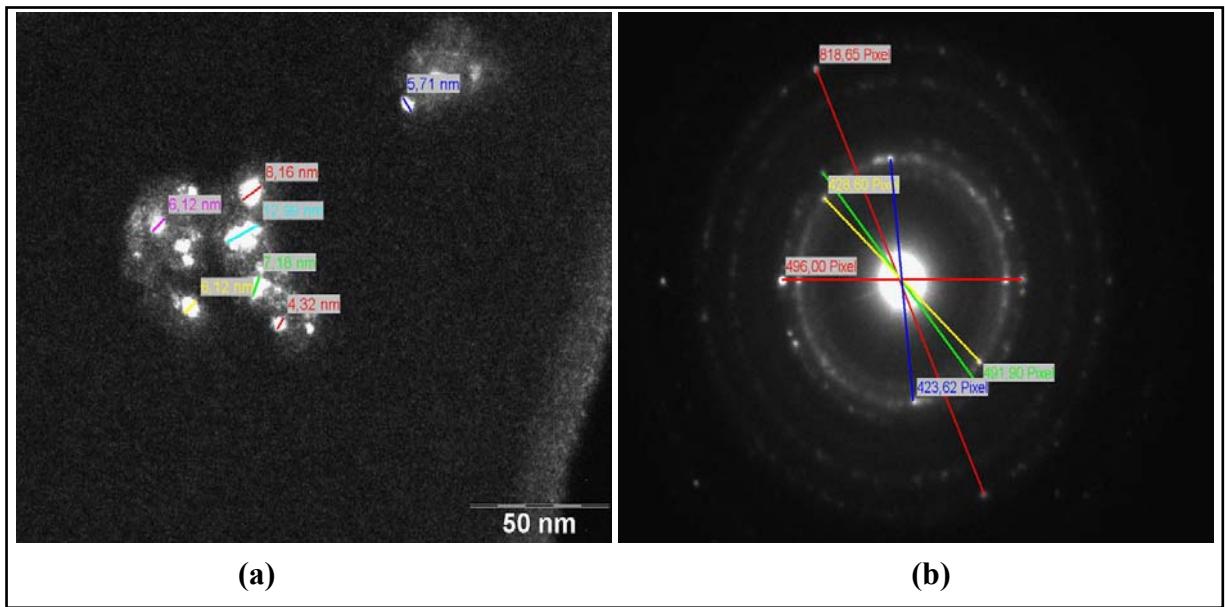


**Figure IV.1.8 :** Positions des ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  dans la maille cubique de  $\beta\text{-PbF}_2$

### c. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Parallèlement à l'étude par diffraction X, nous avons mené une étude par microscopie électronique à transmission sur l'échantillon vitrocéramique GPF2Er/0.4Na.

Nous présentons sur la **figure IV.1.9.(a)** une image MET enregistrée en champ sombre. Les taches blanches représentent les cristallites formées. Elles ont une répartition quasi homogène dans la phase vitreuse. Leurs tailles ont été évaluées entre 4 et 8 nm.



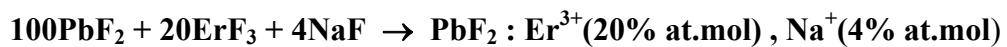
**Figure IV.1.9 :** Image MET en champ sombre (a) et cliché de diffraction associé (b) de la vitrocéramique GPF 2Er/0.4Na

Nous avons aussi représenté sur la **figure IV.1.9.(b)** un cliché de diffraction électronique du même échantillon. La tache circulaire centrale correspond à la diffusion de la matrice. Autour de cette tache, on observe des taches de diffraction formant une succession de cercles concentriques. Chaque cercle est dû à une famille de plans réticulaire. Il s'agit des plans (111), (200), (200), (311). Un tel cliché est similaire à celui d'un matériau polycristallin mettant en évidence l'orientation indépendante des cristallites dans la vitrocéramique. Nous avons pu en déduire la valeur du paramètre de maille de la phase cristallisée  $\beta\text{-PbF}_2$ . La valeur trouvée est :  $a = 5.801 \text{ \AA}$ , en bon accord avec celle trouvée par DRX ( $a = 5.804 \text{ \AA}$ ).

#### IV.1.5 Synthèse et caractérisation d'un monocristal de $\text{PbF}_2$ codopé $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Na}^+$

##### a. Synthèse

Afin de bien cerner l'étude faite sur les cristallites obtenues à partir des vitrocéramiques, nous avons synthétisé un monocristal de  $\beta\text{-PbF}_2$  codopé  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  selon la réaction :



Cette réaction permet d'obtenir un monocristal de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> codopé Er<sup>3+</sup> et Na<sup>+</sup> dans les mêmes proportions que les cristallites de la vitrocéramique GPF2Er/0.4Na correspondant à la composition :



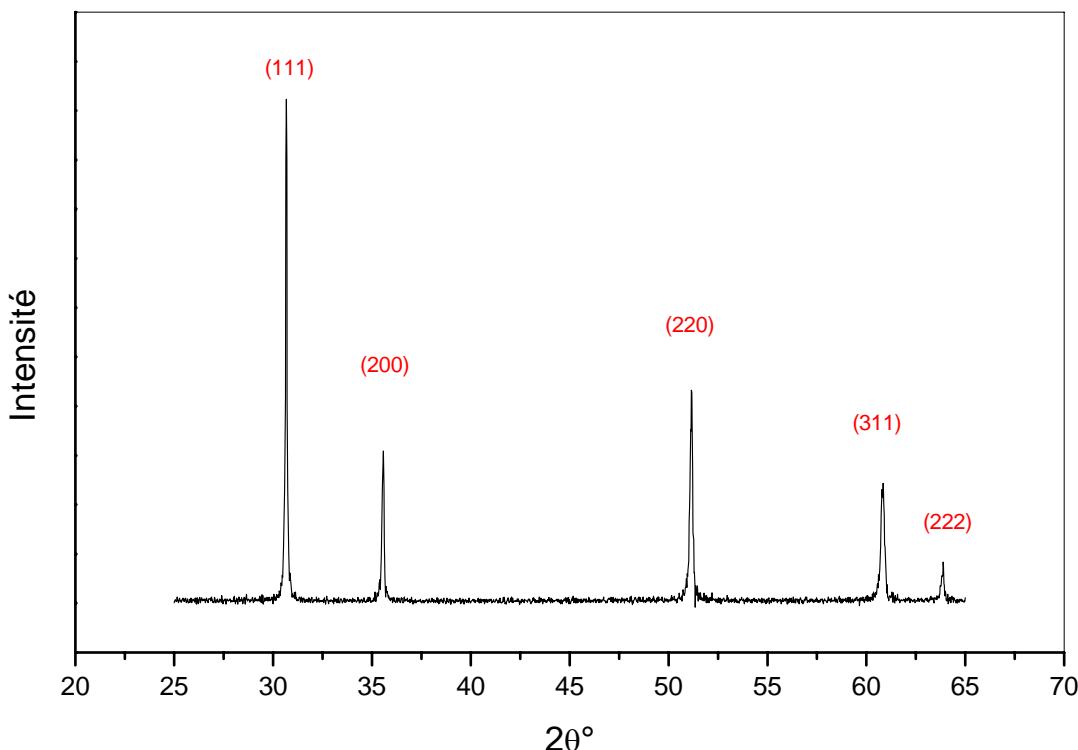
Nous avons utilisé un montage Bridgman (décrit au § II.3) pour synthétiser un monocristal de diamètre  $\phi = 6.8$  mm et de longueur  $L = 34$  mm.

Ce cristal est de bonne qualité optique. Il nous a permis d'effectuer des caractérisations par DRX, RPE suivies par des mesures spectroscopiques en absorption, émission et déclin de la fluorescence.

### b. Caractérisation par DRX

Nous avons enregistré un spectre de diffraction X sur poudre à partir de l'échantillon monocristallin broyé. Ce diffractogramme présente cinq (**Figure IV.1.10**) raies distinctes bien fines que nous avons pu indexer avec les positions en  $2\theta$  suivantes :

$30.68^\circ$  (111),  $35.59^\circ$  (200),  $51.18^\circ$  (220),  $60.86^\circ$  (311) et  $63.88^\circ$  (222).



Le paramètre de maille déduit est  $a = 5.857 \text{ \AA}$ . Cette valeur est supérieure à celle calculée à partir du diffractogramme de la vitrocéramique  $GPF\ 2Er/0.4Na$  dont la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  a la même concentration en ion  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ . Notons que nous avons observé le même comportement dans le cas des vitrocéramiques dopées par des ions  $\text{Eu}^{3+}$  que nous allons discuter dans le paragraphe suivant.

## IV.2 Echantillons dopés europium

### IV.2.1 Introduction

Malgré que l'étude des verres dopés par des ions de terres rares a été intensivement menée depuis plus de deux décades, plusieurs interrogations inhérents aux mécanismes de cristallisation ainsi qu'à l'environnement de la terre rare responsable de la photoluminescence restent encore posées.

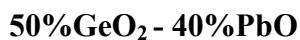
Après le dopage des verres fluorogermanates de plomb aux ions  $\text{Er}^{3+}$ , nous nous sommes intéressés au dopage par des ions  $\text{Eu}^{3+}$  qui présentent des avantages sur deux plans.

D'une part, ils offrent des luminescences visibles à partir du niveau  ${}^5D_0$  avec une spectroscopie simple et d'autre part leurs propriétés optiques sont sensibles à leur environnement d'où leur utilisation en tant que sonde structurale. Ils ont été introduits dans la composition du verre principalement sous forme de fluorure  $\text{EuF}_3$  et aussi sous forme d'oxyde  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

### IV.2.2 Synthèse des verres et vitrocéramiques dopés par des ions Eu

Nous avons suivi la même procédure de synthèse des verres dopés Erbium et Sodium. Deux familles de verres ont été élaborées. La première famille concerne la phase oxyfluorure de composition de base : **50%GeO<sub>2</sub> - 40%PbO - 10%PbF<sub>2</sub>** dopée à différentes concentrations de fluorure d'euroium ( $\text{EuF}_3$ ). Il s'agit des concentrations  $x = 0.5, 1.0, 1.5$  et  $2\%$  d' $\text{EuF}_3$ .

La deuxième famille est composée uniquement d'oxydes avec la composition :



d'abord dopée avec l'oxyde d'Euroium ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) de concentration 0.25% puis avec le fluorure d'euroium ( $\text{EuF}_3$ ) de concentration 0.5%.

L'ensemble des échantillons élaborés ainsi que leurs dénominations sont reportés dans le **tableau IV.2.1**

Composition de la matrice			Composition du dopant		Nomenclature des verres	Qualité optique
<b>GeO<sub>2</sub></b>	<b>PbO</b>	<b>PbF<sub>2</sub></b>	<b>EuF<sub>3</sub></b>	<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		
50	40	10	0.0	-	GPbF0Eu	Transparent
50	40	10	0.5	-	GPbF0.5Eu	Transparent
50	40	10	1.0	-	GPbF1.0Eu	Transparent
50	40	10	1.5	-	GPbF1.5Eu	Opaque
50	40	10	2.0	-	GPbF2.0Eu	Opaque
50	40	-	0.5	-	GEuF	Transparent
50	40	-	-	0.25	GEuO	Transparent

**Tableau IV.2.1 : Composition et nomenclature des verres élaborés dopés europium**

La trempe du verre fondu a été faite à température ambiante. Les verres obtenus, d'épaisseur 2 mm, sont tous transparents hormis les verres correspondant aux concentrations 1.5 et 2% en EuF<sub>3</sub> (GPbF1.5Eu et GPbF2.0Eu) qui sont opaques. Ils ont subi un recuit préliminaire à 300 °C pendant 2 h afin de permettre un relâchement de contraintes au niveau de chaque échantillon et ainsi obtenir un verre résistant.

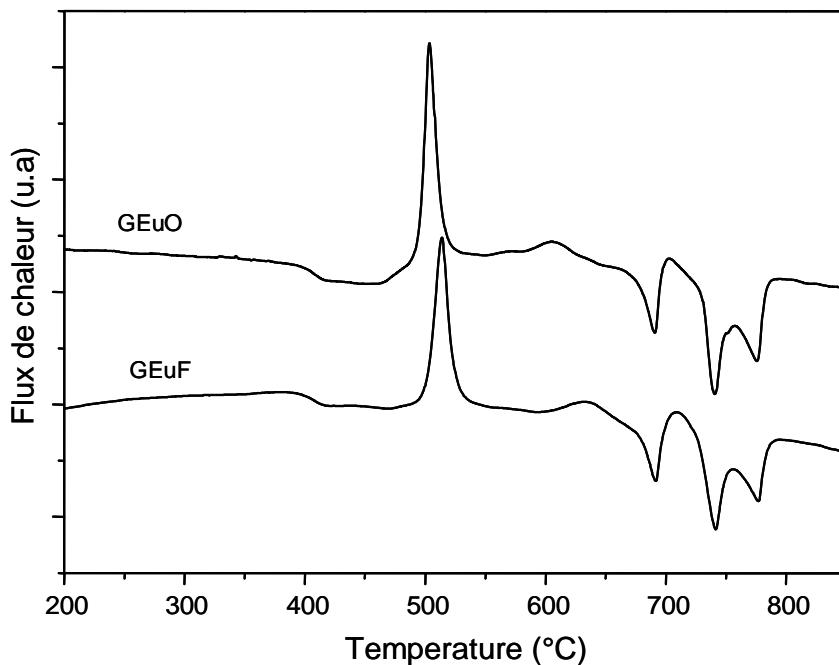
#### **IV.2.3 Caractérisation thermique par ATD des verres oxydes et oxyfluorures dopés europium**

##### **a. Verres oxydes**

Nous avons enregistré les caractéristiques thermiques par ATD des verres oxydes élaborés. Nous présentons sur la **figure IV.2.1** les courbes ATD des deux verres GEuF et GEuO. Il y a une grande ressemblance entre les deux courbes avec de petites différences. La température de transition est observée autour de 398 °C pour les deux verres. Le pic exothermique principal correspondant à la cristallisation de l'oxyde mixte PbGeO<sub>3</sub> est positionné à 504 °C quand le dopage est effectué avec l'oxyde Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et à 514 °C dans le cas du dopage avec le fluorure EuF<sub>3</sub>. La stabilité du verre mesurée sur les deux courbes par la différence de température  $\Delta T = T_c - T_g$  montre que le verre GEuF est légèrement plus stable que le verre GEuO. Un deuxième pic exothermique assez large et de faible intensité est aussi observé autour de 605 °C pour le verre GEuO et à 633 °C pour le verre GEuF. Il pourrait être dû à la cristallisation du verre restant dans le matériau. Les trois événements endothermiques

présents entre 680 et 780 °C, associés à la fusion d'oxydes cristallins formés après dévitrification des verres, sont identiques pour les deux verres (GEuO, GEuF).

Il ressort de cette analyse des courbes d'ATD qu'il existe de petites différences marginales entre les deux verres et que l'utilisation de l'un ou l'autre des deux dopants Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou EuF<sub>3</sub> n'affecte pas de manière significative leurs propriétés thermiques.

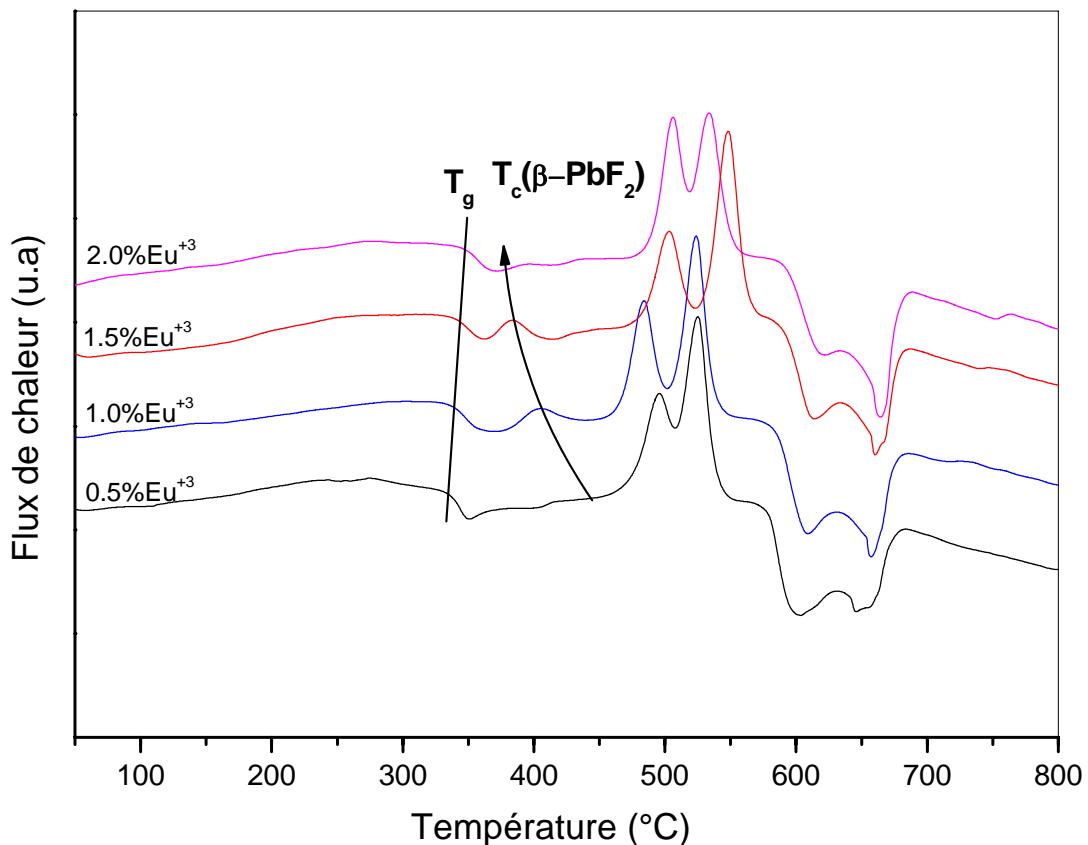


**Figure IV.2.1 :** Courbe ATD des deux verres GEuF et GEuO

### b. Verres oxyfluorures

Les verres oxyfluorures de la série GPbFxEu ( $x = 0 ; 0.5 ; 1.0 ; 1.5 ; 2.0$ ) ont été analysés par ATD.

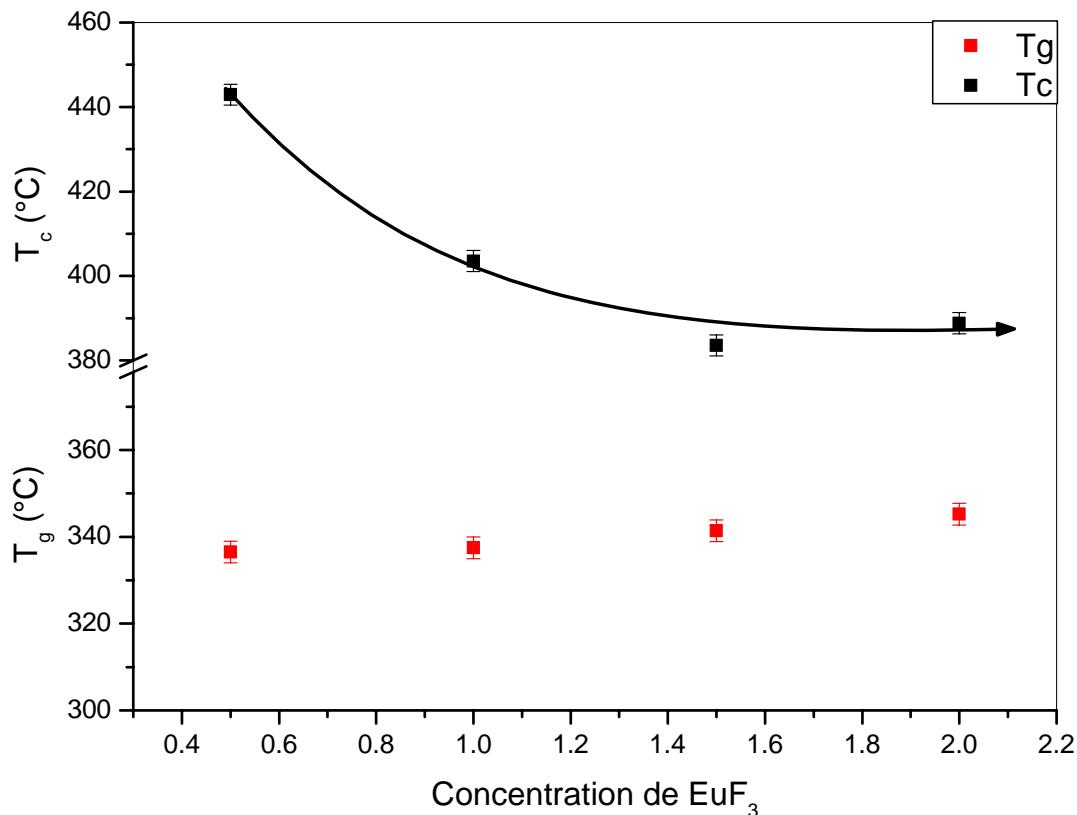
Leurs courbes d'ATD sont enregistrées sur la **figure IV.2.2**. Trois principaux types d'effets thermiques ont été observés pour chaque verre : La transition vitreuse, notée  $T_g$  sur la figure, les pics de cristallisation et finalement les pics de fusion. Pour l'ensemble des compositions verrières analysées, nous observons que la température  $T_g$  est positionnée autour de 340 °C avec un léger déplacement vers les hautes températures lorsque la concentration en europium augmente. Le premier pic exothermique correspond à la température de cristallisation de la phase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> [3]. Les deux pics exothermiques, assez prononcés sur chaque courbe ATD, sont associés à la cristallisation des phases oxydes mixtes PbGeO<sub>3</sub> et PbGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> respectivement. La fusion des phases fluorures et oxydes a lieu au-delà de 580 °C.



**Figure IV.2.2 : Courbe d'ATD des verres GPbFxEu**

Il est évident que la courbe d'ATD du verre pur (sans l'europium) ne montre pas de cristallisation de  $\beta\text{-PbF}_2$ . En ce qui concerne la plus basse concentration d' $\text{EuF}_3$  (0.5%), le pic de cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  n'est pas vraiment clair sur la courbe d'ATD correspondante. Il peut être assez large et partiellement couvert par le pic de cristallisation de la phase oxyde  $\text{PbGeO}_3$ .

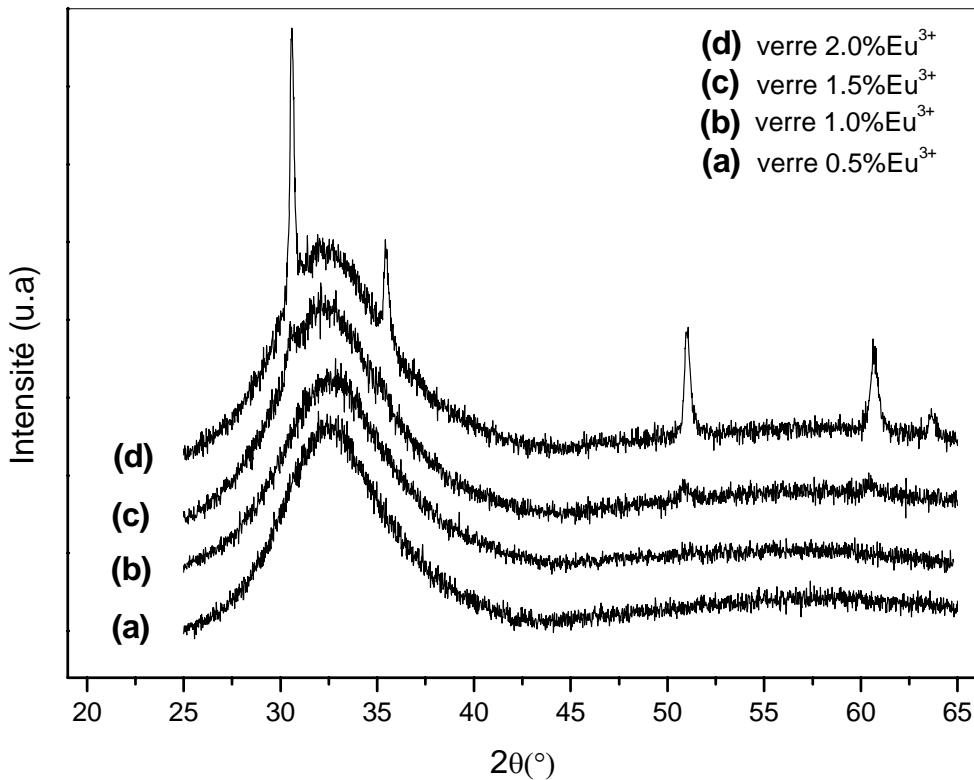
Sur la **figure IV.2.3**, nous avons tracé l'évolution des températures  $T_g$  et  $T_c$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$ . On peut constater que la température de cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  diminue lorsque la concentration en ion  $\text{Eu}^{3+}$  augmente. Ceci montre que la stabilité du verre diminue en augmentant la concentration du dopant. D'ailleurs, au-delà de la concentration de 1%, les échantillons coulés deviennent opaques montrant ainsi qu'une dévitrification partielle spontanée a lieu.



**Figure IV.2.3 :** Evolution des températures  $T_g$  et  $T_c$  en fonction de la concentration en ions  $Eu^{3+}$

#### IV.2.4 Caractérisation des verres synthétisés par DRX

Les échantillons de verres de concentration 0.5 et 1.0% donnent des diagrammes de rayons X synonymes de matériaux complètement amorphes. Le diagramme correspondant est composé de bandes larges positionnées autour  $2\theta = 33^\circ$  et  $55^\circ$  (**Figure IV.2.4.a, b**). En ce qui concerne l'échantillon de verre à 1.5%, le diagramme de rayons X montre l'apparition de pics de Bragg (**Figure IV.2.4.c**) surmontant les deux bandes larges indiquant un début de cristallisation. Ces pics deviennent assez clairs et intenses dans le cas de l'échantillon dopé avec une concentration de 2.0% (**Figure IV.2.4.d**). Les cinq pics de Bragg apparus ont été attribués à la phase cristallisée  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. En procédant au calcul du taux de cristallisation selon la formule évoquée au §II.4.2.b.4, il y a 10% de la phase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> qui est déjà cristallisée dès la synthèse du verre.



**Figure IV.2.4 :** Diagramme DRX des "verres" GPbFxEu

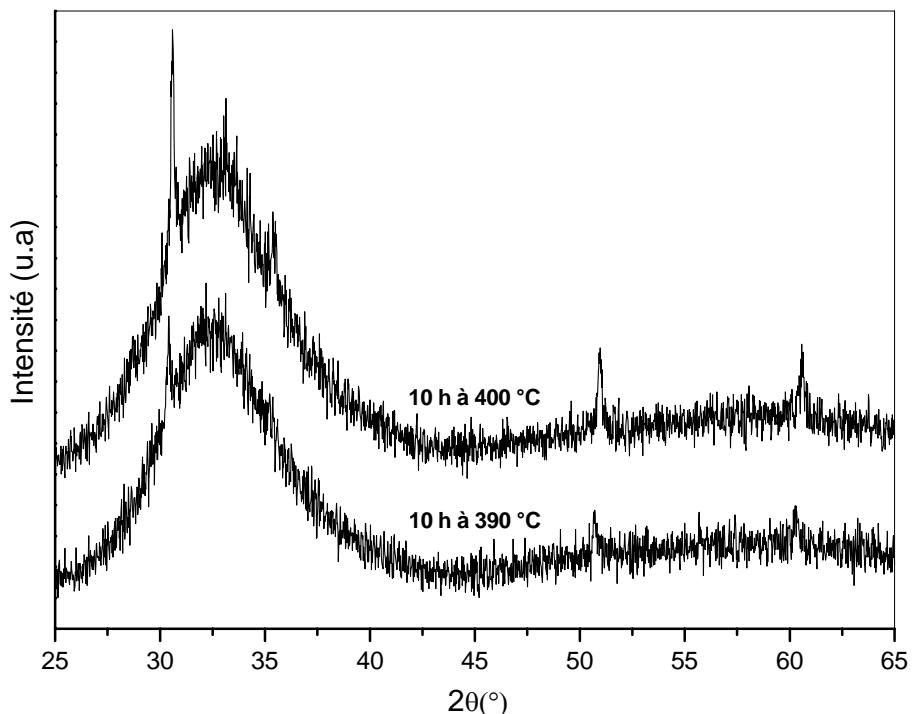
#### IV.2.5 Etude de la dévitrification des verres oxyfluorures monodopés Eu<sup>3+</sup>

##### a. Procédé de dévitrification

Nous avons effectué sur l'ensemble des verres GPbFxEu ( $x = 0.5-1.0-1.5-2.0$ ) des traitements thermiques selon le même protocole décrit pour les échantillons codopés Er<sup>3+</sup>-Na<sup>+</sup> (§ IV.1.4.a). Au départ nous avons recuit nos échantillons obtenus, à partir des verres élaborés, à 390 °C pendant 10 h. Ensuite, nous avons recuit à 400 °C pendant 10 h la même série de verres initialement élaborés et non recuits. Nous avons alors à notre disposition, deux séries d'échantillons.

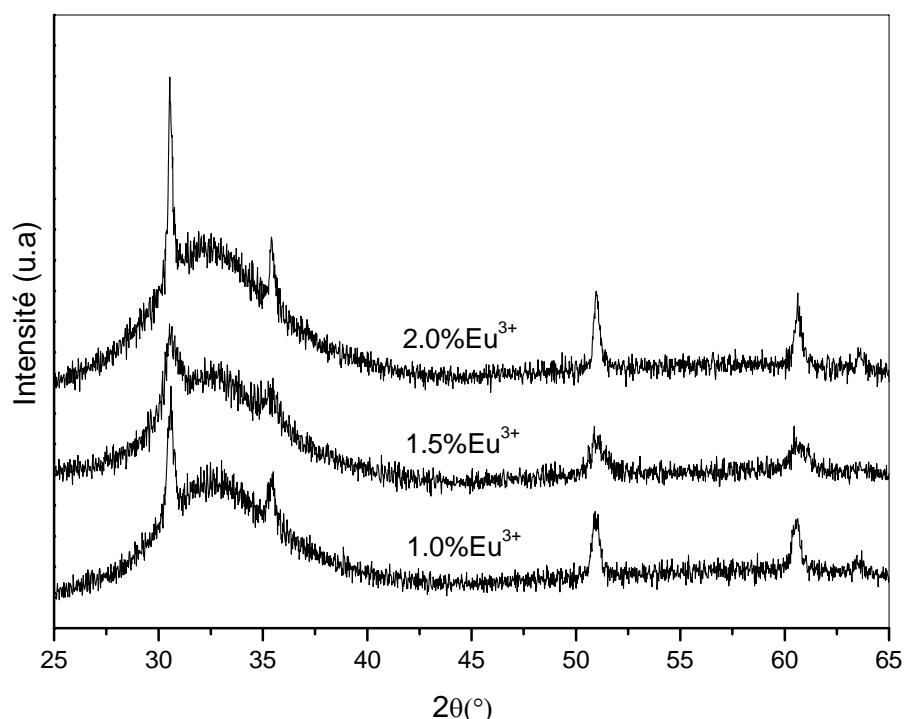
##### b. Analyse des vitrocéramiques élaborées par DRX

Nous avons analysé ces échantillons par diffraction X. Le diagramme de l'échantillon à faible concentration d'Eu (5GPbF0.5Eu) fait apparaître quatre pics faibles montrant un début de cristallisation de la phase β-PbF<sub>2</sub> aussi bien pour l'échantillon recuit à 390 °C que pour celui à 400 °C (Figure IV.2.5).



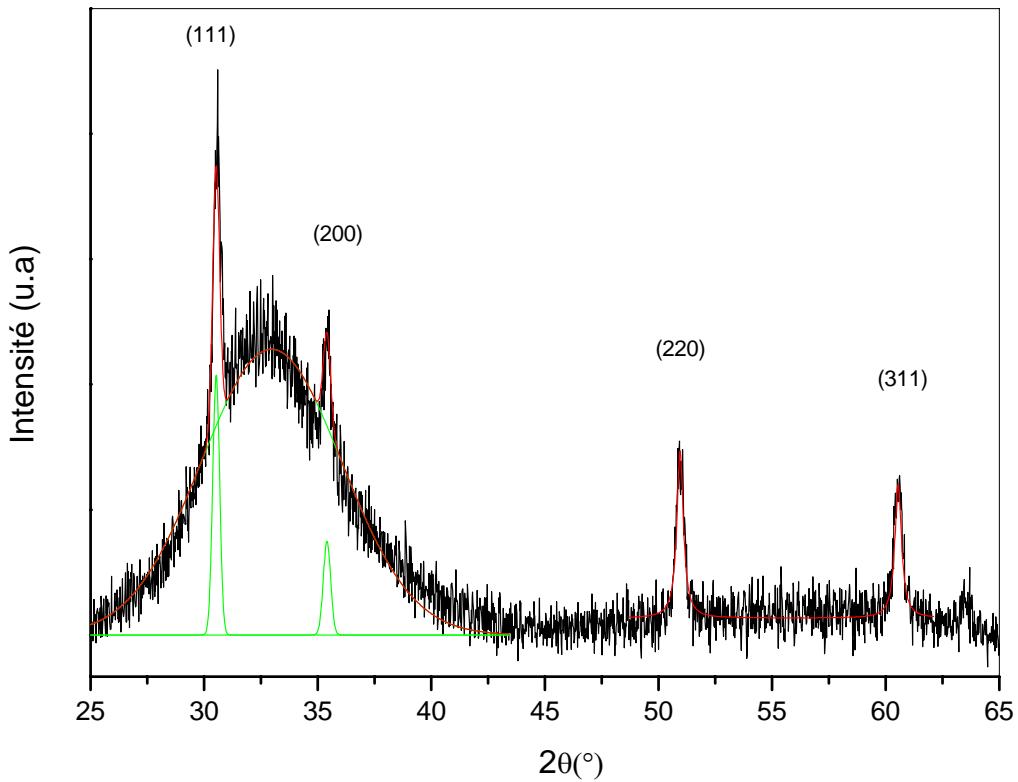
**Figure IV.2.5 :** Diagrammes DRX des échantillons  $GPbF0.5Eu$  après recuit à  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 10 h

Pour le reste des échantillons (à concentration plus élevée 1.0 - 1.5 - 2.0), les pics de diffraction attribués à la cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  sont assez nets et montrent une cristallisation avancée de la phase  $\text{PbF}_2$  de ces échantillons (**Figure IV.2.6**).



**Figure IV.2.6 :** Diagrammes DRX des échantillons recuits à  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 10 h

Nous avons déconvolué les pics de diffraction par des fonctions gaussiennes ou lorentziennes selon le cas (**Figure IV.2.7**).



**Figure IV.2.7 :** Déconvolution du diagramme DRX d'une vitrocéramique  $GPbF1.0Eu$  recuit 10 h à 390 °C

En utilisant la formule de Scherrer décrite au § II.4.2.b.3, nous avons pu évaluer la taille des particules cristallisées dans la phase verre pour chaque échantillon (**Tableau IV.2.2**). Les tailles trouvées ont des valeurs comprises entre 28 et 52 nm pour les deux températures de recuit.

A partir du diagramme de diffraction déconvolué pour chaque composition, nous pouvons aussi calculer le taux de cristallisation de la phase cristallisée dans le verre  $R_{DRX}$  en utilisant la formule des rapports des aires des pics de diffraction déjà décrite au § II.4.2.b.4.

$$R_{DRX} = \frac{\text{Aire des quatre pics de la phase cristalline}}{\text{Aire totale du diagramme de DRX}} \cdot 100 \quad \text{IV.1}$$

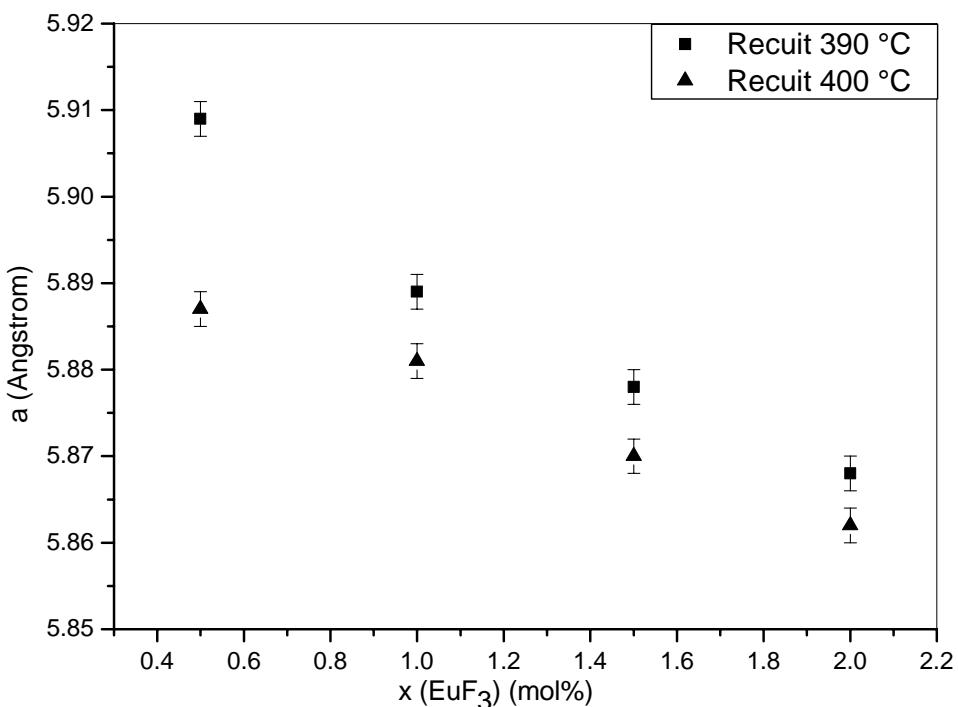
Echantillon	Température de recuit (°C)	R%	L (nm)	a (Å)
GPbF0.5Eu	390	3	52	<b>5.909</b>
	400	4	51	<b>5.887</b>
GPbF1.0Eu	390	12	31	<b>5.889</b>
	400	15	34	<b>5.881</b>
GPbF1.5Eu	390	12	28	<b>5.878</b>
	400	14	32	<b>5.870</b>
<b>GPbF2.0Eu</b>	<b>390</b>	<b>18</b>	<b>36</b>	<b>5.868</b>
	<b>400</b>	<b>18</b>	<b>36</b>	<b>5.862</b>

**Tableau IV.2.2 :** Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX (**R** étant le rapport de cristallisation, **L** la taille des cristallite et **a** le paramètre de maille)

L’ensemble des valeurs trouvées est reporté dans le **tableau IV.2.2**. Le taux de cristallisation n’a pas dépassé la valeur de 18% pour les deux séries d’échantillons et pour les deux températures de recuit.

L’affinement du paramètre de maille de la phase cristallisée  $\beta\text{-PbF}_2$  par le logiciel CELREF [4] a permis d’obtenir les valeurs mentionnées dans le **tableau IV.2.2**.

Nous avons tracé sur la **figure IV.2.8** l’évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en ions dopants selon les deux températures de recuit. Cette évolution montre une décroissance quasi-linéaire du paramètre **a** lorsque la concentration en europium augmente pour les deux températures de recuit. Notons aussi qu’il y a un décalage assez net entre les paramètres de maille des échantillons recuits à 390 °C et à ceux des échantillons recuits à 400 °C surtout pour les faibles concentrations.

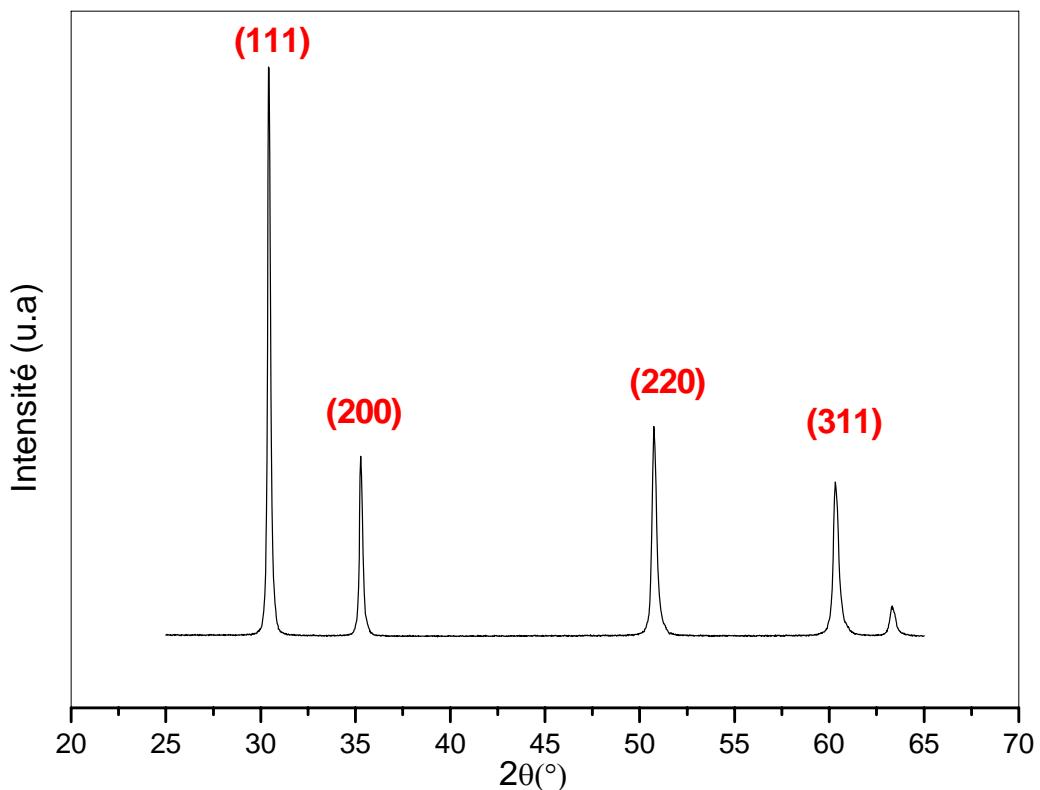


**Figure IV.2.8 :** Evolution du paramètre de maille de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$  pour les vitrocéramiques recuites 390 °C et 400 °C

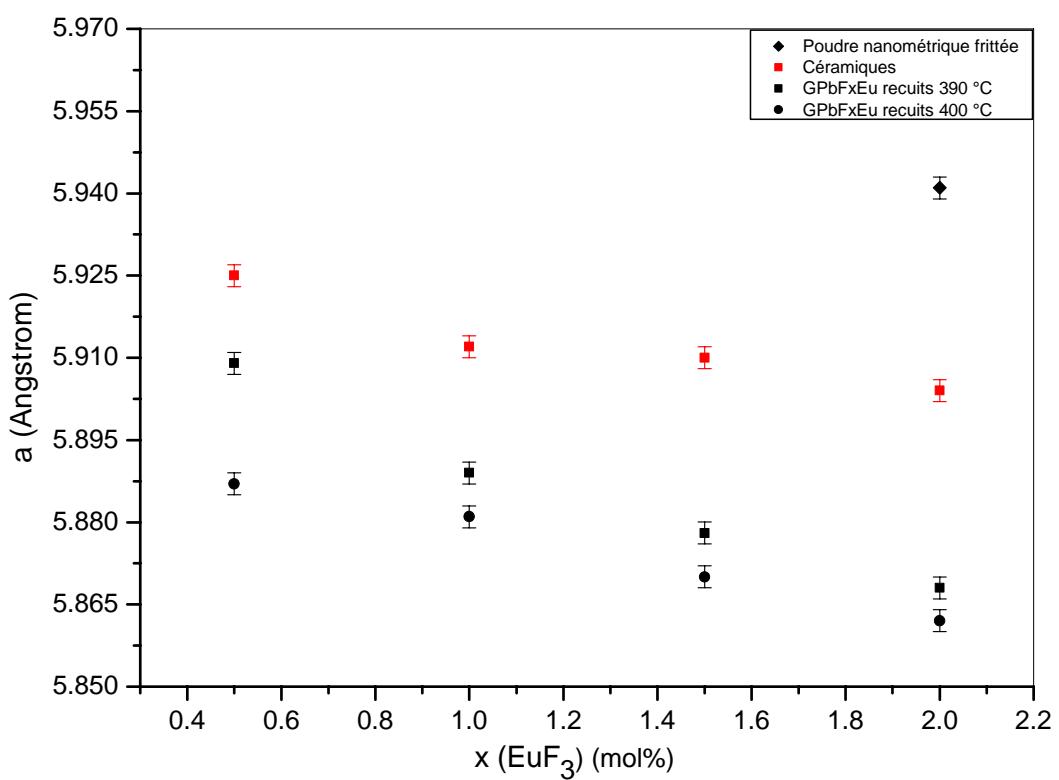
### c. Analyse des céramiques par DRX et analogie avec les vitrocéramiques

Afin de bien mettre en évidence la nature d'évolution du paramètre de maille des cristallites formées dans les phases verres, nous avons synthétisé des pastilles céramiques de  $\text{PbF}_2$  dopé europium avec des concentrations équivalentes aux concentrations dans les vitrocéramiques et ceci selon le procédé décrit dans le **paragraphe II.2**.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la **figure IV.2.9** le diffractogramme de la céramique dopée 15% europium. Les valeurs des paramètres de mailles des différentes céramiques sont représentées sur la **figure IV.2.10** en comparaison avec celles correspondantes aux différentes vitrocéramiques. Nous observons une décroissance linéaire du paramètre de maille avec des valeurs nettement supérieures aux valeurs obtenues pour les vitrocéramiques. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que dans les vitrocéramiques, la phase verre exerce des contraintes sur les cristallites qu'elle englobe donnant lieu à un rétrécissement du paramètre de maille.



**Figure IV.2.9 :** Diagrammes DRX de la céramique dopée 15% europium



**Figure IV.2.10 :** Evolution du paramètre de maille de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$  dopants les vitrocéramiques GPbFxEu, Cy et la poudre nanométrique frittée (à 2%  $\text{Eu}^{3+}$ )

Nous avons consolidé ce point de vue en mesurant le paramètre de maille après extraction de phase cristallisée (dopée 2% Eu<sup>3+</sup>) de la phase verre selon le mode opératoire décrit au § II.4.3.c suivi d'un frittage sous vide secondaire à 400 °C pendant 3h. Cette valeur est aussi portée sur la **figure IV.2.10**.

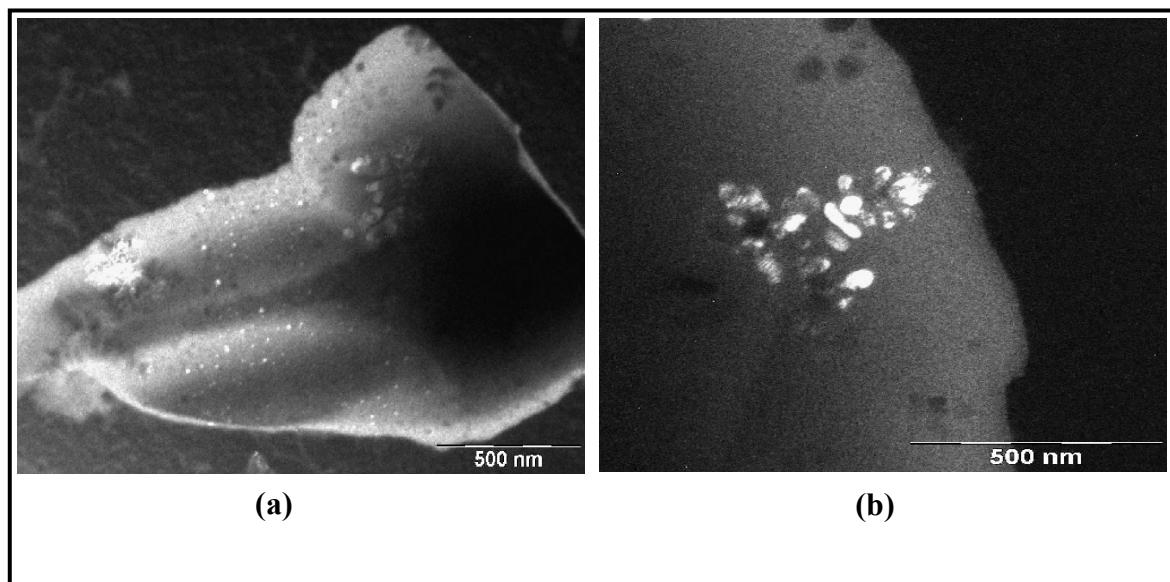
Il est bien clair que nous retrouvons une valeur du paramètre de maille de la poudre nanométrique (5.941 Å) très proche de celle du monocristal de PbF<sub>2</sub> pour ( $a = 5.94 \text{ \AA}$  [5]) et proche de la valeur trouvée pour la céramique dopée 20% Eu<sup>3+</sup> ( $a = 5.904 \text{ \AA}$ ).

#### IV.2.6 Caractérisation des vitrocéramiques et poudre nanométrique par MET et analyse EDX

##### a. Caractérisation par MET des vitrocéramiques

Nous avons caractérisé par MET les vitrocéramiques élaborées en procédant à la préparation des échantillons selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II.4.3.c. Les vitrocéramiques sont finement broyées et dispersées dans de l'éthanol puis déposées sur la grille en cuivre à placer dans le microscope.

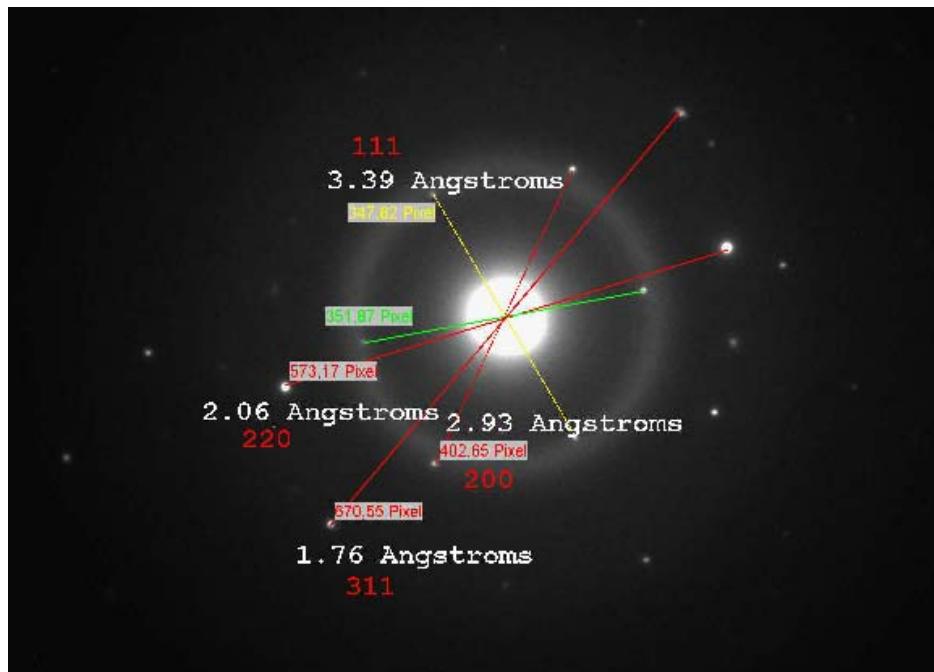
Les images en champ sombre de la vitrocéramique dopée 2% Eu<sup>3+</sup>, issue d'un recuit à 380 °C pendant 10 h (**Figure IV.2.11.a**) montrent des cristallites de tailles nanométriques et réparties dans tout le matériau. Elles sont d'une taille moyenne de 30 nm.



**Figure IV.2.11 :** Image du MET en champ sombre de la vitrocéramique GPbF2.0Eu  
(a) Cristallites dispersés (b) Agrégats de cristallite

Les cristallites peuvent aussi s'agglomérer sous forme d'agrégats (**Figure IV.2.11.b**). Dans ce cas leurs tailles sont plus grandes et peuvent atteindre jusqu'à 70 nm.

Le cliché de diffraction associé à l'image de la figure **IV.2.11** présente une large tache centrale correspondant à la diffraction de la matrice entourée de nombreuses tâches de diffraction situées sur des cercles correspondant aux différentes familles de plans réticulaires. Le paramètre de maille déduit du cliché de diffraction de la vitrocéramique GPbF<sub>2.0</sub>Eu ( $a = 5.864 \text{ \AA}$ ) est en bon accord avec la valeur déduite du diagramme DRX ( $a = 5.868 \text{ \AA}$ ).



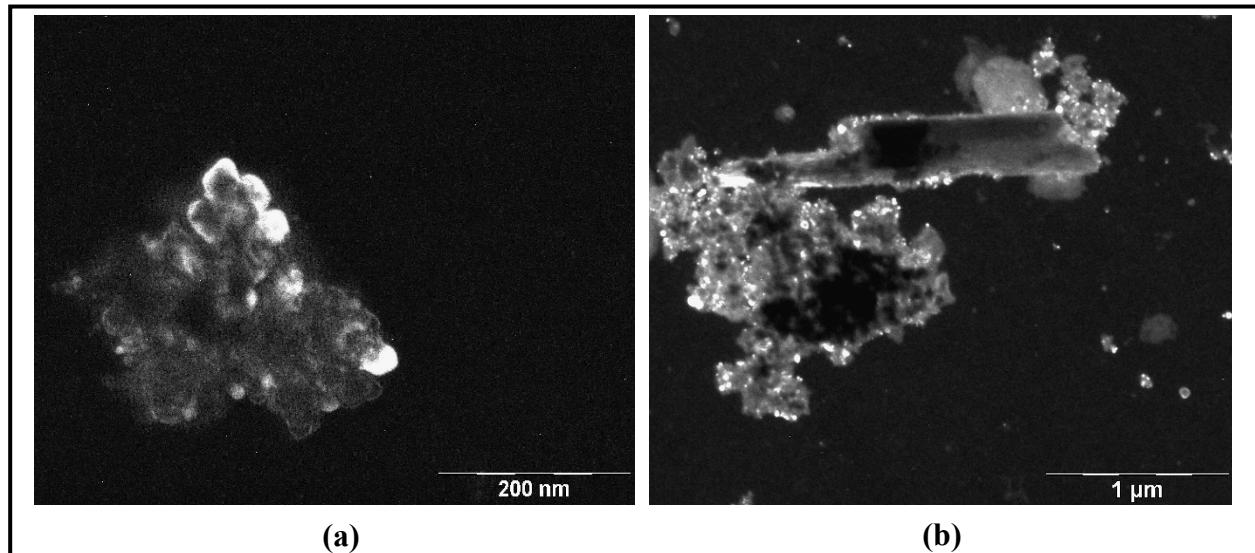
**Figure IV.2.12 :** Cliché de Diffraction associé à l'image de la figure IV.2.11(a)

### b. Caractérisation par MET de la poudre nanométrique

Nous avons procédé à l'extraction des cristallites à partir de la matrice vitreuse par voie chimique décrite au § **II.4.3.c**.

Nous avons utilisé une solution d'acide HF à 10%. Nous obtenons une fine poudre que nous dénommons **poudre nanométrique**. Cette poudre est rebroyée dans un peu d'éthanol puis déposée sur la grille à introduire dans le microscope.

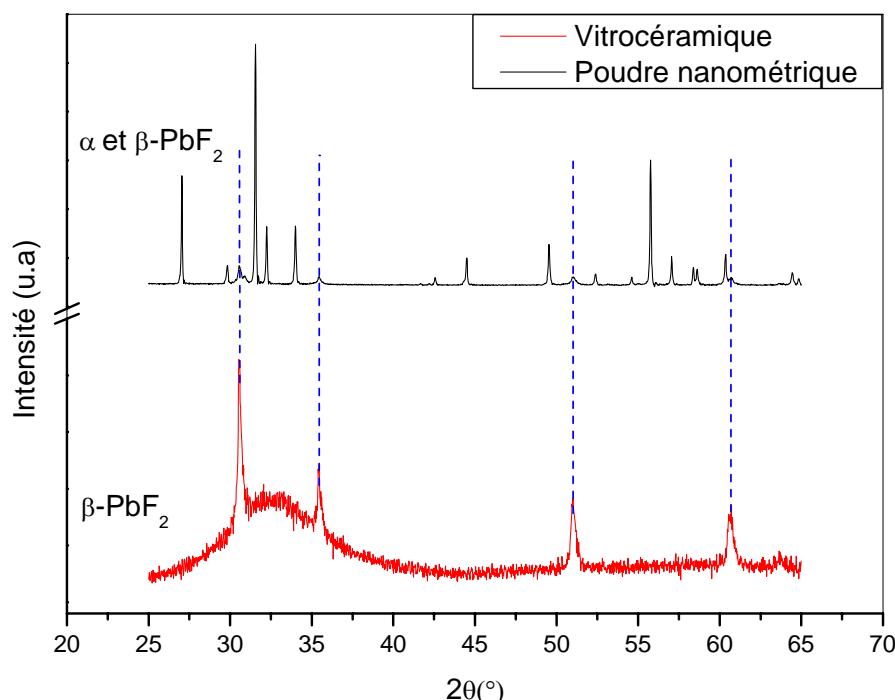
L'analyse par MET de cette poudre nanométrique montre un agglomérat de cristallites de taille moyenne 40 nm avec des cristallites de taille plus réduite (~18 nm) (**Figure IV.2.13.a**).



**Figure IV.2.13 :** Images MET de la poudre nanométrique GPbF<sub>2</sub>.0Eu

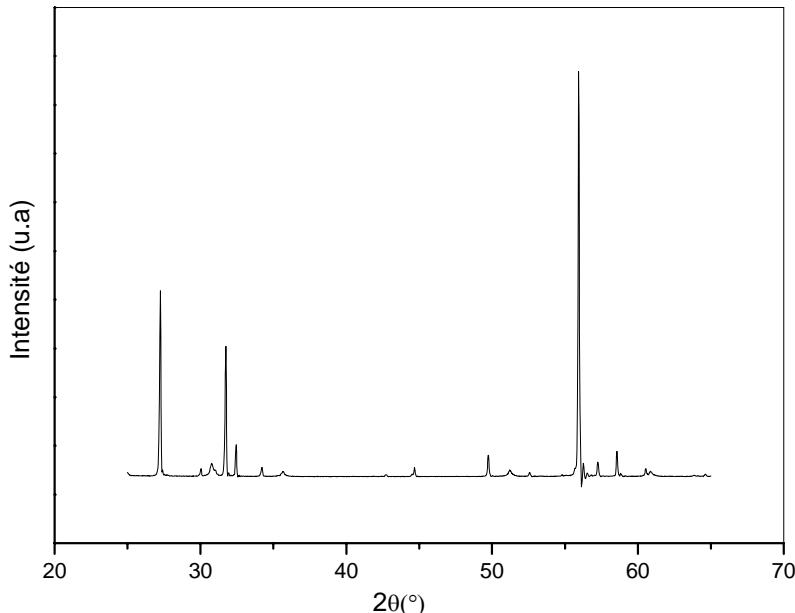
- (a) Nanoparticules  $\beta\text{-PbF}_2$
- (b) Nanoparticules  $\beta\text{-PbF}_2$  et les bâtonnets de la phase  $\alpha\text{-PbF}_2$

On peut aussi obtenir une image de cristallites sous forme de bâtonnets (**Figure IV.2.13.b)** représentant la phase  $\alpha\text{-PbF}_2$ . Cette poudre cristallisée est un mélange des deux phases  $\alpha$  et  $\beta\text{-PbF}_2$  tel que nous l'avons mis en évidence par mesure de diffraction X (**Figure IV.2.14**). En effet, suite à la dissolution dans l'acide fluorhydrique des oxydes de germanium et de plomb (composant la phase vitreuse), la présence d'ion  $\text{Pb}^{2+}$  favorisent la précipitation de la phase  $\alpha$  selon la réaction  $\text{PbO} + 2\text{HF} \rightarrow \alpha\text{-PbF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .



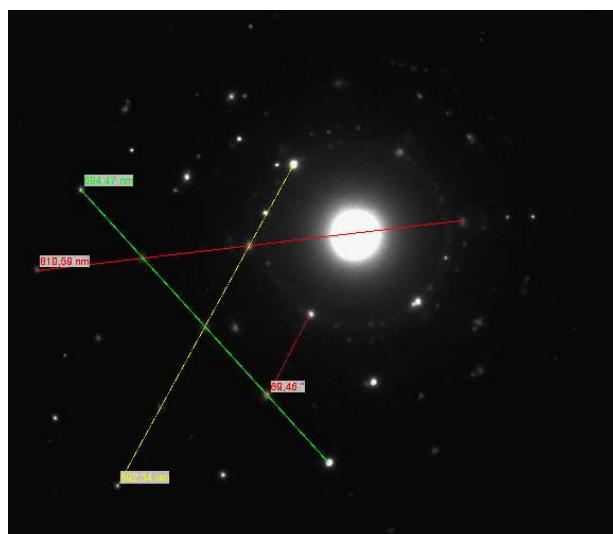
**Figure IV.2.14 :** Diagrammes DRX de la vitrocéramique GPbF<sub>2</sub>Eu et poudre nanométrique

Lorsque nous précédons à l'attaque de la même vitrocéramique dopée 2% Eu<sup>3+</sup> et recuit à 380 °C ( GPbF2.0Eu) avec une forte concentration de HF (40%) le diagramme DRX ne montre que la phase α-PbF<sub>2</sub> (**Figure IV.2.15**).



**Figure IV.2.15 :** Diagramme DRX de la poudre nanométrique de la vitrocéramique GPbF2.0Eu attaquée par HF (40%) (Phase α-PbF<sub>2</sub>)

Nous avons aussi enregistré un cliché de diffraction de cette poudre nanométrique attaquée par le HF à 10% (**Figure IV.2.16**) et déduit le paramètre de maille. La valeur trouvée est  $a = 5.877 \text{ \AA}$ . Il est à remarquer que la valeur trouvée de ce paramètre est légèrement supérieure à celle trouvée dans le cas de la même vitrocéramique broyée et non attaquée.

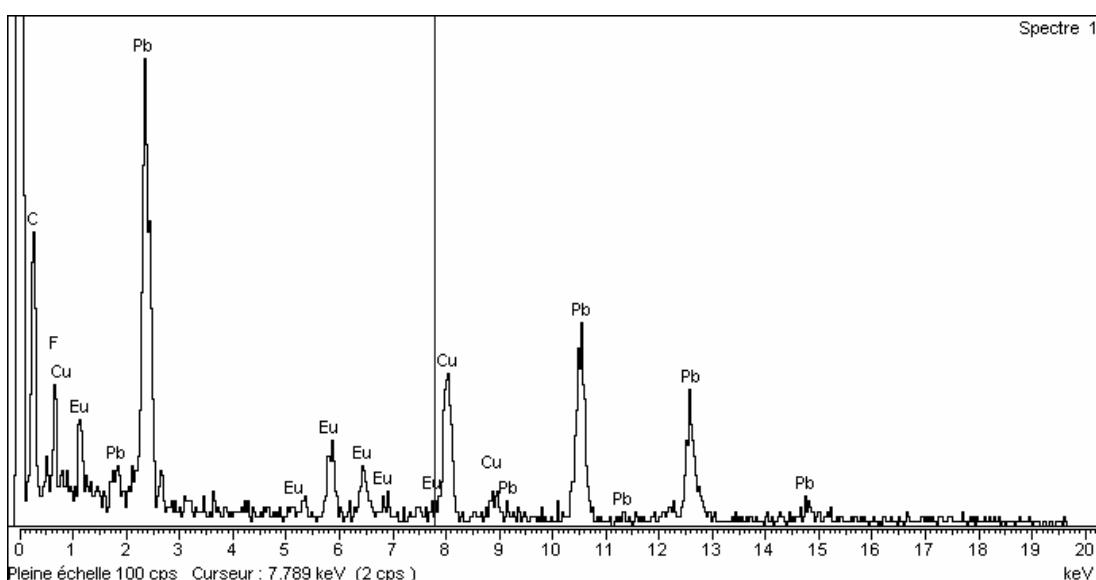


**Figure IV.2.16 :** Cliché de diffraction de la poudre nanométrique attaquée par le HF à 10%

Les résultats obtenus par microscopie MET vont de paire avec ceux des DRX précédemment cités où la phase verre entourant les cristallites est responsable du rétrécissement du paramètre de maille par rapport à la phase pure cristallisée.

### c. Microanalyse des cristallites par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie permet de déterminer la composition d'un échantillon en pourcentage atomique avec une incertitude de 0.1% sur les éléments lourds (tels que Pb, Ge et la série des lanthanides) et de 0.25% sur l'oxygène et le fluor. Nous avons analysé par EDX un échantillon de la vitrocéramique dopée 2% Eu<sup>3+</sup> (GPbF2.0Eu) et attaquée par une solution de HF à 10%. L'analyse des cristallites sur plusieurs endroits a bien révélé la présence de l'europium (**Figure IV.2.17**). Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau IV.2.3**.

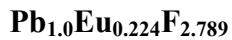


**Figure IV.2.17 :** Analyse EDX de la vitrocéramique dopée 2% Eu<sup>3+</sup> (GPbF2.0Eu) et attaquée par une solution HF à 10%

Eléments	Pb	Eu	F	Eu/Pb
% at. expérimental	24.92	5.58	69.50	<b>0.224</b>
% at. initial	<b>25</b>	<b>6.25</b>	<b>68.75</b>	<b>0.250</b>

**Tableau IV.2.3 :** Composition atomique des nanocrystallites issues de la vitrocéramique GPbF2.0Eu

La composition des cristallites mesurées est donc :



Le rapport expérimental Eu/Pb est légèrement inférieur au rapport initial. Ceci traduit que la quasi-totalité des ions  $\text{Eu}^{3+}$  se sont insérés dans les nanocristallites.

### IV.3 Echantillons dopés gadolinium

#### IV.3.1 Introduction

Les ions  $\text{Gd}^{3+}$  insérés dans des solides cristallins ou amorphes sont connus pour leur fluorescence dans le domaine proche UV. A notre connaissance, les verres fluorogermanates de plomb dopés aux ions  $\text{Gd}^{3+}$  n'ont pas été encore étudiés. De plus, le codopage des matrice solides avec le couple d'ions  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  a déjà donné lieu à un transfert d'énergie efficace dans plusieurs composés [6 - 8]. Nous avons introduit les ions  $\text{Gd}^{3+}$  dans la composition des verres étudiés sous forme de fluorure  $\text{GdF}_3$ .

#### IV.3.2 Synthèse des verres et vitrocéramique dopés par des ions Gd

Nous avons synthétisé des verres de composition de base :



dopés à différents concentrations de fluorure de gadolinium ( $\text{GdF}_3$ ) et toujours selon le même mode de synthèse précédemment cité pour l'erbium et l'euroium. Les concentrations en Gd traitées sont :  $x = 0.25 - 0.5 - 1.0 - 1.5 - 1.75$  et  $2.0\%$ .

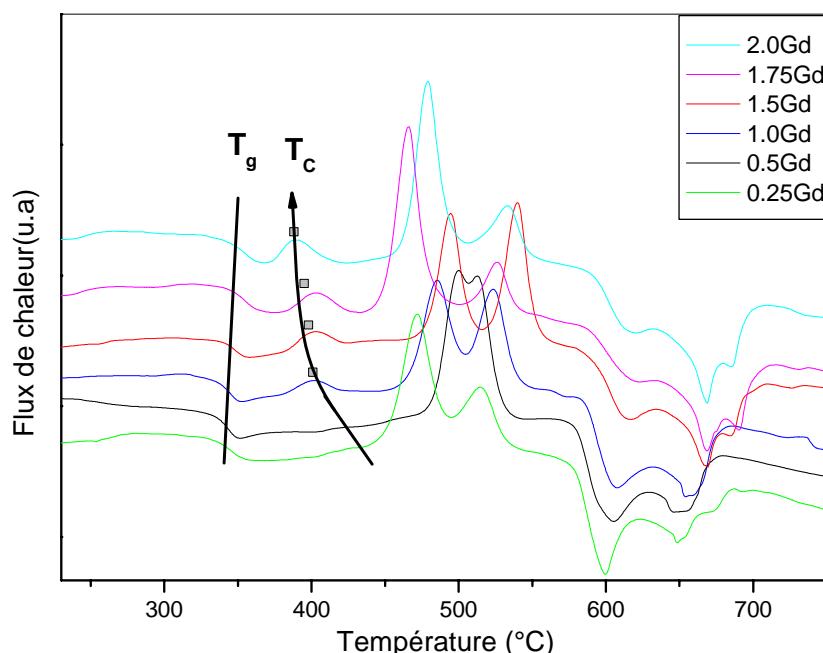
Nous avons reporté dans le **tableau IV.3.1** l'ensemble des échantillons élaborés et mentionné leurs dénominations afin de faciliter leurs citations dans les paragraphes qui vont suivre. Il est à noté que tous les verres élaborés sont transparents. Nous avons procédé à un recuit préliminaire à  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 2 h afin d'augmenter leur résistance mécanique.

Composition de la matrice			Composition De dopant	Nomenclature des verres	Qualité optique
GeO <sub>2</sub>	PbO	PbF <sub>2</sub>			
50	40	10	0.25	GPbF0.25Gd	Transparent
50	40	10	0.5	GPbF0.5Gd	Transparent
50	40	10	1.0	GPbF1.0Gd	Transparent
50	40	10	1.5	GPbF1.5 Gd	Transparent
50	40	10	1.75	GPbF1.75Gd	Transparent
50	40	10	2.0	GPbF2.0 Gd	Moins transparent

**Tableau IV.3.1 : Composition et nomenclature des verres élaborés dopés gadolinium**

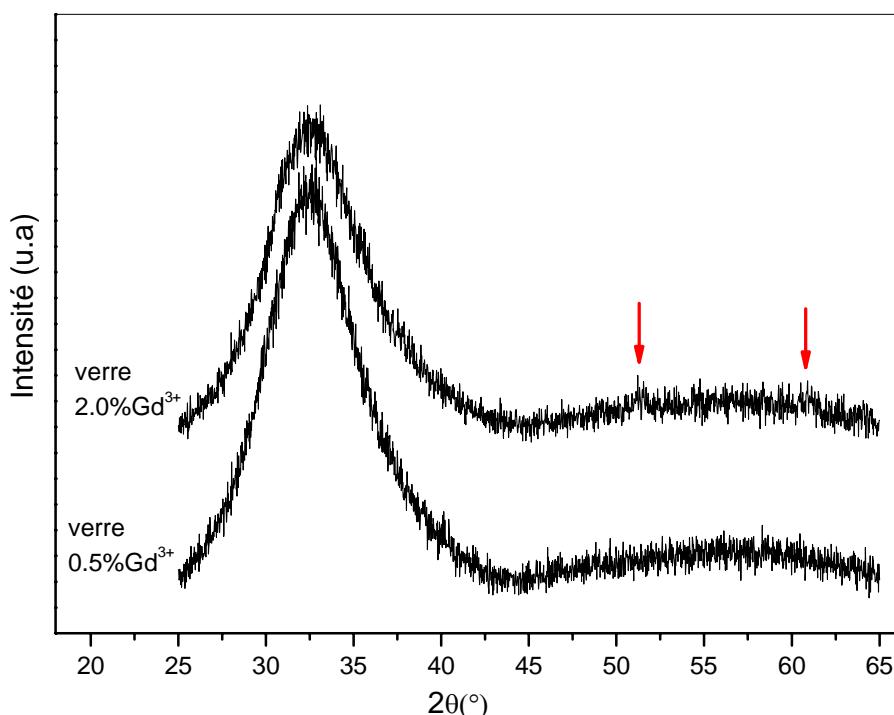
### IV.3.3 Caractérisation par ATD des verres dopés Gadolinium

Nous avons analysé par ATD toute la série des échantillons GPbFxGd ( $x = 0.25 - 0.5 - 1.0 - 1.5 - 1.75 - 2.0$ ). Les courbes d'ATD relatives à toutes ces compositions sont reportées sur la **figure IV.3.1**.



**Figure IV.3.1 : Courbe d'ATD des verres GPbFxGd**

Nous observons les mêmes effets thermiques que pour le cas d'un dopage à l'euroium : La température de transition vitreuse T<sub>g</sub> reste quasiment constante autour de 337 °C, la température de cristallisation T<sub>c</sub> décroît avec la concentration en ion dopant traduisant une diminution de la stabilité de verre. D'ailleurs pour la composition extrême à 2%, l'observation à l'œil nu du verre correspondant montre qu'il n'est pas aussi transparent que les autres verres reflétant un tout début de démarrage d'une dévitrification spontanée du verre. Cette affirmation a été confirmée lors de l'enregistrement des diagrammes DRX (**Figure IV.3.2**). Sur le diffractogramme du verre à 2.0%, on peut deviner l'apparition des pics de diffraction (220) et (311) autour des positions  $2\theta = 51^\circ$  et  $61^\circ$ .



**Figure IV.3.2 :** Diagramme DRX des verres GPbFxGd (0.5 et 2.0% Gd)

#### IV.3.4 Etude de la dévitrification des verres GPbFxGd et caractérisation par DRX

##### a. Etude de la dévitrification

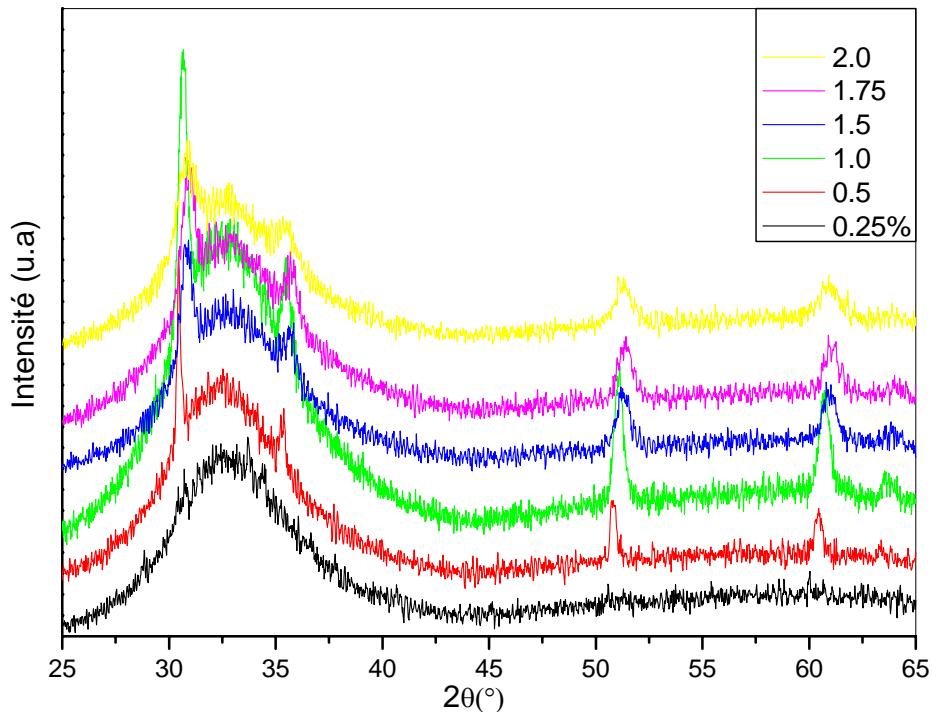
Tous les verres GPbFxGd ( $x = 0.25 - 0.5 - 1.0 - 1.5 - 1.75$  et 2.0) ont subi un traitement de dévitrification selon le protocole usuel déjà utilisé et dans les conditions mentionnées dans le **tableau IV.3.2** ci dessous.

GPbFxGd	Recuit		Qualité optique
	Température (°C)	Durée (h)	
GPbF0.25Gd	400	12	<b>Opaque</b>
GPbF0.5Gd	390	10	<b>Opaque</b>
GPbF1.0Gd	390	10	<b>Translucide</b>
GPbF1.5 Gd	390	10	<b>Translucide</b>
GPbF1.75Gd	385	10	<b>Translucide</b>
<b>GPbF2.0Gd</b>	<b>385</b>	<b>10</b>	<b>Opaque</b>

**Tableau IV.3.2 :** Conditions de recuit et qualité optique pour l'obtention des vitrocéramiques à partir des verres GPbFxGd

### b. Caractérisation des vitrocéramiques GPbFxGd par DRX

Nous avons enregistré les diagrammes DRX de toutes les vitrocéramiques obtenues (**Figure IV.3.3**). Il est bien clair à partir de ces diffractogrammes, qu'il y a dévitrification des verres de départ.



**Figure IV.3.3 :** Diagrammes DRX des vitrocéramiques dopées par des ions  $Gd^{3+}$

On obtient bien les cinq pics de diffraction de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$ . Néanmoins, dans le cas de la plus faible concentration en ion Gd, en l'occurrence  $x = 0.25$ , le diagramme DRX ne fait apparaître qu'une infime dévitrification au vu des pics presque confondus avec le bruit du

diagramme. En revanche, on peut voir émerger des pics sur la bande large du verre montrant le début de cristallisation d'oxydes mixte de plomb et germanium du fait d'un traitement plus long (12 h) et à plus haute température (400 °C).

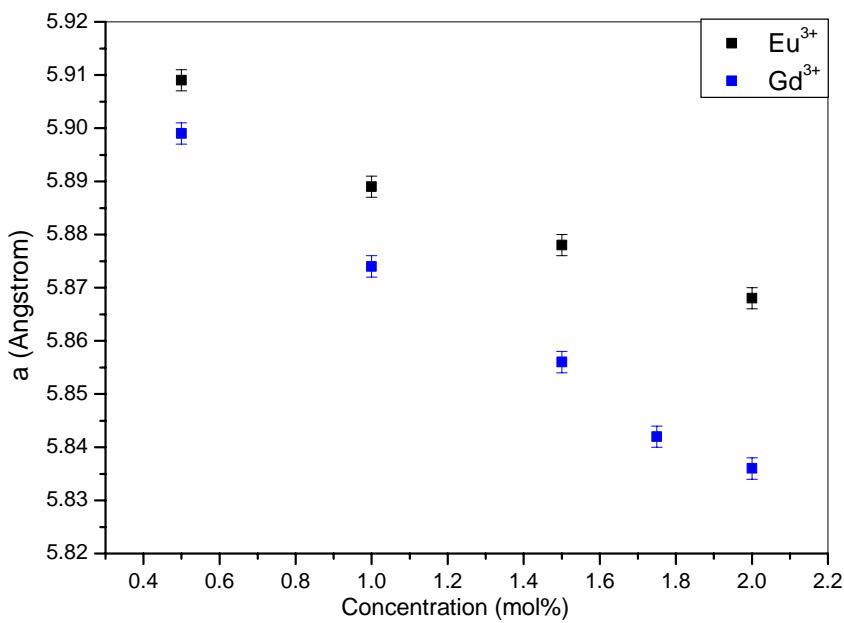
Nous avons exploité ces diagrammes de diffraction X pour estimer la taille des cristallites, le taux de cristallisation et le paramètre de maille. L'ensemble des résultats est reporté dans le **tableau IV.3.3**.

Echantillon	R%	L (nm)	a (Å)
GPbFx0.5Gd	5	$43.7 \pm 1.6$	<b><math>5.899 \pm 0.002</math></b>
GPbFx1.0Gd	13	$22.4 \pm 1.4$	<b><math>5.874 \pm 0.002</math></b>
GPbFx1.5Gd	14	$15.4 \pm 1.4$	<b><math>5.856 \pm 0.002</math></b>
GPbFx1.75Gd	14	$14.4 \pm 1.6$	<b><math>5.842 \pm 0.002</math></b>
<b>GPbFx2.0Gd</b>	<b>13</b>	<b><math>14.0 \pm 1.5</math></b>	<b><math>5.836 \pm 0.002</math></b>

**Tableau IV.3.3 :** Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX (**R** étant le rapport de cristallisation, **L** la taille des cristallite et **a** le paramètre de maille)

Il ressort de cette étude que la taille des cristallites varie, selon la composition, de 14 à 44 nm. La taille des cristallites diminue au fur et à mesure que la concentration en ions gadolinium augmente. Quant au taux de cristallisation R, nous avons noté qu'il augmente avec la concentration en ions Gd.

L'analyse du paramètre de maille a montré qu'il diminue à mesure que la concentration en ions Gd augmente comme ce fut le cas des ions Eu. Si l'on trace cette évolution pour les deux ions Eu et Gd (**Figure IV.3.4**), on peut constater que la droite représentant l'évolution du paramètre de maille dans le cas d'Eu se situe au dessus de celle du Gd. Un tel résultat est bien en accord avec le rayon de Shannon de chacun des ions ( $r_{Pb^{2+}} = 1.31 \text{ \AA}^\circ$ ) [9], ( $r_{Eu^{3+}} = 1.066 \text{ \AA}^\circ$ ,  $r_{Gd^{3+}} = 1.053 \text{ \AA}^\circ$ ) [10].



**Figure IV.3.4 :** Evolution du paramètre de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  dans les vitrocéramiques monodopées  $\text{Eu}$  et  $\text{Gd}$

#### IV.4 Echantillon codopés europium- gadolinium

##### IV.4.1 Introduction

Dans la littérature, il y a lieu toujours de présenter une description de l'environnement des ions de terres rares dopants les matrices céramiques  $\text{PbF}_2$  et d'étudier les possibles transfert d'énergie qui peuvent avoir lieu entre ions identiques.

Nous nous sommes intéressés aux codopages  $\text{Eu-Gd}$  des mêmes matrices céramiques fluorogermanates de plomb étudiées dans le présent travail. Nous avons choisi le couple  $\text{EuF}_3/\text{GdF}_3$  à cause de son intérêt dans le domaine des transferts d'énergie par division de photons.

##### IV.4.2 Synthèse et caractérisation des verres codopés par des ions europium et gadolinium

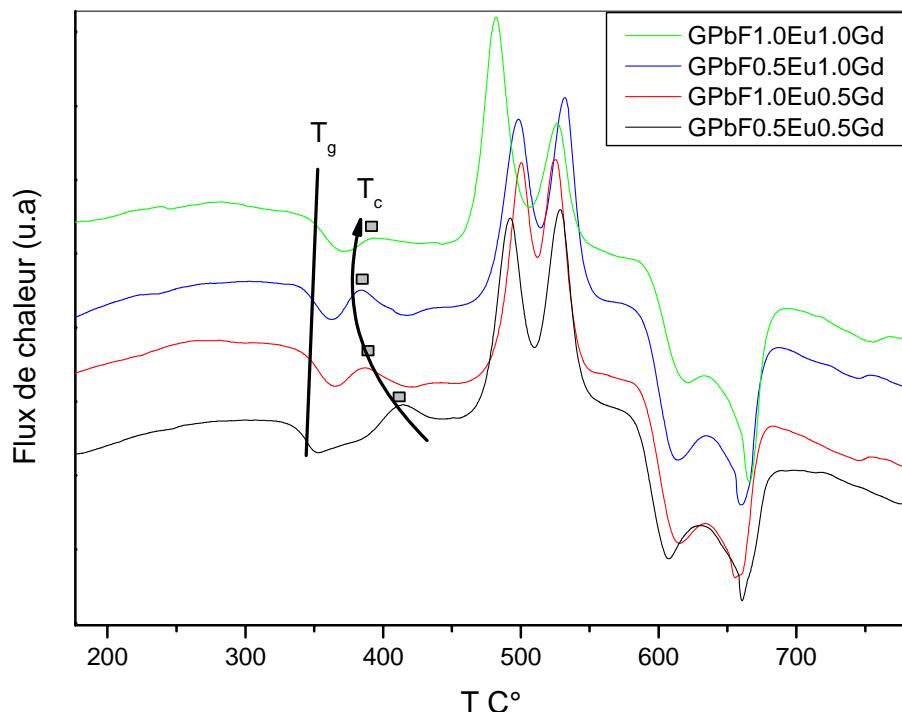
Des verres codopés par  $\text{EuF}_3$  et  $\text{GdF}_3$  de compositions  $50\%\text{GeO}_2 - 40\%\text{PbO} - 10\%\text{PbF}_2 - x\text{EuF}_3$  et  $y\text{GdF}_3$  avec  $(x, y) = [(0.5, 0.5); (0.5, 1.0); (1.0, 0.5); (1.0, 1.0)]$  ont été synthétisés toujours selon le même procédé employé jusqu'ici pour les autres verres étudiés.

L'ensemble des échantillons élaborés est reporté sur le **tableau IV.4.1**. Nous avons remarqué que l'échantillon de composition  $(x = 1.0, y = 1.0)$  semble être déjà résistant avant même qu'on effectue le traitement thermique utilisé à cet effet (recuit 2 h à  $300^\circ\text{C}$ ).

Matrice	Concentration des dopants	Référence échantillon	Qualité optique des échantillons
50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	0.5%Eu <sup>3+</sup> + 0.5%Gd <sup>3+</sup>	GPbF 0.5Eu0.5Gd	<b>Transparent</b>
50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	0.5%Eu <sup>3+</sup> + 1.0%Gd <sup>3+</sup>	GPF 0.5Eu1.0Gd	<b>Translucide</b>
50%GeO <sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF <sub>2</sub>	1.0%Eu <sup>3+</sup> + 0.5%Gd <sup>3+</sup>	GPF 1.0Eu0.5Gd	<b>Opaque</b>
<b>50%GeO<sub>2</sub> + 40%PbO + 10%PbF<sub>2</sub></b>	<b>1.0%Eu<sup>3+</sup> + 1.0%Gd<sup>3+</sup></b>	<b>GPF 1.0Eu1.0Gd</b>	<b>Opaque</b>

**Tableau IV.4.1 :** Composition molaire et aspect des verres codopés élaborés

Nous avons ensuite procédé à l'analyse thermique de ces verres (**Figure.IV.4.1**). Il s'avère de ces courbes d'ATD que le verre le plus stable est le verre de composition (0.5 , 0.5). La température T<sub>g</sub> ne varie que faiblement alors la température de cristallisation T<sub>c</sub> diminue lorsque l'une ou l'autre des concentrations x, y augmente.

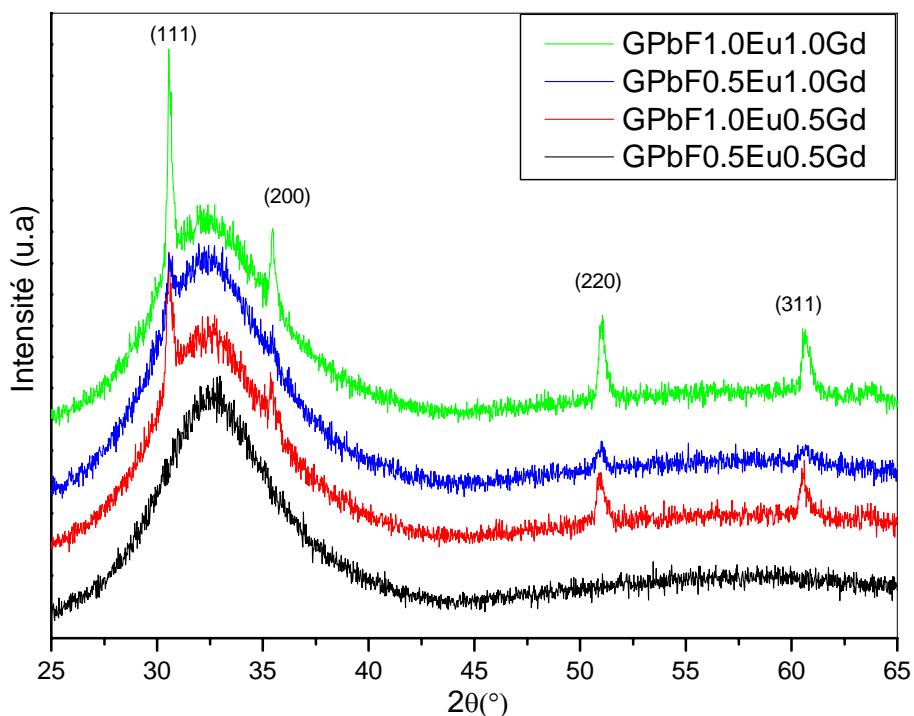


**Figure IV.4.1 :** Courbe d'ATD des verres codopés "GPbFxEuGd"

Les verres élaborés sont aussi caractérisés par DRX. Seul le diffractogramme de la composition (0.5 , 0.5) ne montre pas de présence de pics de cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$  (**Figure IV.4.2**). Par contre, pour le reste des compositions [(0.5 , 1.0) ; (1.0 , 0.5) et (1.0 , 1.0)], tous les diffractogrammes montrent clairement la présence des pics de diffraction correspondant à cette phase. Dès cette étape, nous nous sommes intéressés à la mesure du taux de cristallisation et à la taille des cristallites déjà formées. Le **tableau IV.4.2** récapitule l'ensemble des résultats trouvés.

Echantillon	R%	L (nm)
GPbFx1.0Eu0.5Gd	6	<b><math>26.3 \pm 1.4</math></b>
GPbFx0.5Eu1.0Gd	3	<b><math>29.8 \pm 1.6</math></b>
<b>GPbFx1.0Eu1.0Gd</b>	<b>8</b>	<b><math>30.1 \pm 1.4</math></b>

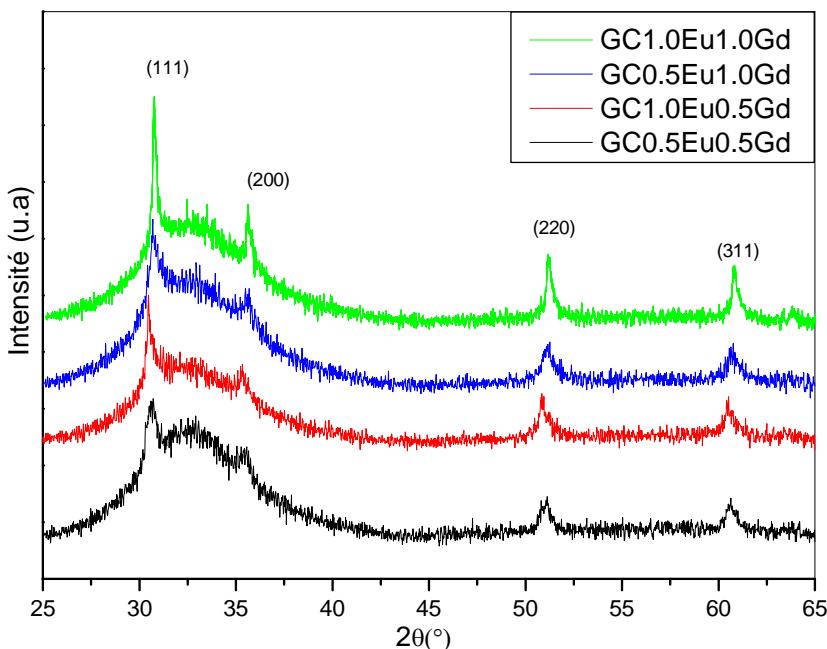
**Tableau IV.4.2 :** Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX des verres "GPbFxEuGd"



**Figure IV.4.2 :** Diagramme DRX des verres codopés "GPbFxEuGd"

#### IV.4.3 Synthèse et caractérisation des vitrocéramiques GCxEuyGd

Pour les quatre compositions, nous avons utilisé les mêmes conditions de recuit 360 °C pendant 10 h. Les diagrammes DRX correspondant à ces compositions sont superposés sur la **figure IV.4.3**. Tous les échantillons présentent une cristallisation de la phase  $\beta\text{-PbF}_2$ . L'exploitation de ces diffractogrammes a permis de déduire le paramètre de maille, la taille des cristallites ainsi que le taux de cristallisation (**Tableau IV.4.3**).



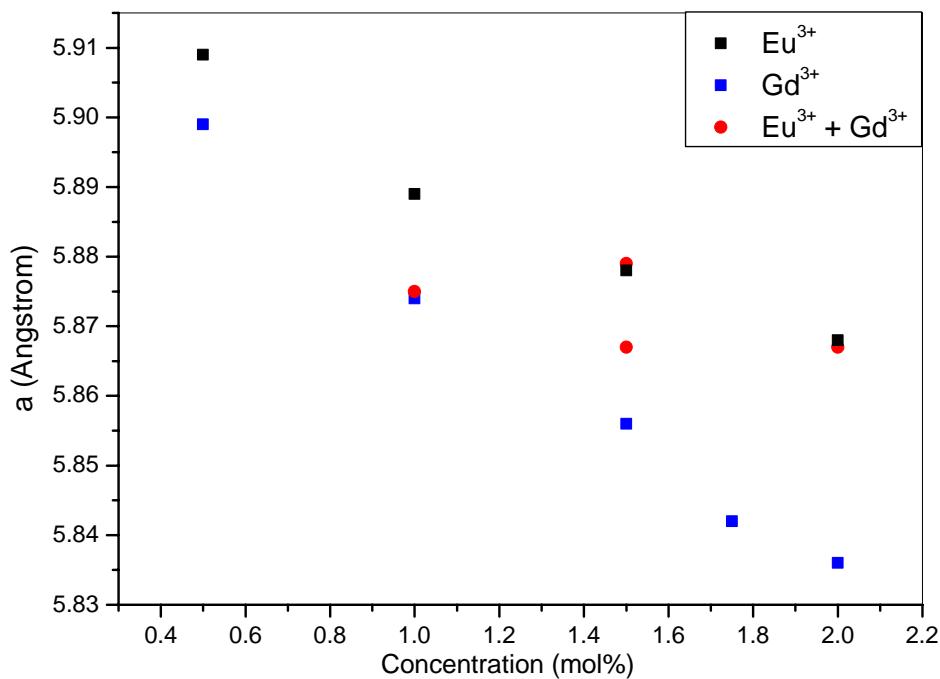
**Figure IV.4.3 :** Diagramme DRX des vitrocéramiques GCxEuyGd

Echantillon	R%	L (nm)	a (Å)
GC0.5Eu0.5Gd	6	$18.1 \pm 1.7$	<b><math>5.875 \pm 0.002</math></b>
GC1.0Eu0.5Gd	15	$16.7 \pm 1.4$	<b><math>5.879 \pm 0.002</math></b>
GC0.5Eu1.0Gd	14	$14.4 \pm 1.3$	<b><math>5.867 \pm 0.002</math></b>
<b>GC1.0Eu1.0Gd</b>	<b>14</b>	<b><math>14.4 \pm 1.6</math></b>	<b><math>5.867 \pm 0.002</math></b>

**Tableau IV.4.3 :** Données relatives à la simulation des pics de diffraction des diagrammes DRX des vitrocéramiques GCxEuyGd

Il ressort de la comparaison entre les cristallites déjà formées pendant la coulée du verre que le taux de cristallisation a presque doublé après l'étape de recuit. La taille des cristallites a plutôt diminué au cours de cette étape. L'évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en ions dopants aussi bien pour le cas du mondopage Eu ou Gd

que pour le cas du codopage Eu, Gd a été présentée sur la **figure IV.4.4**. Les valeurs de paramètres de l'ensemble des concentrations monodopées ou codopées sont en accord avec les tailles des ions Eu et Gd ( $r_{Eu^{3+}} > r_{Gd^{3+}}$  ).



**Figure IV.4.4 :** Evolution du paramètre de la phase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dans les vitrocéramiques GCxEu, GCxGd et GCxEuyGd

## Références de chapitre IV

- [1] G. Dantelle, Thèse de Doctorat, *Université Pierre et Marie Curie Paris VI*, **(2006)**
- [2] A. Hruby, *Czech. J. Phys., Sect B*.72, 1187 **(1972)**
- [3] G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche, *J. Mater. Res.* 20 **(2005)** 472
- [4] [www.CCP14.ac.uk](http://www CCP14.ac.uk)
- [5] Fiche JCPDS 89-5516
- [6] H. Kondo, T. Hirai, S. Hashimoto, *J. Lumin.* 94-95 **(2001)** 311
- [7] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, *Appl. Phys. A* 74 **(2002)** 581
- [8] X. Zhang, J. Zhang, L. Liang, Q. Su, *Mater. Res. Bull.* 40 **(2005)** 281
- [9] W. Granier, M. Gendry, A. El Mansouri, S. Vilminot, L. Co, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 506 **(1983)** 59-67
- [10] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 **(1976)** 751

## **Chapitre V**

**Etude et caractérisation spectroscopique des verres, vitrocéramiques et céramiques du système  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  monodopé  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  et codopé  $\text{Eu}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$**

## V.1 Etude spectroscopique des échantillons dopés Er<sup>3+</sup> et Na<sup>+</sup>

### V.1.1 Introduction

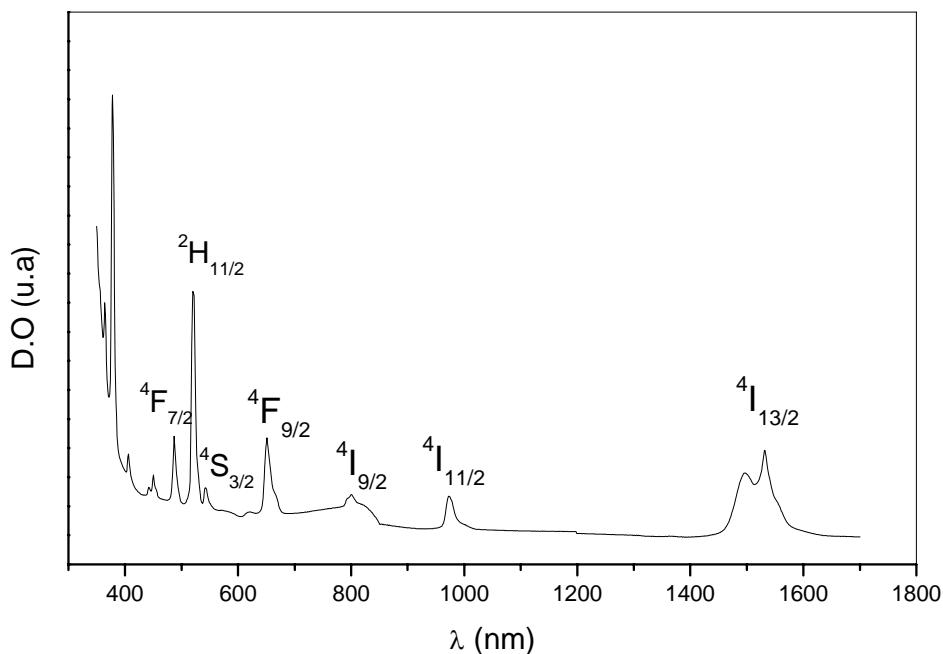
Lors de l'étude concernant la synthèse et la caractérisation thermique et structurale des verres GPF2Er/xNa puis des vitrocéramiques qui en sont issues, nous avons noté l'influence du Na<sup>+</sup> sur les propriétés thermiques et structurales de ces échantillons. Afin de bien rendre compte de cette influence, nous avons complété l'étude thermique et structurale par une étude spectroscopique sur les mêmes échantillons élaborés et fait la comparaison avec les mêmes propriétés obtenues sur un monocristal de PbF<sub>2</sub> codopés Er<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup> préparé à cet effet.

### V.1.2 Etude spectroscopique des verres GPF2Er/xNa et vitrocéramiques correspondantes

#### A. Spectroscopie d'absorption à température ambiante et à basse température (20 K)

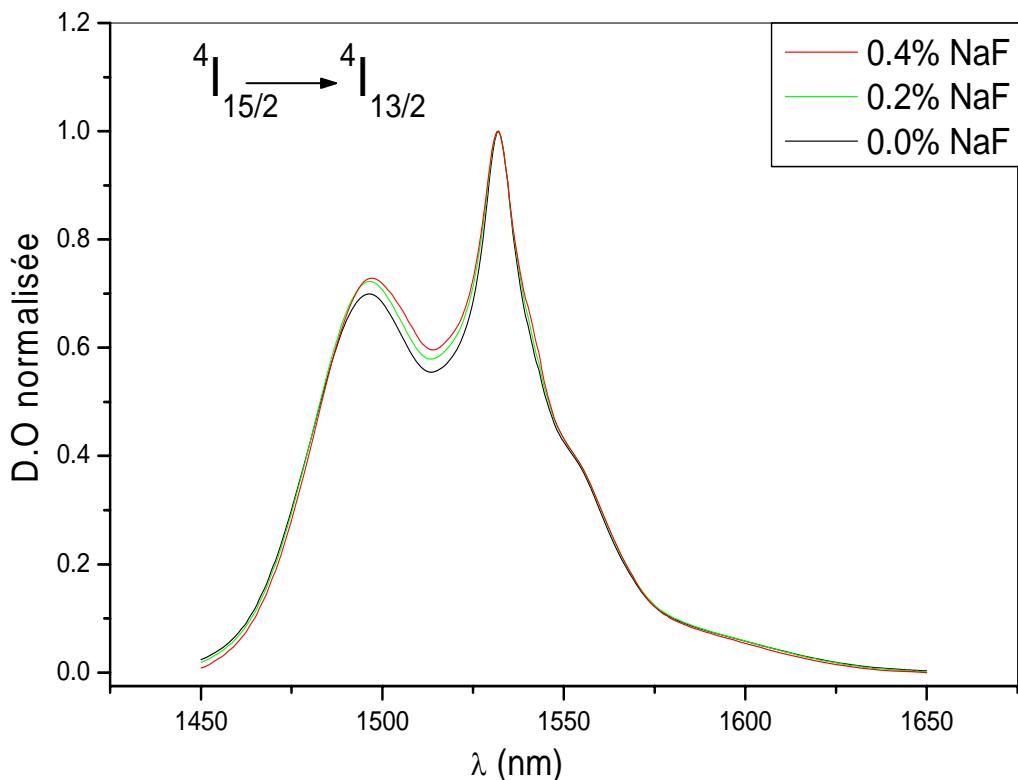
Nous présentons sur la **figure V.1.1** un spectre d'absorption global d'échantillon verre GPF2Er/0.4Na s'étendant sur le domaine électromagnétique 350 nm – 1700 nm.

Nous avons identifié l'absorption de multiplets proche IR et tous les multiplet visibles associée aux transitions à partir de l'état fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup>. La matrice verre commence à absorber dans la partie proche UV.



**Figure V.1.1 :** Spectre d'absorption à  $T = 300\text{ K}$  pour le verre GPF2Er/0.4Na dans le domaine VIS-IR

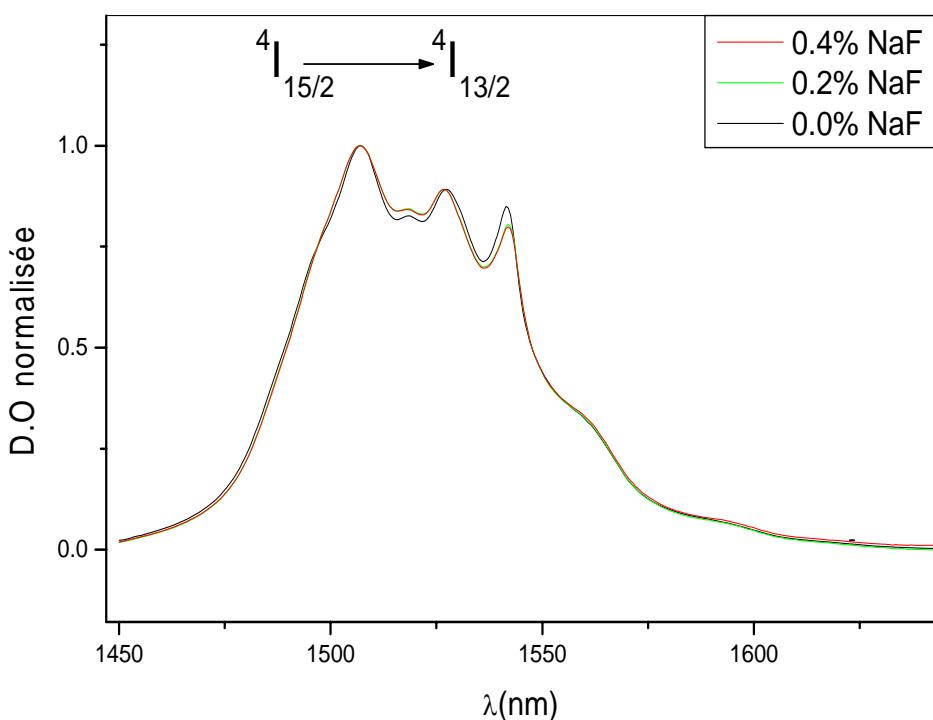
La **figure V.1.2** présente les spectres d'absorption à température ambiante du multiplet infrarouge  $^4\text{I}_{13/2}$  pour trois échantillons GPF2Er/xNa ( $x = 0, 0.2$  et  $0.4$ ). Les spectres enregistrés sont quasiment identiques. Nous avons remarqué le même comportement dans la partie visible concernant les spectres des multiplets  $^4\text{S}_{3/2}$  et  $^2\text{H}_{11/2}$ .



**Figure V.1.2 :** Spectre d'absorption à  $T = 300\text{ K}$  du multiplet  $^4\text{I}_{13/2}$  dans les verres GPF2Er/xNa

La même étude a aussi été effectuée à basse température (20 K) sans qu'il y ait d'effet bien marqué du Na sur les propriétés d'absorption des verres élaborés.

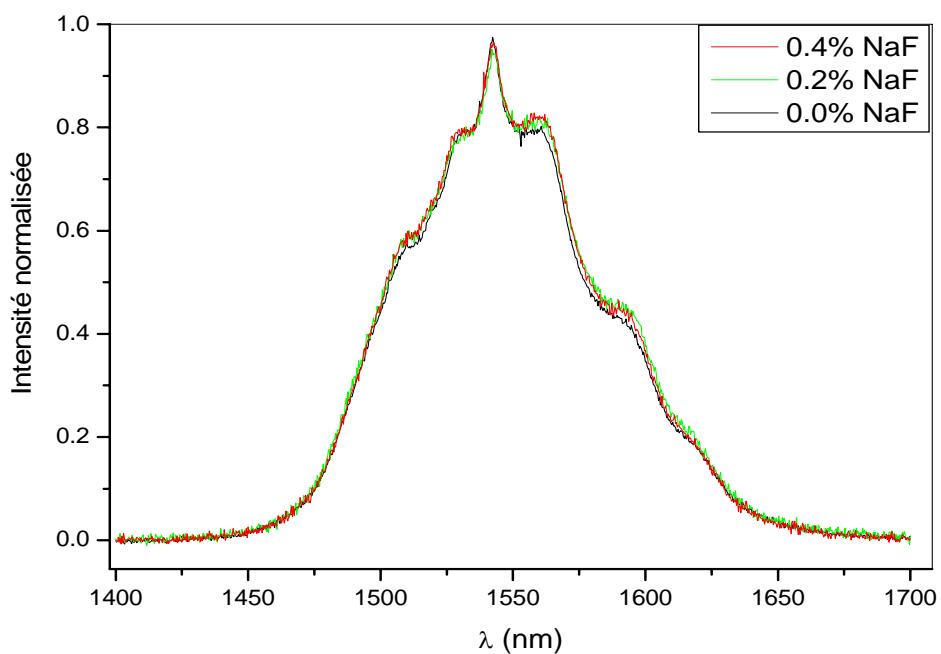
Nous avons aussi enregistré les spectres d'absorption sur des vitrocéramiques issues des verres étudiés. La **figure V.1.3** montre les spectres d'absorption à température ambiante du multiplet  $^4\text{I}_{13/2}$  des trois vitrocéramiques associées aux verres parents GPF2Er/xNa ( $x = 0, 0.2$  et  $0.4$ ). Les spectres enregistrés dans les mêmes conditions sont quasiment identiques entre eux et ne rendent pas compte de l'effet du Na. Par contre, ils diffèrent de ceux enregistrés pour les verres parents où il y a moins de résolution sur les raies d'absorption.



**Figure V.1.3 :** Spectre d'absorption à  $T = 300\text{ K}$  du multiplet  $^4I_{13/2}$  dans les vitrocéramiques

### B. Spectres d'émission à température ambiante des vitrocéramiques

Nous avons enregistré à température ambiante le spectre d'émission du niveau  $^4I_{13/2}$  vers  $^4I_{15/2}$  sur les trois vitrocéramiques précédemment analysées en absorption. Là encore, on n'enregistre pas d'effet de teneur en sodium sur le spectre d'émission (**Figure V.1.4**).



**Figure V.1.4 :** Spectres d'émission à  $T = 300\text{ K}$  du multiplet  $^4I_{13/2}$  des vitrocéramiques  $\text{GPF}_2\text{Er}/x\text{Na}$

### C. Mesure par spectroscopie RPE

L'étude précédente en spectroscopie optique n'a pas révélé d'influence du Na. Pour confirmer ce résultat, nous avons enregistré le spectre RPE du monocristal  $\text{PbF}_2:20\%\text{Er}, 4\%\text{Na}$ . Le résultat de cette étude a montré que le spectre RPE est caractéristique des ions  $\text{Er}^{3+}$  et il est identique à celui d'un échantillon ne contenant pas de sodium étudié précédemment [1]. L'analyse du même échantillon par EDX n'a pas du tout fait mention de la présence d'ions  $\text{Na}^+$  dans nos matrices verres et vitrocéramiques.

Devant cette situation paradoxale entre les propriétés thermiques et structurales, d'une part, et les propriétés spectroscopiques, d'autre part, on pourrait se demander s'il n'y a pas eu un phénomène de ségrégation du sodium au niveau du pourtour de l'échantillon ou carrément le sodium n'est certainement pas entré en solution solide dans  $\text{PbF}_2$ . Il n'y a pas, comme nous l'espérons, de compensation de charge locale de type  $2 \text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Er}^{3+}$ .

## V.2 Etude spectroscopique des échantillons dopés $\text{Eu}^{3+}$

### V.2.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons une étude spectroscopique des verres, vitrocéramiques et céramiques élaborés monodopés par des ions trivalents  $\text{Eu}^{3+}$ . Cette investigation vise notamment à comprendre d'une part le rôle de  $\text{PbF}_2$  qui, dans les verres fluorogermanates, cristallise avant les composants oxydes du verre et en incorporant l'ions lanthanide dopant [2 - 5] et d'autre part connaître l'environnement de l'ion dopant.

Dans cette étude, nous utilisons l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , qui a été introduit dans la composition du verre ou de la céramique sous forme de fluorure  $\text{EuF}_3$  et dans un cas sous forme d'oxyde  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Les propriétés optiques de cet ion sont très sensibles à son environnement [6] et ceci explique le fait que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  sont fréquemment utilisés en tant que sonde structurale [7]. Plusieurs études ont déjà été consacrées à la luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans des verres fluorogermanates [8 - 10] et fluorosilicates [8, 11 - 13] contenant  $\text{PbF}_2$  ainsi que dans les verres germanates, sans ajout de fluorure de plomb [14]. Toutes les études ont révélé que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  jouent le rôle d'agent nucléant dans la formation des nanocristaux de  $\beta\text{-PbF}_2$  insérant ce même ion dopant.

Dans ce qui suit, nous exposons les propriétés optiques des ions Eu<sup>3+</sup> dopants les différents matrices étudiées (verres fluorogermanates, vitrocéramiques associées ainsi les céramiques β-PbF<sub>2</sub>).

### V.2.2 Spectroscopie des ions Eu<sup>3+</sup> dopants les matrices verres du système oxyde GeO<sub>2</sub> - PbO et du système oxyfluorure GeO<sub>2</sub> - PbO - PbF<sub>2</sub>

#### A. Photoluminescence des verres

Nous disposons de deux séries de verres dopés europium tel que nous l'avons présenté au précédent chapitre : La première série de verres concerne les verres oxydes dopés par deux composés d'europium (EuF<sub>3</sub> et Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de composition :



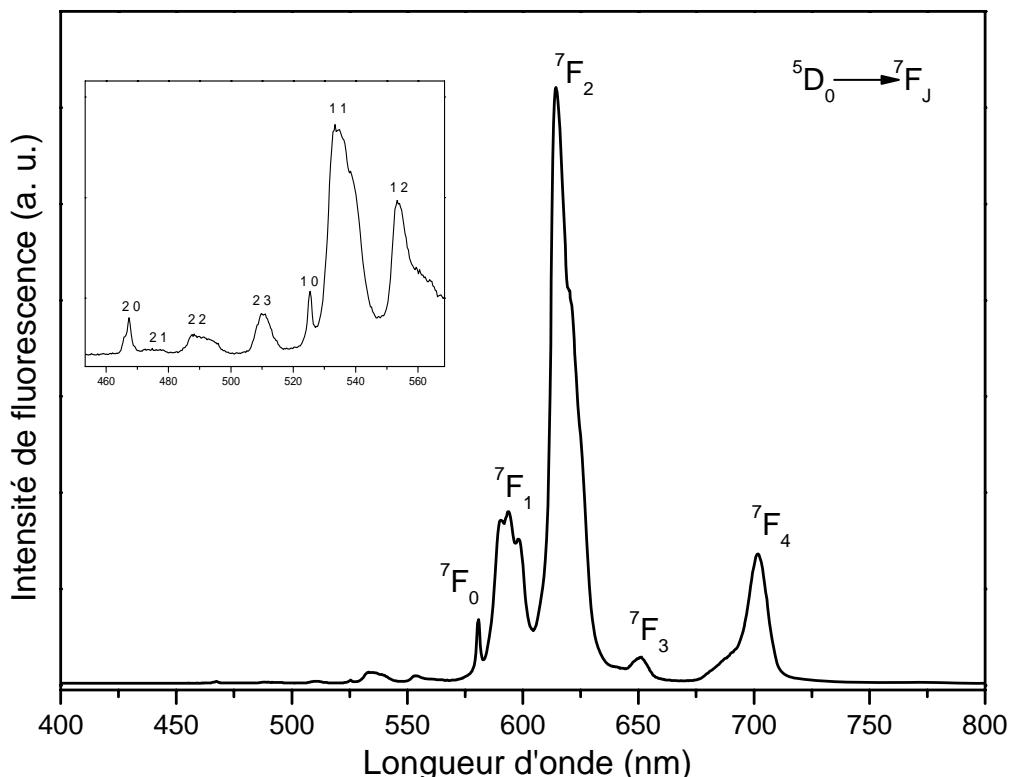
La deuxième série des verres oxyfluorures de composition 50GeO<sub>2</sub> – 40PbO – 10PbF<sub>2</sub> – x EuF<sub>3</sub> avec différentes concentrations d'EuF<sub>3</sub>, x = 0.5 – 1.0 – 1.5 – 2.0. Les échantillons de cette deuxième série de verres sont notés GPbFxEu.

Pour chaque verre, on a mesuré, à température ambiante, les spectres de luminescence et la durée de vie des niveaux fluorescents <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, <sup>5</sup>D<sub>1</sub> et <sup>5</sup>D<sub>2</sub> de l'ion Eu<sup>3+</sup>. La luminescence a été excitée à 393 ou à 467 nm, dans les niveaux <sup>5</sup>L<sub>6</sub> ou <sup>5</sup>D<sub>2</sub> de l'ion europium respectivement. Ces excitations permettent l'observation des émissions issues des niveaux <sup>5</sup>D<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>1</sub> et <sup>5</sup>D<sub>0</sub>. Une source d'excitation pulsée (OPO pompé par la 3<sup>ème</sup> harmonique d'un laser YAG:Nd pulsé) et une caméra CCD interfacée avec un ordinateur en permis l'enregistrement des déclins de la fluorescence. Nous avons décrit ce montage au § III.B.2. Certaines durées de vie ont également été remesurées en remplaçant la caméra par un photomultiplicateur (PM). Aucune différence significative de mesure n'a été constatée avec les deux méthodes, pourvu que la résistance de charge sur laquelle débite le PM ne soit pas trop élevée, notamment pour la mesure des durées de vie courtes (niveaux <sup>5</sup>D<sub>1</sub> et <sup>5</sup>D<sub>2</sub>). Quelques spectres d'excitation de la luminescence ont également été obtenus au moyen d'un spectro-fluorimètre Cary Eclipse dont le principe de fonctionnement a été décrit au § III.B.2.

Trois verres, en l'occurrence GEuO, GEuF et GPbF0.5Eu, ont été comparés. La comparaison des deux premiers verres visait l'étude d'un éventuel effet mémoire dans le verre, leuropium pouvant se souvenir de son environnement dans le composé (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou EuF<sub>3</sub>) utilisé pour le dopage du verre. Un tel effet a déjà été mis en évidence pour Er<sup>3+</sup> par M. Mortier [15, 16].

Le troisième verre, d'une composition permettant l'obtention de vitrocéramiques oxyfluorées transparentes par dévitrification partielle, devait permettre d'étudier l'influence de l'ajout de  $\text{PbF}_2$  sur l'environnement de l'euroium dans le verre. On pense ainsi mieux comprendre l'effet nucléant de  $\text{Eu}^{3+}$  [10, 11, 17] sur la formation des nanoparticules de  $\beta\text{-PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$  dans ces vitrocéramiques oxyfluorées transparentes que nous aborderons en détail dans le paragraphe suivant.

La **figure V.2.1** présente le spectre de luminescence à température ambiante du verre GEuF, excitée à 467 nm (dans la transition  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ). On observe les émissions à partir des niveaux  $^5\text{D}_2$ ,  $^5\text{D}_1$  et  $^5\text{D}_0$ . Les attributions des différents pics sont données sur les spectres. Les raies d'émission à partir de  $^5\text{D}_0$  sont les plus fines, par suite de l'absence de dégénérescence de ce terme spectral ( $J = 0$ ). Les raies d'émission issues des autres niveaux sont très faibles et assez larges. En effet, plusieurs sous niveaux, peuplés thermiquement à température ambiante, contribuent à l'émission, mais la résolution des spectres est insuffisante pour que l'on puisse séparer leurs contributions individuelles.

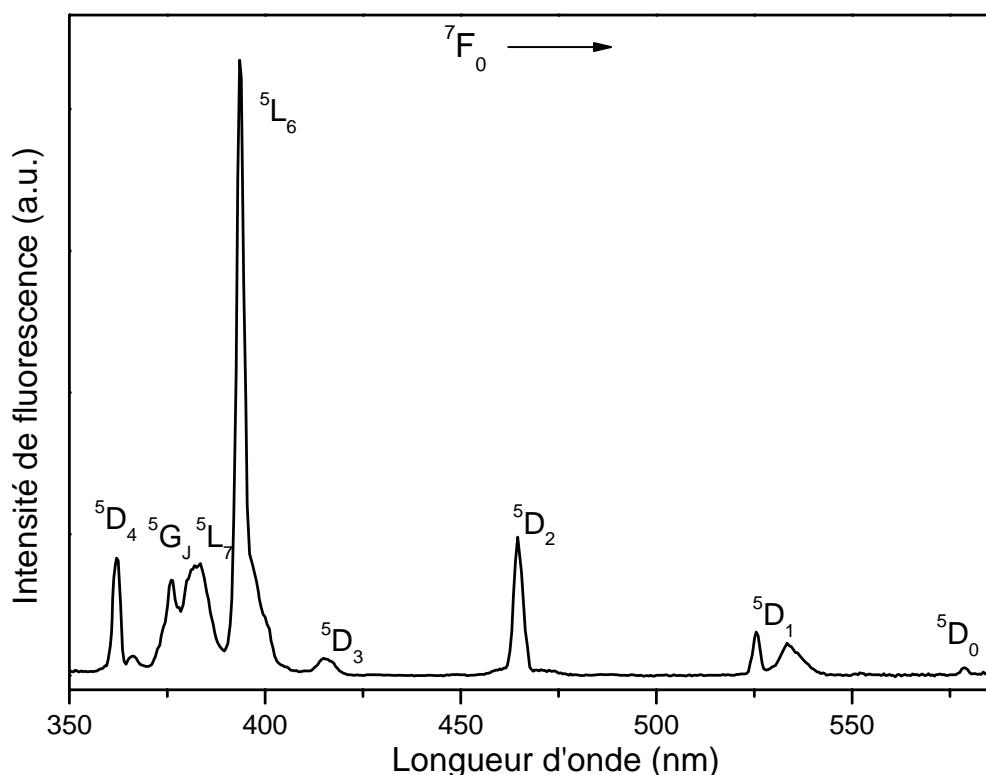


**Figure V.2.1 :** Fluorescence à température ambiante du verre GEuF excitée à 467 nm montrant les transitions issues du niveau  $^5\text{D}_0$  vers les niveaux  $^7\text{F}_{0-4}$ . L'encart présente une expansion du spectre (intensités multipliées par  $\sim 30$ ) dans la région des courtes longueurs d'onde où apparaissent les transitions issues des niveaux  $^5\text{D}_1$  et  $^5\text{D}_2$ . Sur ce spectre, les transitions  $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_{J'}$  sont notées simplement  $JJ'$ .

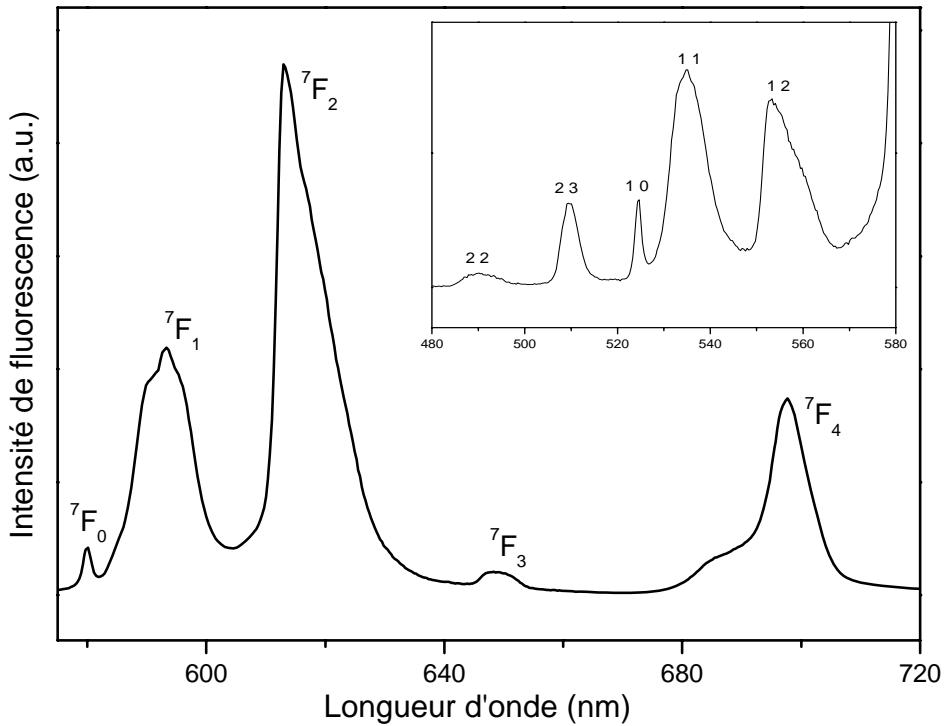
La **figure V.2.2** présente le spectre d'excitation de la luminescence à 614 nm et à température ambiante du verre GEuF. L'attribution des transitions observées est indiquée sur la figure.

Les spectres de luminescence et d'excitation du verre GEuO sont rigoureusement identiques à ceux du verre GEuF.

En ce qui concerne le verre oxyfluoré GPbF0.5Eu de très basse teneur en europium, la **figure V.2.3** donne le spectre d'émission obtenu dans des conditions expérimentales identiques à celles des spectres des verres GEuF et GEuO. Les spectres des échantillons GPbF1.0Eu, GPbF1.5Eu et GPbF2.0Eu de concentrations en ions europium plus élevées que dans le cas précédent ont une même allure. Toutefois, les largeurs de raie augmentent avec la teneur en  $\text{EuF}_3$ , de sorte que la résolution des spectres diminue. Etant donné que l'échantillon GPbF2.0Eu présente déjà une importante quantité de phase cristallisée, nous discuterons de ses propriétés optiques dans le paragraphe suivant dédié aux vitrocéramiques.



**Figure V.2.2 :** Spectre d'excitation de la fluorescence à 614 nm et à température ambiante du verre GEuF. Les niveaux terminaux des différentes transitions issues du niveau fondamental  $^7\text{F}_0$  sont indiqués sur la figure.



**Figure V.2.3 :** Fluorescence à température ambiante du verre GPbF0.5 excitée à 467 nm.  
Les transitions observées sont notées comme sur la figure V.2.1.

Les spectres des autres échantillons GPbFxEu sont très similaires à ceux de la littérature, qu'il s'agisse de matrices germanate [14], fluorogermanate [8, 10, 17] ou fluorosilicates [11, 12] dopées par Eu<sup>3+</sup>.

On constate que les spectres de luminescence des verres GPbF ont globalement la même allure que ceux des verres GEuO/GEuF. Il y a cependant des différences dans l'éclatement des différents pics et on observe une augmentation de l'intensité relative de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  par rapport à  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

Le **tableau V.2.1** rassemble les longueurs d'onde des pics d'émission les plus intenses des verres GEuF/GEuO et GPbF. Comparées à celles des deux formes cristallines de EuF<sub>3</sub> données dans la littérature. L'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  et celle issues des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  sont faibles tel que nous l'avons observé sur la **figure V.2.1**. Seule la première  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  est donnée dans le **tableau V.2.1**.

Nous avons également fait figurer dans ce tableau les valeurs des rapports R de l'intensité du pic le plus intense de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (dipolaire magnétique) sur l'intensité du pic le plus intense de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (dipolaire électrique)  $R = (^5D_0 \rightarrow ^7F_1) / (^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ .

Ce rapport est très souvent utilisé pour caractériser le site occupé par l'ion Eu<sup>3+</sup> [6, 7].

Verre	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (nm)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (nm)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (nm)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (nm)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (nm)	R (%)	Ref.
GEuO GEuF	580.8	590.5 593.7 598.1	614.2 620.6	~ 651	~ 686 701.8	29	Ce travail
GPbF0.5	579.9	590.1 593.2 596.0	613.1 618.7	647.7	685.4 697.7	44	Ce travail
$\alpha$ -EuF <sub>3</sub>	578.2	587.0 592.7 593.8	613.6 614.2 615.4 617.4 619.2	648.8 650.3	688.8 690.4 690.9 692.9 697.9 699.4	44	[18] [21]
$\beta$ -EuF <sub>3</sub>		586 592	614 619	649	688 692 697	287	[19]

**Tableau V.2.1 :** Longueur d'onde d'émission les plus intenses et valeurs du rapport R (%) pour les différents verres et les deux formes cristallines de EuF<sub>3</sub>

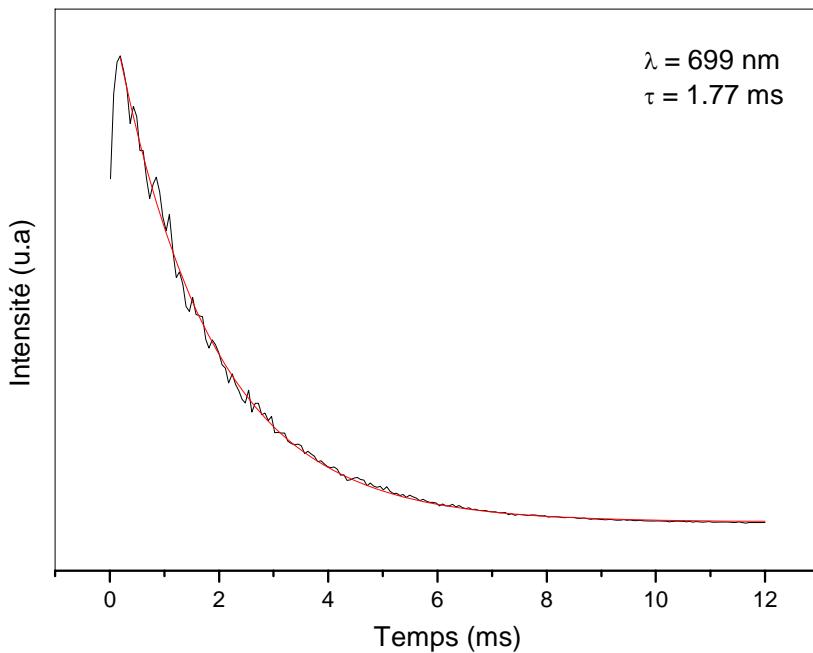
Il est à noter que malgré la forme similaire des spectres de luminescence des verres GPbF0.5Eu et GEuO/GeuF, il y a des différences significatives entre les longueurs d'onde des pics et les valeurs de R de ces verres.

Le **tableau V.2.1** indique également, à titre de comparaison, les longueurs d'onde des pics d'émission des deux variétés cristallines de EuF<sub>3</sub> [18, 19]. Le fluorure d'europium existe en effet sous deux formes cristalline :  $\alpha$ -EuF<sub>3</sub>, orthorhombique, stable jusqu'à 700 °C et  $\beta$ -EuF<sub>3</sub>, hexagonal, stable entre 700 °C et sa température de fusion (1276 °C) [20]. Toutefois, en utilisant une méthode de préparation particulière [21], on peut également obtenir la phase hexagonale (sous forme métastable) à température ambiante.

## B. Dynamique de fluorescence.

Pour chaque niveau, les mesures de durée de vie de fluorescence ont été faites sur les différentes transitions  $^5D_J \rightarrow ^7F_J'$  à température ambiante. Certains déclins présentent un

temps de montée aux temps très courts, ce qui traduit le peuplement du niveau émetteur. Mis à part ces tous premiers points, les déclins sont tous pratiquement exponentiels (**Figure V.2.4**). Pour une transition donnée, les déclins ont été enregistrés aux différents maxima observés et les différences entre les durées de vie mesurées ne dépassent pas quelques %. Les résultats donnés dans le **tableau V.2.2** sont les moyennes des différentes mesures.



**Figure V.2.4 :** Déclin du niveau  $^5D_0$  du verre GPbF1.0Eu pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  ( $\lambda = 699 \text{ nm}$ )

Verre	$\tau_{^5D_0}$ (ms)	$\tau_{^5D_1}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{^5D_2}$ ( $\mu\text{s}$ )
GEuO GEuF	1.06	16	2.1
GPbF0.5	1.6	68	6.4
GPbF1	1.7	60	5.3
GPbF1.5	1.8	50	4.6
EuF <sub>3</sub>	4.5*	-	-

**Tableau V.2.2 :** Durée de vie des états excités  $^5D_0$ ,  $^5D_1$ ,  $^5D_2$  à température ambiante pour les différents échantillons de verre. \*La durée de vie de la luminescence de EuF<sub>3</sub> est tirée de la référence [10]

Toutefois, pour la détermination de la durée de vie du niveau  $^5D_0$ , les mesures effectuées sur le pic de plus courte longueur d'onde de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  n'ont pas été prises en compte,

car la contribution de la transition  $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$  est également notable à ces longueurs d'onde, ce qui modifie le profil du déclin.

On notera que l'on détecte aisément les émissions des niveaux excités  $^5D_1$  et  $^5D_2$  dans tous les verres étudiés ici, bien qu'elles soient faibles. De telles émissions n'avaient pas été observées dans un verre oxyfluorés de composition  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CdF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $YF_3$ ,  $EuF_3$ , contenant pourtant une quantité similaire aux nôtres en  $EuF_3$ .

Les valeurs des durées de vie de luminescence de l'europium  $\tau_{^5D}$  dans les différents verres sont rassemblées dans le **tableau V.2.2**. Les verres GEuO et GEuF ont rigoureusement les mêmes durées de vie des niveaux émetteurs.

Des valeurs de  $\tau_{^5D_0}$  comparables aux nôtres, comprises entre 1 et 2 ms, ont été rapportées par plusieurs auteurs [8, 9, 11] dans des verres fluorogermanates et fluorosilicates de compositions voisines des nôtres et de teneur comparables en  $Eu^{3+}$ . Mais on trouve également des valeurs sensiblement plus élevées ( $> 3ms$ ) [13, 17]. Pour expliquer ces valeurs plus élevées de  $\tau_{^5D_0}$ , on peut remarquer que pour divers ions lanthanides, tel que  $Yb^{3+}$  par exemple, le piégeage radiatif de l'émission lors de la mesure des durées de vie, entraîne un accroissement de la durée de vie de l'état émetteur [22, 23]. Ici toutefois, ce phénomène est moins probable car la réabsorption  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$  de  $Eu^{3+}$  est faible et les états  $^7F_1$  et  $^7F_2$  sont peu peuplés si l'on considère une mesure de durée de vie de l'état  $^5D_0$  effectuée sur les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ou  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

Il faut signaler également que les verres étudiés se transforment facilement en vitrocéramiques lors de la préparation du verre, ou par recuit de celui-ci, les ions  $Eu^{3+}$  jouant le rôle d'agents nucléants [10, 11, 17]. Dans ces vitrocéramiques, des valeurs de  $\tau_{^5D_0}$  de 3 ms [13, 17] et 4,5 ms [11] ont été rapportées. Nos propres mesures que nous allons présenter dans le paragraphe suivant donnent  $\tau_{^5D_0} \sim 3$  ms pour les vitrocéramiques obtenues par dévitrification des verres GPbF. On peut donc se demander si les verres donnant les valeurs de  $\tau_{^5D_0}$  supérieures à 3 ms ne contenaient pas un peu de vitrocéramique.

Des valeurs de  $\tau_{^5D_1}$  et  $\tau_{^5D_2}$  se chiffrant en ms, soit de 100 à 1000 fois les nôtres, ont été rapportées [17] pour un verre fluorogermanate dopé  $Eu^{3+}$  de composition pourtant voisine des nôtres. Ces valeurs nous semblent très surestimées pour un matériau contenant une telle proportion d'ions europium. En effet, dans presque tous les solides dopés  $Eu^{3+}$  pour lesquels les durées de vie des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  ont été mesurées, les valeurs sont du même ordre de

grandeur que les nôtres. A titre d'exemple, le **tableau V.2.3** donne quelques valeurs de  $\tau_{^5D_1}$  et  $\tau_{^5D_2}$  tirées de la littérature.

Composé (taux de dopage)	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (1%)	$\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ (0.33%)	$\text{ThO}_2$	$\text{LaAlO}_3$ (0.5%)	$\text{Tb}_{0.66}\text{Eu}_{0.33}\text{P}_5\text{O}_{14}$
$\tau_{^5D_1}$	80-120 $\mu\text{s}$	10 $\mu\text{s}$	110-150 $\mu\text{s}$	$\sim$ 100 $\mu\text{s}$	5.5 $\mu\text{s}$
$\tau_{^5D_2}$	-	-	180 $\mu\text{s}$	$\sim$ 26 $\mu\text{s}$	-
Référence	[24]	[25]	[26]	[27]	[28]

**Tableau V.2.3 :** Durée de vie des états excités  $^5D_1$  et  $^5D_2$  de  $\text{Eu}^{3+}$  dans quelques matériaux.  
Les valeurs sont déterminées à température ambiante

Enfin, les intensités relatives aux maxima des émissions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  et  $^5D_2 \rightarrow ^7F_2$  ont été comparées dans les différents échantillons de verres. Pour cela, dans chaque verre, l'intensité de la transition purement dipolaire magnétique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , considérée comme indépendante de l'environnement de l'europtium (ce qui apparaît comme particulièrement légitime dans ces échantillons de compositions voisines) [6, 27, 28], a été prise égale à 100.

Verres	$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_2 \rightarrow ^7F_2$
GEuO GEuF	3.2	0.6
GPbF0.5	4.8	2.5
GPbF1	4.2	2.3
GPbF1.5	2.7	1.4

**Tableau V.2.4 :** Intensités relatives de différentes transitions issues des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  de l'europtium. L'intensité de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , étant prise égale à 100 dans chaque échantillon

## C. Interprétations, discussions.

### C.1 Comparaison des verres GEuO et GEuF.

La comparaison des spectres d'émission et des durées de vie des états excités des verres GEuO et GEuF, qui sont identiques, montre que l'environnement de l'europium est le même dans les deux verres. Il n'y a pas d'effet mémoire de l'environnement de l'europium dans la phase ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ou  $\text{EuF}_3$ ) utilisée pour introduire l'europium dans le verre, du moins pour ces taux de dopage faibles (0.5% en  $\text{Eu}^{3+}$ ). Rappelons que de tels effets avaient été mis en évidence dans des verres germanate dopés avec des ions  $\text{Er}^{3+}$  [15, 16].

## C.2 Caractérisation des sites occupés par les ions $\text{Eu}^{3+}$ dans les verres

Dans tous les verres étudiés, de teneur en europium relativement élevée, on observe un seul type, ou une seule famille d'ions europium situés dans des environnements très semblables. Dans les verres  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{EuF}_3$  par exemple Mendez-Ramos et. al. [11] avaient observé une distribution de sites pour  $\text{Eu}^{3+}$  en enregistrant les spectres d'émission à 13 K sous une excitation sélective dans la raie d'absorption  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ . On ne met pas en évidence de caractère multi-sites ici, car les mesures de durées de vie des états excités (**Tableau V.2.2**) donnent des valeurs pratiquement identiques quelque soit la longueur d'onde sélectionnée dans une raie d'émission donnée. Toutefois, les mesures ayant été effectuées à température ambiante, on ne peut pas exclure que des transferts d'énergie rapides entre des ions europium ayant des environnements légèrement différents rendent le système équivalent à un ion moyen unique [12].

Des informations complémentaires sur les sites occupés par l'europium dans les verres étudiés peuvent être déduites de l'examen du **tableau V.2.1** qui montre qu'ils sont de basse symétrie. En effet, on observe dans tous les cas trois composantes pour la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , ce qui traduit une levée de dégénérescence totale du terme  $^7\text{F}_1$  par le champ cristallin. Ceci n'est possible, d'après la théorie des groupes, que pour des symétries ayant au plus un axe de symétrie d'ordre 2.

Par ailleurs, les valeurs du rapport  $R$  sont toujours très inférieures à 100 % (**Tableau V.2.2**). La transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , dipolaire magnétique, est donc toujours notablement plus faible que la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , d'origine dipolaire électrique. On sait que la première transition ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) dépend peu de la symétrie du site occupé par l'europium, tandis que la seconde est interdite en présence de centre d'inversion [7, 12]. Il en résulte que les sites de  $\text{Eu}^{3+}$  dans les différents verres sont très éloignés de la centro-symétrie.

Le spectre d'excitation de la fluorescence du verre GEuF (**Figure V.2.2**) est en accord avec les interprétations précédentes. L'éclatement du terme  $^5\text{D}_1$  est important et la transition  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ , dipolaire électrique, est plus intense que la transition  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ , dipolaire magnétique.

Ces caractéristiques se retrouvent également sur les spectres d'excitation de la fluorescence des verres GPbF. Ces spectres confirment donc la basse symétrie du site de l'europium dans tous les verres étudiés.

### C.3 Effets de l'ajout de PbF<sub>2</sub> dans la composition verrière

Le **tableau V.2.1** montre que la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  se déplace vers les énergies plus forte et que l'éclatement des différents états spectroscopique de l'ion europium tend à diminuer quand on introduit du PbF<sub>2</sub> dans la composition du verre.

La première observation peut s'interpréter en terme d'effet Néphélauxétique (covalence) [29, 30] qui traduit le déplacement croissant de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  vers les faibles énergies par rapport à l'ion libre (estimée à 17374 cm<sup>-1</sup>, soit 575.6 nm [30]) quand la covalence de l'interaction entre l'ion europium et les anions de son environnement croît.

Dans le verre GEuO, l'ion Eu<sup>3+</sup> a forcément un environnement d'ions oxydes. Il en est de même dans le verre GEuF, dont les caractéristiques spectrales sont identiques au précédent. Par contre, on peut estimer que dans les compositions verrières contenant du PbF<sub>2</sub>, l'environnement des ions Eu<sup>3+</sup> est plutôt constitués d'ions F<sup>-</sup>. En effet, l'effet Néphélauxétique [29] est moindre en environnement F<sup>-</sup> que O<sup>2-</sup>, d'où le déplacement de la raie  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  observé.

De plus, le champ cristallin créé par des ions F<sup>-</sup> est plus faible que celui créé par un environnement d'ions oxydes, d'où le plus faible éclatement des termes spectraux de lion Eu<sup>3+</sup> dans les verres GPbF (**Tableau V.2.1**).

Cette interprétation est confirmée par les variations du rapport R (**Tableau V.2.1**) et des durées de vie (**Tableau V.2.2**) observées entre verres GEuO/GEuF et GPbF. On sait en effet que les environnements fluorures donnent des rapports R plus élevés et des durées de vie des états excités plus élevés que les environnements oxydes [8, 31, 32]. C'est bien ce que l'on observe ici.

L'augmentation de l'intensité relative des transitions issues de  $^5D_1$  et  $^5D_2$ , quand on passe des verres GEuO/GEuF aux verres GPbF (**Tableau V.2.4**), traduit également le passage d'un environnement O<sup>2-</sup> à F<sup>-</sup>. En effet, les fréquences de phonons sont plus faibles en environnement fluorure que oxyde, d'où une diminution des probabilités de désexcitation multiphonons. De même, un champ cristallin plus faible diminue les éclatement des termes spectraux et donc les recouvrements possibles entre niveaux qui permettent les relaxations croisées, telles que :  $(^5D_2, ^7F_0) \rightarrow (^5D_0, ^7F_{4,5})$  et  $(^5D_1, ^7F_0) \rightarrow (^5D_0, ^7F_3)$ . Globalement, les

processus non radiatifs qui dépeuplent les niveaux  $^5D_2$  et  $^5D_1$  sont donc plus faibles en environnement fluorure que oxyde et l'intensité d'émission de ces deux niveaux augmente.

Il faut noter qu'il s'agit ici d'une véritable préférence que manifeste l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les verres GPbF. En effet, la composition des verres étudiés comprend 87 % d'ions  $\text{O}^{2-}$  et seulement 13 % d'ions  $\text{F}^-$ . Cela signifie que, pour une coordinance 8 de l'europium par exemple, l'environnement statistique le plus probable serait 7  $\text{O}^{2-}$  et un seul  $\text{F}^-$ . L'étude de verres fluorogermanates au moyen de diverses techniques spectroscopiques avait déjà suggéré que ces verres étaient hétérogènes au niveau moléculaire et comprenaient des zones riches en fluor séparées par les chaînes d'ions  $(\text{GeO}_4)^4-$  [10, 33].

Dans la préparation des verres, c'est  $\text{EuF}_3$  qui est utilisé comme source d'europium. Par ailleurs, certains auteurs ont suggéré qu'il se formait des clusters de  $\text{EuF}_3$  quand les verres fluorosilicates dopés europium étaient soumis à un traitement thermique de dévitrification [11, 12]. Puisque, comme nous venons de le montrer, l'europium est dans un environnement d'ions fluorure dans les verres GPbF, nous nous sommes demandé si cet environnement avait une similitude avec celui de  $\text{EuF}_3$ , ce qui pourrait éventuellement préfigurer l'évolution du verre vers la vitrocéramique.

La valeur très élevée du rapport R de la phase  $\beta$ - $\text{EuF}_3$  cristallisée (**Tableau V.2.1**) montre que l'environnement de l'europium dans ce matériau est très différent de celui qu'il présente dans les verres GPbF. Ces derniers ont bien le même rapport R que la phase  $\alpha$ - $\text{EuF}_3$ , mais des éclatements des niveaux  $^5D_{1-4}$  (**Tableau V.2.1**) très différents. Ainsi donc, il n'y a aucune similitude entre l'environnement de  $\text{Eu}^{3+}$  dans les verres GPbF et ceux qu'il présente dans les deux formes cristallines de  $\text{EuF}_3$ .

On peut également comparer l'environnement de l'europium dans les verres GPbF et dans les vitrocéramiques contenant des nano-cristaux de  $\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$  auxquelles ces verres conduisent par traitement thermique. Plusieurs auteurs ont noté que le rapport R de l'intensité des transitions vers les niveaux  $^7F_1$  et  $^7F_2$  augmentait considérablement quand on passe du verre à la vitrocéramique [10, 12, 17, 34]. Nos propres mesures donnent des valeurs de R de l'ordre de 400% pour les vitrocéramiques contenant  $\beta$ - $\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$  que nous allons traiter dans la **section V.2.3** suivante, alors que R = 44% pour le verre parent (**Tableau V.2.1**). On peut donc conclure qu'il y a un changement drastique de la symétrie du site de l'europium quand ce dernier passe du verre à la phase  $\text{PbF}_2$  nano-cristallisée. Dans cette dernière,  $\text{Eu}^{3+}$  occupe probablement un site proche de la centro-symétrie, donc proche du site de  $\text{Pb}^{2+}$  dans la phase fluorine cubique  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ .

#### C.4 Influence de la teneur en ions europium des verres GPbF

Dans la série des verres GPbF, les durées de vie des états excités dépendent légèrement de la teneur des verres en Eu<sup>3+</sup>. On ne peut rendre compte quantitativement de ces évolutions sans une analyse détaillée des profils de déclins de la fluorescence qu'on n'a pas traité dans le cadre de ce travail. On peut toutefois remarquer que plusieurs mécanismes, fonctions de la distance moyenne entre ions Eu<sup>3+</sup> voisins, et donc de la concentration en ions dopants, sont susceptibles d'affecter les durées de vie des états excités :

- Le piégeage radiatif de l'émission, déjà évoqué précédemment, qui peut rallonger la durée de vie et qui augmente avec la teneur en ions luminescents [22, 23].
- La migration d'énergie vers des piéges, qui augmente quand la teneur en Eu<sup>3+</sup> augmente, et diminue la durée de vie de l'état excité [6].
- Pour <sup>5</sup>D<sub>1</sub> et <sup>5</sup>D<sub>2</sub>, s'ajoute l'évolution des processus de relaxation croisée déjà signalés plus haut, qui croît avec la quantité d'ions Eu<sup>3+</sup> présente dans les échantillons [26, 27].

Le **tableau V.2.2** montre que, quand la teneur en europium des verres GPbF augmente,  $\tau_{^5D_0}$  évolue peu, mais en tout cas ne diminue pas. Ceci indique que la migration de l'énergie d'excitation vers des piéges, qui devrait diminuer la durée de vie en introduisant de nouveaux chemins de désexcitation, est peu importante dans cette série de verres. La très légère augmentation de la durée de vie de l'état <sup>5</sup>D<sub>0</sub> observée dans les verres GPbFx est peut être due à la présence de petites quantités de nanocéramique de PbF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> dans ces verres qui, comme on l'a indiqué précédemment, dévitrifient d'autant mieux que leur teneur en europium est grande. Or, comme on l'a signalé plus haut,  $\tau_{^5D_0}$  augmente notablement (de ~1.7 à ~3 ms) quand leuropium passe du verre à la phase β-PbF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

Par contre,  $\tau_{^5D_1}$  et  $\tau_{^5D_2}$  diminuent quand la teneur en europium des verres GPbF augmente. Ce sont donc les phénomènes de relaxation croisés entre ions europium voisins, inexistant pour le niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, qui sont dominant dans cette évolution.

On note aussi que la durée de vie du niveau <sup>5</sup>D<sub>1</sub> est typiquement 30 fois plus petite que celle du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, alors qu'ils ont tous les deux des durées de vie radiative comparables [9]. La encore, la relaxation croisée entre ions europium voisins, qui dépeuple le niveau <sup>5</sup>D<sub>1</sub> au profit de <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, explique cette différence entre les durée de vie de fluorescence de ces deux niveaux.

Pour les verres GPbF, on constate enfin une diminution des intensités relatives des émissions de <sup>5</sup>D<sub>1</sub> et <sup>5</sup>D<sub>2</sub> quand la teneur en Eu<sup>3+</sup> croît (**Tableau V.2.4**). Ceci reflète également la

contribution des relaxations croisées à partir de ces niveaux excités, déjà évoquée précédemment, qui croissent quand la teneur en europium augmente.

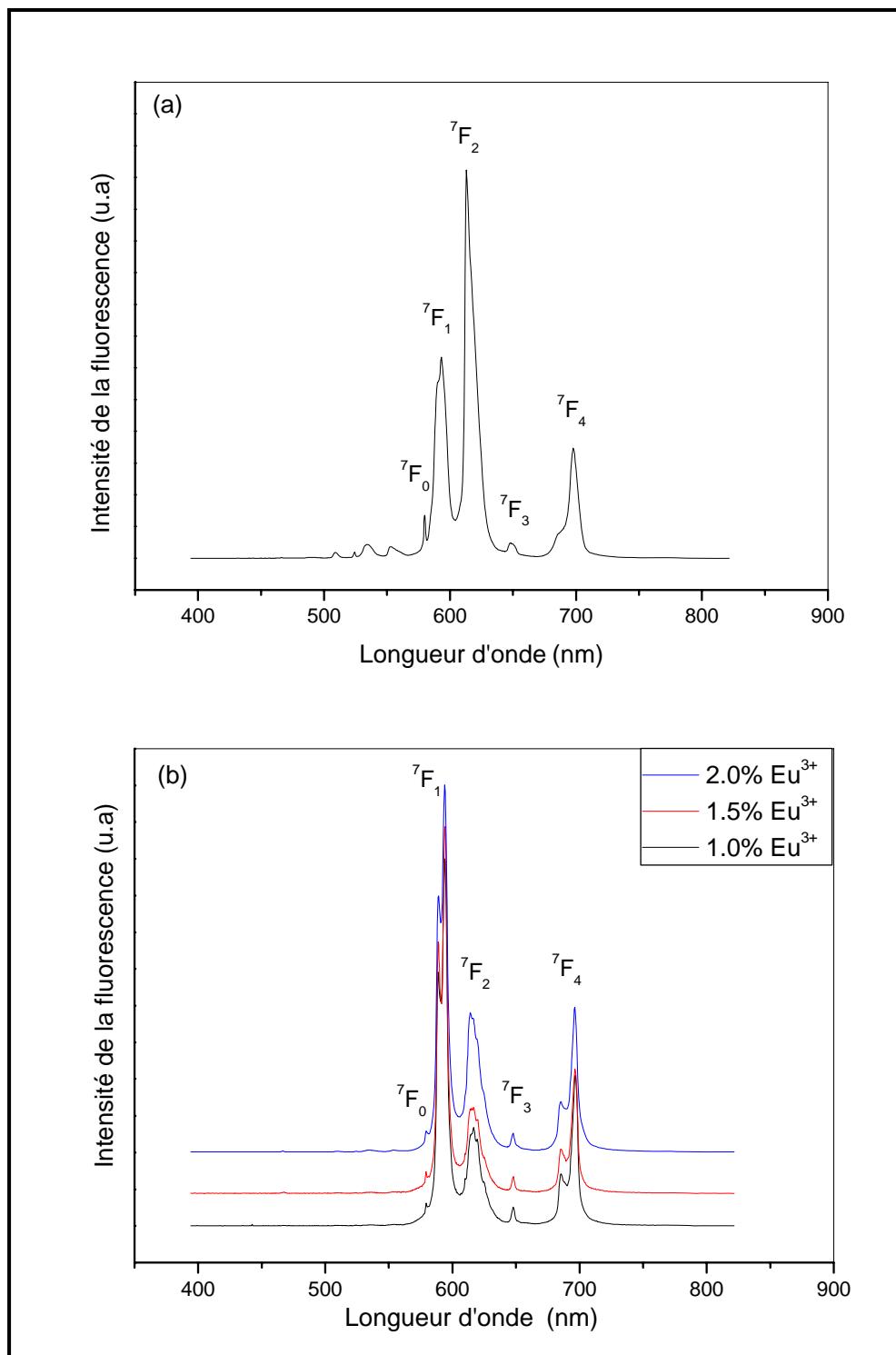
### V.2.3 Spectroscopie des ions $\text{Eu}^{3+}$ dopants les matrices vitrocéramiques du système oxyfluorure $\text{GeO}_2$ - $\text{PbO}$ - $\text{PbF}_2$ et céramiques $\beta\text{-PbF}_2$

#### A. Mesure de photoluminescence (PL) sur les vitrocéramiques et les céramiques $\text{PbF}_2 : \text{Eu}^{3+}$

A partir des échantillons de verres  $\text{GPbFxEu}$ , nous avons préparé des vitrocéramiques dont nous avons présenté les propriétés thermiques et structurales au § IV.2.5. Pour une question de commodité de présentation, nous notons  $\text{GCxEu}$  les vitrocéramiques étudiées en fonction de la teneur en Europium et issues des verres  $\text{GPbFxEu}$  avec  $x = 0.5 - 1.0 - 1.5$  et  $2.0$ . Nous avons aussi préparé quatre céramiques de  $\beta\text{-PbF}_2 : \text{Eu}^{3+}$  avec les concentrations  $y = 5, 10, 15$  et  $20\%$  que nous dénommons  $\text{Cy}$ . Ces concentrations en ion  $\text{Eu}^{3+}$  sont équivalentes aux différentes concentrations  $x$  des vitrocéramiques car les verres origine ne contiennent que  $10\%$  de  $\text{PbF}_2$ .

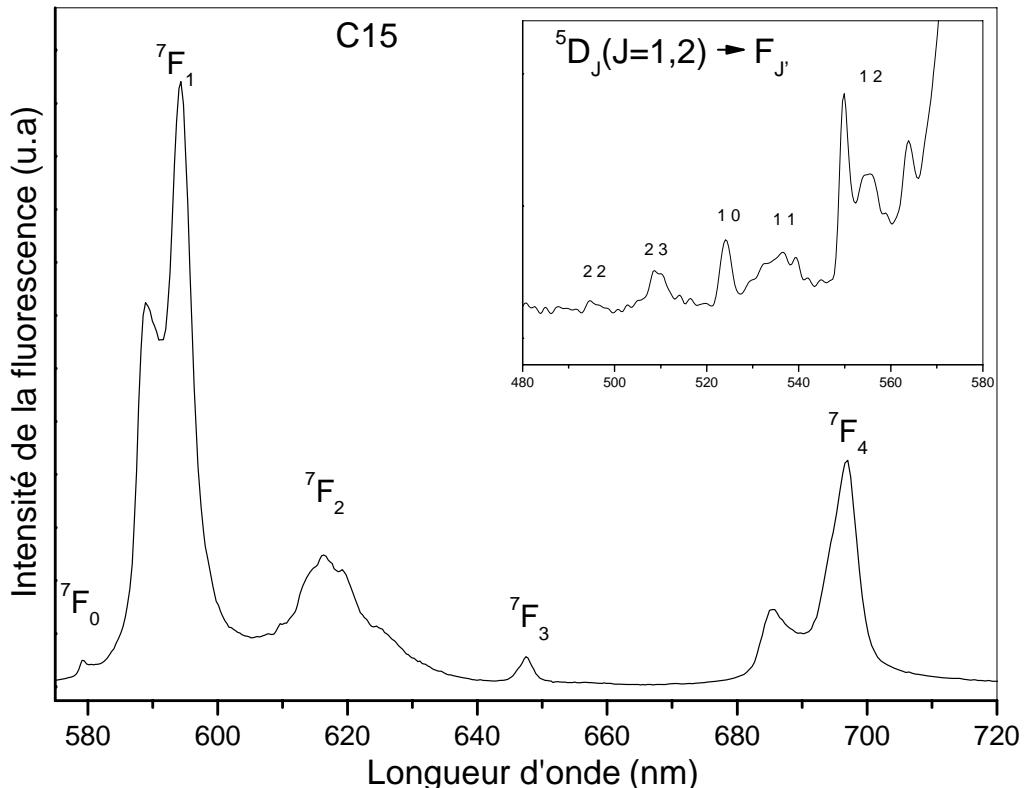
Nous avons effectué les mêmes mesures spectroscopiques sur les échantillons  $\text{GCxEu}$  et  $\text{Cy}$  que sur les verres  $\text{GPbFxEu}$ . Au départ, nous avons enregistré les spectres de PL des quatre vitrocéramiques  $\text{GCxEu}$ . Nous avons représenté ces spectres sur la **figure V.2.5**. Il est important de noter que ces spectres sont obtenus dans les conditions suivantes :  $\text{PD} = 50$  ns ( $\text{PD}$  : Pulse Delay) et  $\text{GW} = 25$   $\mu\text{s}$  ( $\text{GW}$  : Gate Width).

Le spectre d'émission de l'échantillon  $\text{GC}0.5\text{Eu}$  (**Figure V.2.5.a**) a la même allure que le spectre d'émission du verre parent ( $\text{GPbF}0.5\text{Eu}$ ) marquée par l'intensité de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  plus faible que celle de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , soit un rapport d'intensité  $R$  de  $48\%$ , très proche de celui du verre parent (**Tableau V.2.1**). Ceci montre que cet échantillon est essentiellement formé de verre et non de vitrocéramique tel que cela a été mis en évidence par l'ATD et la diffraction RX (§ IV.2.5). Par contre les spectres d'émission des échantillons ( $\text{GC}1.0\text{Eu}$ ,  $\text{GC}1.5\text{Eu}$ ,  $\text{GC}2.0\text{Eu}$ ), plus riches en Eu, ont la même allure (**Figure V.2.5.b**) et sont caractérisés par le fait que c'est l'intensité de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  qui est plus grande que celle de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  donnant un rapport moyen  $R = 430\%$  (**Tableau V.2.5**) alors qu'on a trouvé un rapport  $R = 44\%$  dans les verres. Cette signature de la céramisation a été citée par plusieurs auteurs [10, 11, 12, 17, 35]. Pour bien élucider la forme cristalline des vitrocéramiques  $\text{GCxEu}$  ( $x \geq 1.0$ ), nous avons aussi enregistré les spectres d'émission des échantillons céramiques  $\text{Cy}$  ( $y = 5 - 10 - 15$  et  $20\%$  Eu).



**Figure V.2.5 :** Spectres de fluorescence à température ambiante des vitrocéramiques GCx montrant les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ . (a) pour GC0.5, (b) pour GCx et  $x=1.0, 1.5, 2.0$

Ces spectres sont presque identiques. A titre d'exemple, la **figure V.2.6** montre le spectre d'émission de la céramique C15. Il a la même forme que ceux des vitrocéramiques GCxEu ( $x \geq 1.0$ ) mais caractérisé par une nette différence d'intensité des deux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Les transitions  $^5D_1, ^5D_2 \rightarrow ^7F_J$  sont aussi bien nettes sur ce spectre à tel point qu'on observe la structure fine de ces transitions.



**Figure V.2.6 :** Spectre de fluorescence à température ambiante de la céramique C15

L'encart présente une expansion du spectre aux courtes longueurs d'ondes où apparaissent les émissions des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$ .

Les transitions  $^5D_{J(J=1,2)} \rightarrow ^7F_{J'}$  sont aussi notées  $JJ'$

Nous avons reporté dans le **tableau V.2.5** la moyenne des longueurs d'ondes des pics des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  des échantillons vitrocéramiques comparées à celle des échantillons céramiques en plus du rapport R pour l'ensemble de ces échantillons.

Nous avons porté sur ce tableau à titre de comparaison les mêmes données concernant les verres parents (traités dans le **tableauV.2.1**) et les deux formes structurales de composé EuF<sub>3</sub> citées dans la littérature [18, 19, 21].

Transition $^5D_0 \rightarrow$ Matériau	$^7F_0$ (nm)	$^7F_1$ (nm)	$^7F_2$ (nm)	$^7F_3$ (nm)	$^7F_4$ (nm)	R
C	579.1 (w)	588.6 (s) 594.1 (s)	609.6 (w) 613.8 (s) 616.4 (s) 619.3 (s) 624.6 (w)	~ 645.5 (w) 647.4 (w)	685.1 (s) 696.8 (s)	6.1
GC	579.1 (w)	589.0 (s) 594.1 (s)	610.0 (w) 614.1(s) 616.7 (s) 619.8 (s) 625.0 (w)	~ 646.4 (w) 647.9 (w)	685.3 (s) 696.5 (s)	4.3
Verre parent	579.9	590.1 593.2 596.0	613.1 618.7	647.7	685.4 697.7	0.44
PbF <sub>2</sub> (A)	578.5	590.3 592.0	614.8 615.4 616.2	648.0 648.6 649.2 651.0	685.7 689.7 690.4	-
PbF <sub>2</sub> (C)	578.4	590.1	608.6 625.1	651.5 655.4	-	-

**Tableau V.2.5 :** Longueurs d'onde moyennes des différents pics provenant des niveaux  $^5D_0$  et observés sur les spectres de photoluminescence des vitrocéramiques (GC) et des céramiques (C) étudiées ainsi que les valeurs des rapports R. Les données concernant le monocristal de PbF<sub>2</sub> et les deux formes cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  de EuF<sub>3</sub> sont tirées de la littérature (voir texte pour les références y afférentes). Les marquées (s) sont fortes (strong) et celles marquées (w) sont faible (weak)

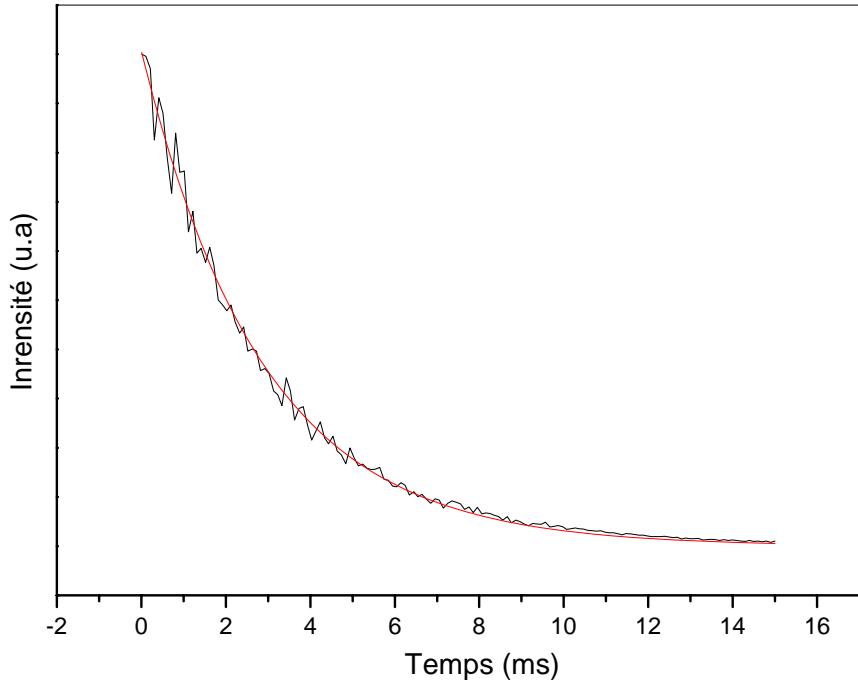
Une étude spectroscopique détaillée par excitation sélective à très basse température a été aussi publiée dans la littérature sur des nanocristaux de PbF<sub>2</sub> dopés Eu<sup>3+</sup> avec des concentrations inférieures ou égales à 1% [36]. Cette étude a permis d'identifier deux types d'ions Eu<sup>3+</sup> isolés se substituant aux ions Pb<sup>2+</sup>. Un type (A) d'ion Eu<sup>3+</sup> axial avec un ion interstitiel proche voisin F- comme compensateur de charge, le deuxième type d'ion Eu<sup>3+</sup> cubique (C) avec un ion interstitiel F- plus éloigné comme compensateur de charge. Les longueurs d'ondes correspondantes à ces deux situations ont été aussi reportées sur le tableau V.2.5.

## B. Etude de la dynamique de fluorescence

Nous avons enregistré à température ambiante les spectres des déclins de la fluorescence des principaux niveaux émetteurs  $^5D_0$ ,  $^5D_1$  et  $^5D_2$  des échantillons vitrocéramiques GCx et des céramique Cy. Pour chaque niveau, les mesures ont été faite sur les différentes transitions  $^5D_J \rightarrow ^7F_J$  tel que nous l'avons opéré précédemment pour le cas des verres GPbFx.

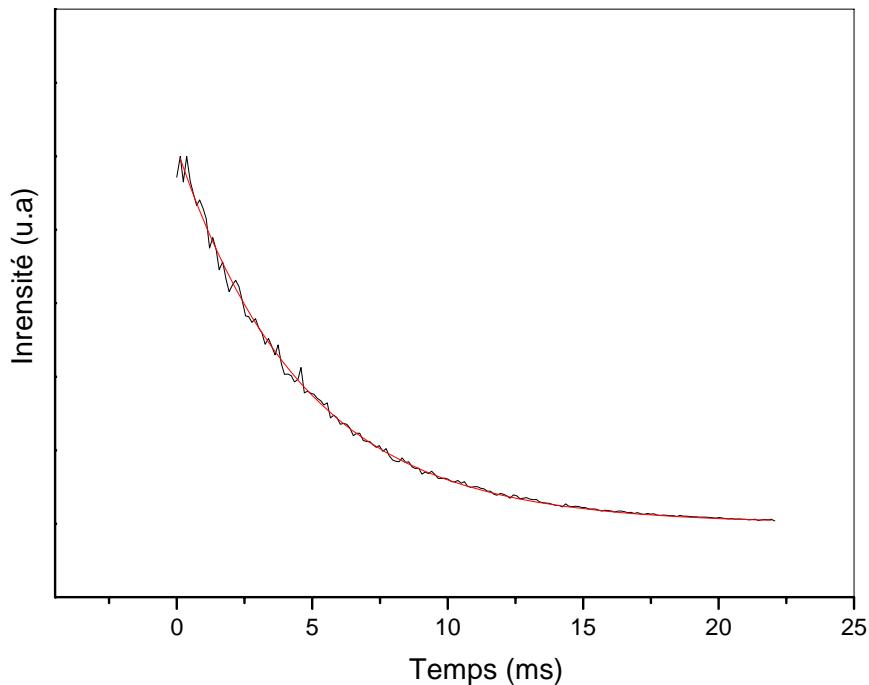
Pour les échantillons vitrocéramiques, hormis l'échantillon de concentration 2%, les déclins sont purement exponentiels surtout aux temps longs. Nous représentons, à titre d'exemple, sur la **figure V.2.7** la courbe de déclin de la fluorescence du niveau  $^5D_0$  correspondant à la fluorescence  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  de l'échantillon GC1.0. Dans le cas de la vitrocéramique GC2.0, nous enregistrons un déclin rapide aux temps courts suivi d'un déclin exponentiel aux temps longs. Pour la mesure de la durée de vie  $\tau$  d'un niveau donnée, nous faisons une moyenne sur les valeurs obtenues pour chaque pic d'émission. La valeur de la durée  $\tau_{^5D_0}$  de l'échantillon vitrocéramique GC0.5 est 1.60 ms. Cette valeur est identique à celle trouvée pour le verre parent (**Tableau V.2.2**). Ceci confirme que cet échantillon est essentiellement formé de verre. Dans le cas de l'échantillon vitrocéramique GC1.0, la durée de vie mesurée  $\tau_{^5D_0}$  vaut 2.3 ms quand on la mesure sur la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  et vaut 2.9 ms lorsqu'elle est moyennée sur les deux autres transitions intenses  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ .

Du moment que la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  constitue par rapport à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , la principale émission de l'euroium dans cet échantillon vitrocéramique et l'inverse dans le cas du verre parent, les valeurs de  $\tau$  trouvées montrent que la dévitrification n'y est pas totale et qu'une quantité d'euroium reste dans la phase vitreuse.



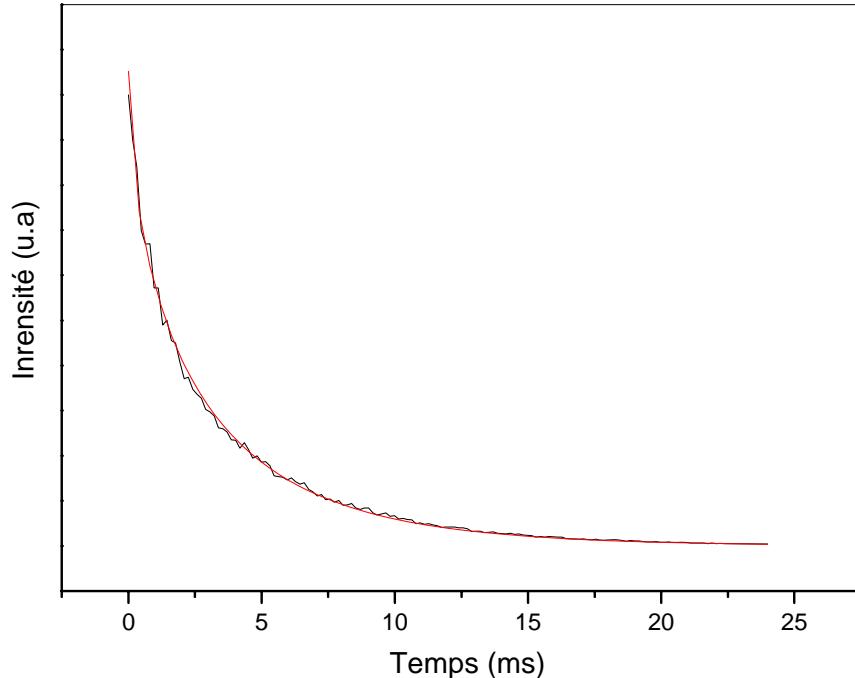
**Figure V.2.7 :** Déclin du niveau  $^5D_0$  de la vitrocéramique GC1.0 pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

Nous avons aussi enregistré les courbes de déclins de fluorescence des quatre échantillons céramiques. Les déclins sont aussi purement exponentiels surtout pour les premières concentrations d'euroium ( $y \leq 15$ ). La **figure V.2.8** présente la courbe de déclin de l'échantillon C5.



**Figure V.2.8 :** Déclin du niveau  $^5D_0$  de la céramique C5 pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

Dans le cas de la céramique C20, la courbe de déclin présente un déclin rapide aux courts temps suivi d'un déclin exponentiel aux temps plus longs (**Figure V.2.9**).



**Figure V.2.9 :** Déclin du niveau  $^5D_0$  de la céramique C20 pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

Nous avons porté dans le **tableau V.2.7** l'ensemble des durées de vie  $\tau_{^5D_0}$ ,  $\tau_{^5D_1}$  et  $\tau_{^5D_2}$  trouvées pour les échantillons vitrocéramiques et céramiques correspondantes.

Rapport Eu/Pb	$\tau_{^5D_0}$ (ms)		$\tau_{^5D_1}$ ( $\mu$ s)		$\tau_{^5D_2}$ ( $\mu$ s)	
	GC	C	GC	C	GC	C
5%	-	4.2	-	360	-	30
10%	2.9	4.0	54	300	7	18
15%	2.9	4.2	37	170	6	15
20%	3.5	4.4	33	180	4	14

**Tableau V.2.7 :** Durée de vie de fluorescence des niveaux  $^5D_J$  ( $J = 0, 1, 2$ ) de l'europium dopant les matrices vitrocéramiques GCx et céramiques Cy.

## C. Discussion

### C.1 Sites occupés par les ions Eu<sup>3+</sup> dans les échantillons vitrocéramiques GCx et céramiques Cy

Lorsqu'on analyse l'ensemble des résultats spectroscopiques étudiés surtout par comparaison entre les verres et les vitrocéramiques, il ressort que les ions Eu<sup>3+</sup> migrent de la phase verre à la phase PbF<sub>2</sub> lors du processus de céramisation. Cette idée a été véhiculée par plusieurs auteurs [13, 17, 34, 35, 37] sans pour autant affirmer si la dévitrification est complète ou non.

Etant donné que les spectres de PL des phases vitrocéramiques et ceux des phases céramiques sont identiques (**Figure V.2.5 et V.2.6 et tableau V.2.5**), nous confirmons sans ambiguïté ce point de vue. En outre, il est clair que pour l'échantillon céramique C5 et vitrocéramique GC10 les déclins sont exponentiels alors que pour les échantillons C20 et GC2.0, il y a un déclin rapide aux temps courts suivi par un déclin exponentiel aux temps longs.

De plus, la durée  $\tau_{^5D_0}$  de vie du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> dans le cas de l'échantillon GC0.5 est de 1.6 ms.

Cette valeur similaire à celle du verre parent est très inférieure à celles obtenues pour les autres échantillons céramiques et vitrocéramiques qui sont voisines de 3 à 4 ms. Il est évidemment clair que l'échantillon GC0.5 est essentiellement formé de verre et que pour l'échantillon GC1.0 la dévitrification n'est pas complète et l'europium se répartit sur les deux phases verres et céramiques. Bien au contraire, tous les ions Eu<sup>3+</sup> se trouvent dans la phase β-PbF<sub>2</sub> dans le cas des échantillons GC1.5 et GC2.0 plus riches en europium. La dévitrification ne peut alors être complète que s'il y a au moins 1.5% d'EuF<sub>3</sub> dans le verre parent comme agent nucléant.

L'analyse des résultats précédemment décrits donne des informations sur la symétrie des sites occupés par les ions Eu<sup>3+</sup> dans les céramiques PbF<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup>. Au départ, il y a une seule raie associée à la transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> sur les spectres de photoluminescences des échantillons céramiques β-PbF<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup>. Ceci montre, que les ions Eu<sup>3+</sup> occupent majoritairement un seul type de site (ou à la rigueur une famille de sites identiques). Par ailleurs, plusieurs environnements de l'europium peuvent avoir lieu simultanément dans les composés céramiques Cy (y variant de 5 à 20), on aurait pu s'attendre à ce que leur quantité relative dépend de la concentration d'ion Eu<sup>3+</sup> dans la phase PbF<sub>2</sub>. Cela aurait conduit à des différences dans les spectres de PL des quatre phases Cy étudiées mais ce n'est pas ce que nous avons observé.

De plus, les spectres de PL et d'excitation de la PL des échantillons vitrocéramiques et céramiques (résultats rassemblés sur le **tableau V.2.5**) permettent de conclure que les transitions dipolaires électriques  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  et  $^7D_0 \rightarrow ^7F_0$  sont dominantes dans les céramiques  $PbF_2 : Eu^{3+}$  montrant ainsi que le site  $Eu^{3+}$  est bien un site d'inversion [6, 7] et que les ions  $Eu^{3+}$  remplace les ions  $Pb^{2+}$  dans leurs sites cubiques de la structure fluorine  $\beta-PbF_2$ .

### C.2 Présence de paires d'ions $Eu^{3+}$ et de clusters dans les échantillons vitrocéramiques GCx et céramiques Cy

Au vu de l'analyse de la dynamique de fluorescence des ions  $Eu^{3+}$ , dopants les matrices GCx et Cy, présentée jusqu'ici, la caractéristique la plus frappante est leur profil particulier de déclin des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  surtout pour les forts taux de dopage. Le déclin du niveau  $^5D_1$  est caractérisé par une décroissance rapide aux temps courts ( $\sim 1\mu s$ ) suivie par un déclin exponentiel correspondant à une durée de vie de fluorescence courte allant de quelques centaines de  $\mu s$  dans le cas des échantillons Cy et à quelques dizaines de  $\mu s$  pour les échantillons GCx.

Dans le cas des sites isolés d' $Eu^{3+}$  dans les cristaux  $\beta-PbF_2 : Eu^{3+}$  [36], les durées de vie de PL du niveau  $^5D_1$  se sont avérées significativement plus longues allant jusqu'à quelques ms. Les durées de vie du niveau  $^5D_2$  sont plus courtes que celles du niveau  $^5D_1$ .

Plusieurs phénomènes de transfert d'énergie peuvent concourir à faire écourter la durée de vie de PL des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  [6] principalement par migration d'énergie et aussi par relaxation croisée entre les ions plus proches voisins d' $Eu^{3+}$  telle que  $(^5D_2, ^7F_0) \rightarrow (^5D_0, ^7F_{4,5})$  et  $(^5D_1, ^7F_0) \rightarrow (^5D_0, ^7F_3)$ .

L'ensemble de ces processus dépeuplent les niveaux en question ( $^5D_1$ ,  $^5D_2$ ) au profit du niveau métastable  $^5D_0$  et de ce fait font diminuer considérablement leurs durée de vie de PL.

Pour une concentration donnée en ion  $Eu^{3+}$ , les durée de vie des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  sont sensiblement plus faibles dans le cas matrices vitrocéramiques que pour les matrices céramiques.

Les spectres des déclins de la PL des niveaux  $^5D_1$  et  $^5D_2$  sont composés de deux parties :

La décroissance rapide aux temps courts et la décroissance exponentielle aux temps longs.

Nous attribuons la partie de décroissance aux temps longs aux paires d'ions  $Eu^{3+}$  situés sur des sites cationiques adjacents (Dimères d' $Eu^{3+}$ ).

De même, nous attribuons la partie de décroissance rapide à un ou plusieurs clusters d' $Eu^{3+}$  contenant plus de deux ions.

Par contre, il n'y a pas de signature claire de clusters à partir des spectres de PL du niveau  $^5D_0$  du moins au vu de la résolution utilisée dans notre présent travail.

## D. Conclusion

L'étude des propriétés de luminescences des vitrocéramiques obtenue par céramisation des verres de composition 50%GeO<sub>2</sub> - 40%PbO - 10%PbF<sub>2</sub> - xEuF<sub>3</sub> (x = 0.5-1.0-1.5-2.0), les ions Eu<sup>3+</sup> ont le même environnement que dans les céramiques  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> : EuF<sub>3</sub>. La dévitrification étant incomplète pour les concentrations x = 0.5 et x = 1.0 mais totale pour les concentrations plus riches en ions Eu<sup>3+</sup> (x = 1.5 et x = 2.0). Les ions Eu<sup>3+</sup> se substituent aux ions Pb<sup>2+</sup> dans leurs sites cubiques du composé  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> : EuF<sub>3</sub>. Dans le domaine des concentrations étudiées, les ions Eu<sup>3+</sup> forment des dimères et des clusters contenant plus de deux ions. Il n'y a pas de présence d'ions isolés d'Eu<sup>3+</sup>.

## V. 3 Etude spectroscopique des échantillons monodopés Gd<sup>3+</sup> et codopés Gd<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>

### V.3.1 Introduction

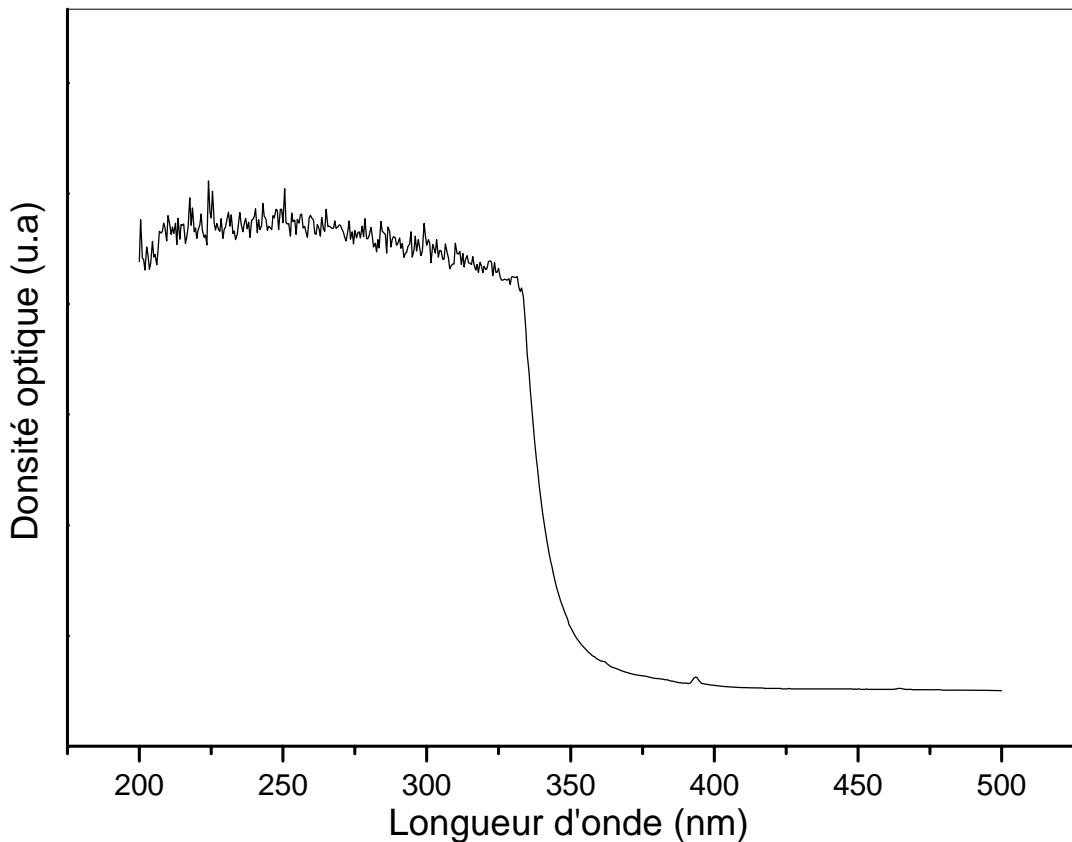
Dans la littérature, il a été signalé qu'il existe un transfert d'énergie efficace entre les ions Gd<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> codopants des matrices solides [38 - 40]. Il a été aussi démontré que ces mêmes matrices offrent la possibilité d'avoir un phénomène de transfert d'énergie par division de photons avec un rendement quantique pouvant atteindre même 200% dans le cas où les transitions non-radiatives sont faibles [41 - 44]. De telles matrices présentent des applications dans les lampes fluorescentes exemptes de mercure et dans les panneaux d'affichage à plasmas. De plus, il a été montré que les ions Pb<sup>2+</sup> jouent le rôle de sensibilisateurs du couple d'ions Gd<sup>3+</sup> - Eu<sup>3+</sup> [45].

Ceci nous a mené à étudier les propriétés de photoluminescence des matrices vitrocéramiques incluant des cristallites nanométriques de PbF<sub>2</sub> monodopées par des ions Gd<sup>3+</sup> puis codopées Gd<sup>3+</sup> - Eu<sup>3+</sup>. Nous présentons d'abord la spectroscopie optique des verres GPbFxGd et des vitrocéramiques correspondantes monodopées par des ions Gd<sup>3+</sup> marquée par l'absorption des niveaux UV. Nous exposons ensuite les résultats de photoluminescence PL et d'excitation de La PL des échantillons verres et vitrocéramiques codopés Gd<sup>3+</sup> - Eu<sup>3+</sup> pour quatre concentrations différentes de ce couple d'ions. Enfin, de cette étude spectroscopique préliminaire, nous avons mis en évidence un transfert d'énergie du gadolinium vers l'europium.

### V.3.2 Cas des échantillons monodopés $\text{Gd}^{3+}$

Les verres monodopés  $\text{Gd}^{3+}$  de composition  $\text{GPbFxGd}$  avec  $x = 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 1.75$  et  $2.0\%$  ont subi un traitement pour former les vitrocéramiques associées à ces verres. Seul l'échantillon dont la teneur en ion  $\text{Gd}^{3+}$  est la plus faible ( $x = 0.25\%$ ) n'a pas donné lieu à la formation de vitrocéramique (cf IV.3.4). Nous dénommons les vitrocéramiques élaborées à partir de ces verres  $\text{GCxGd}$ .

Nous avons réalisé toute l'étude spectroscopique sur les échantillons vitrocéramiques  $\text{GCxGd}$ . Au départ, nous avons commencé par enregistrer un spectre d'absorption sur l'échantillon  $\text{GC1.0Gd}$  (Figure V.3.1).



**Figure V.3.1 :** Spectre d'absorption de l'échantillon  $\text{GC1.0Gd}$

Ce spectre montre clairement que la matrice vitreuse englobant les cristallites absorbe fortement les radiations UV en deçà de 350 nm.

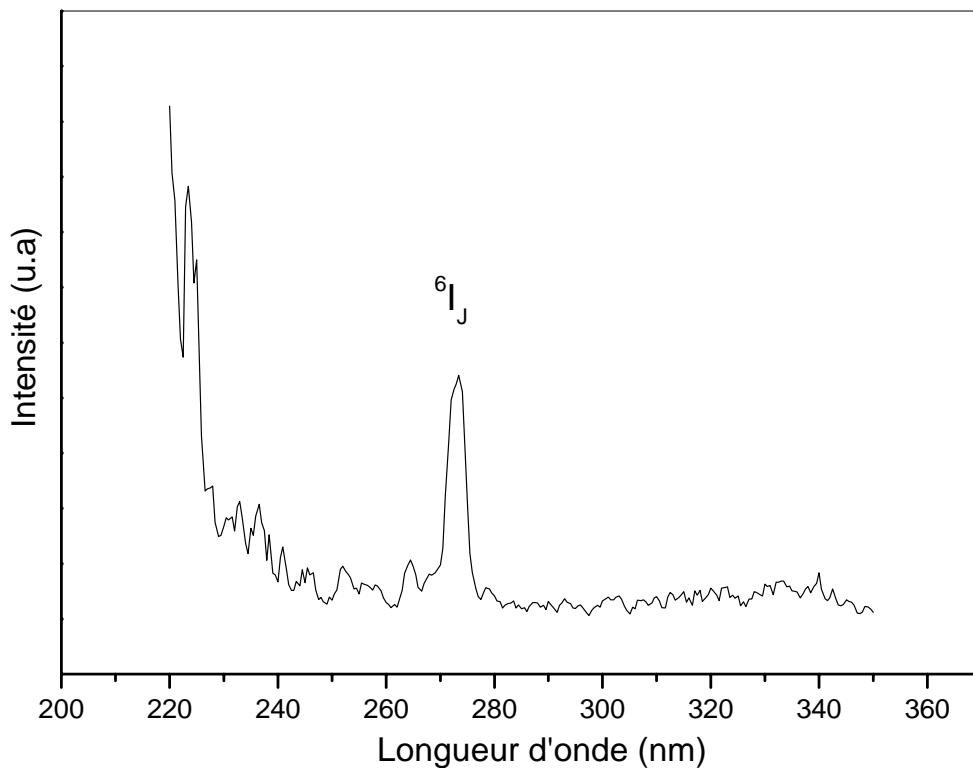
C'est dans ce domaine où il y a l'absorption des différents multiplets  $^{2S+1}\text{L}_J$  du gadolinium. Dans la littérature, on mentionne les domaines d'absorption des ces multiplets comme indiqué sur la **tableau V.3.1** [42, 43, 46, 47].

Multiplets du Gd	Domaine d'absorption (nm)
$^6P_{J=3/2, 5/2, 7/2}$	305 - 315
$^6I_{J=7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2, 17/2}$	270 - 280
$^6D_{J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2}$	245 - 260
$^6G_{J=3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2}$	180 - 210

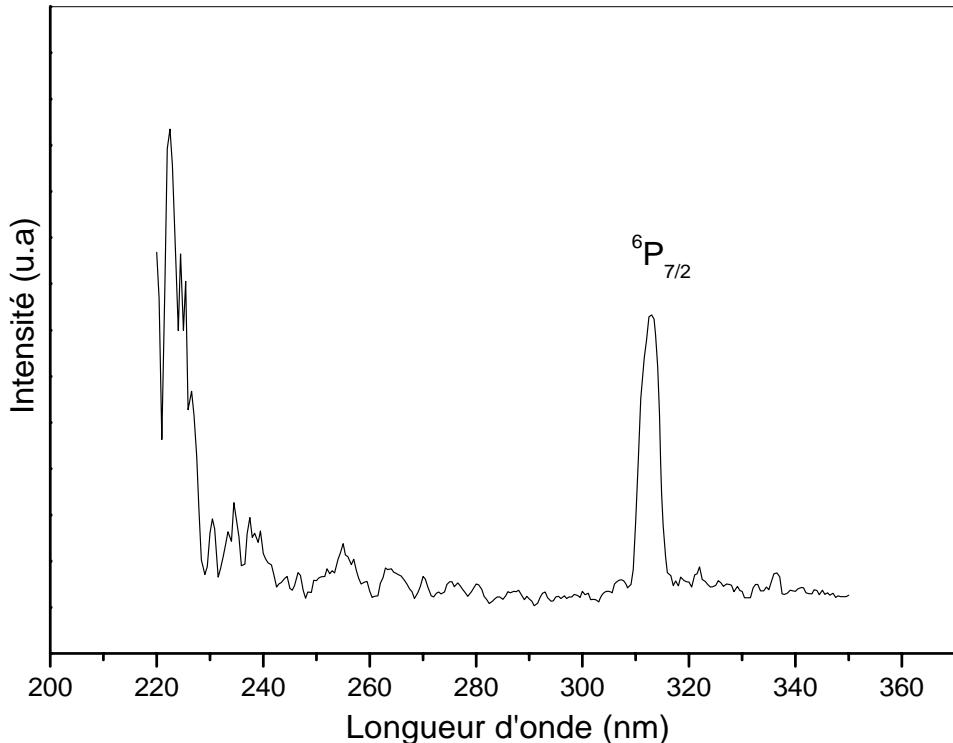
**Tableau V.3.1 : Domaine d'absorption des différents multiplets  $^{2S+1}L_J$  du gadolinium**

Pour surmonter cette difficulté, nous avons enregistré à l'aide du spectrofluorimètre Cary Eclipse les spectres d'excitation des deux luminescence  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  (312 nm) et  $^6I_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  (272.5 nm) dans le domaine 220 -350 nm sur l'échantillon vitrocéramique GC1.75Gd.

Sur le spectre d'excitation de luminescence à 272.5 nm (**Figure V.3.2**), nous observons une bande d'absorption intense positionnée à  $\lambda = 273$  nm précédée de bandes d'absorption très confuses dans le domaine 230 – 260 nm. La bande intense correspond à l'absorption des multiplets  $^6I_J$ .



La **figure V.3.3** présente le spectre d'excitation de luminescence à 312.5 nm. Le spectre est marqué par un pic d'absorption positionné à  $\lambda = 313$  nm et correspondant à la transition  $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ . Dans le domaine 230 – 280 nm, les bandes d'absorption se confondent presque avec le bruit de fond du spectre reflétant probablement l'absorption des multiplets  ${}^6I_J$  et  ${}^6D_J$ .

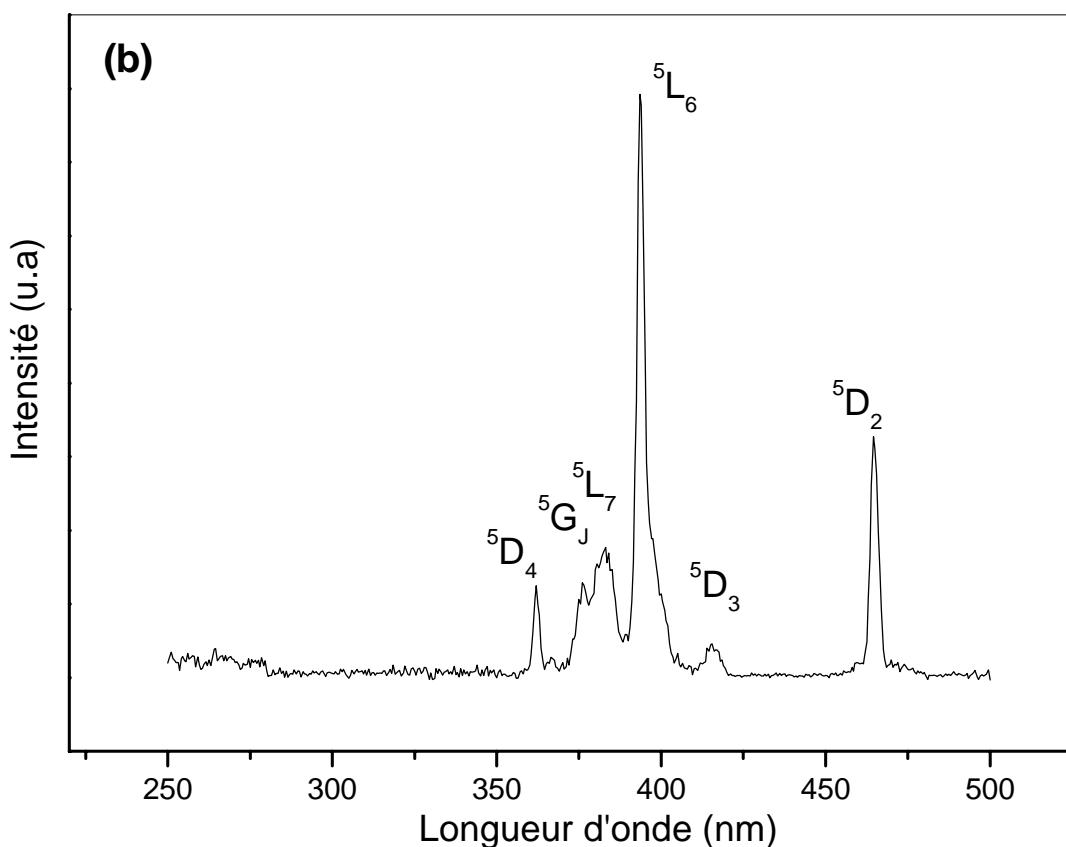
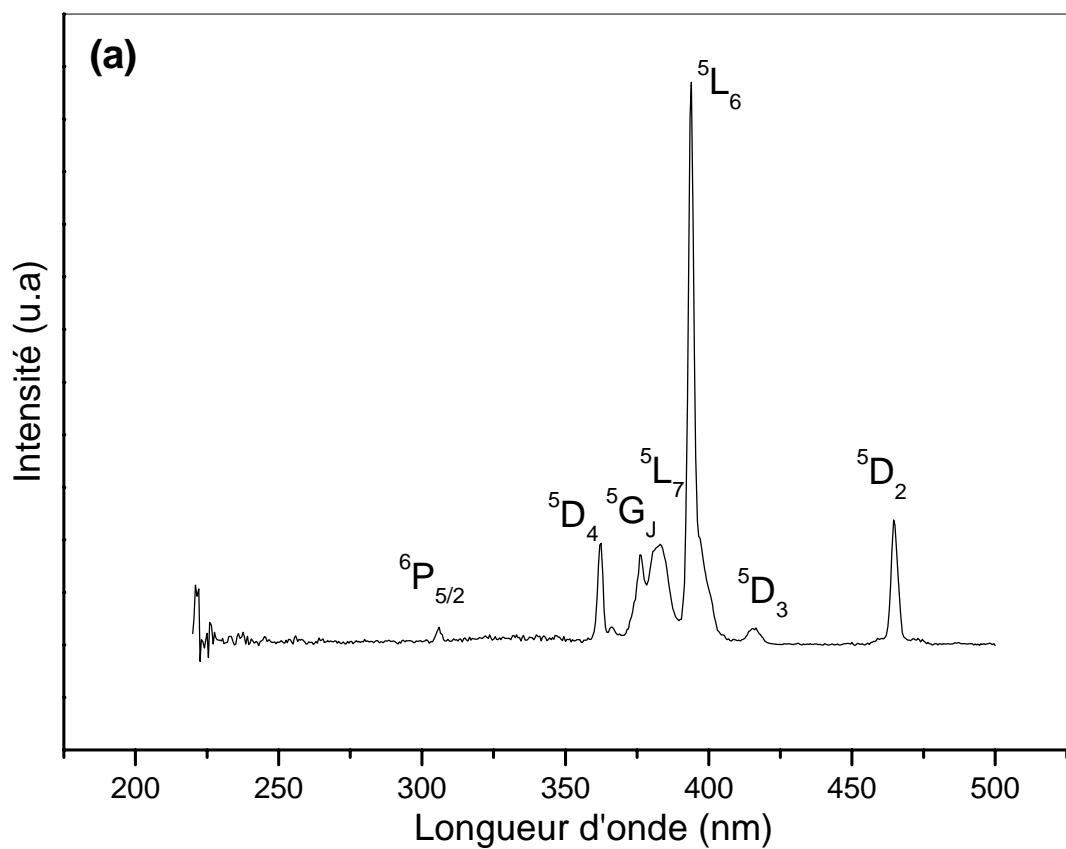


**Figure V.3.3 :** Spectre d'excitation de luminescence à 312.5 nm pour GCI.75Gd

### V.3.3 Cas des échantillons codopés $Gd^{3+}$ et $Eu^{3+}$

Dans le **paragraphe IV.4**, nous avons exposé les résultats de synthèse, de caractérisation thermique et structurale des verres GPbFxEuyGd ainsi que les vitrocéramiques qui en sont issues. Ces vitrocéramiques sont dénommées GCxEuyGd. Afin de bien comprendre les propriétés spectroscopiques des ces échantillons verres et vitrocéramiques, nous avons aussi synthétisé les céramiques de PbF<sub>2</sub> codopées par les ions Eu<sup>3+</sup> et Gd<sup>3+</sup> selon le protocole cité au § II.2. Dans ce qui suit, ces céramiques sont notées CxEuyGd avec x et y les concentrations respectives en ions Eu<sup>3+</sup> et Gd<sup>3+</sup>.

Nous avons enregistré le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) sur les échantillons verres GPbF0.5Eu0.5Gd (**Figure V.3.4.a**) et GPbF1.0Eu1.0Gd (**Figure V.3.4.b**). Rappelons, d'après les résultats exposés au § IV.4.2 que le premier échantillon (GPbF0.5Eu0.5Gd) est un verre qui ne présente aucune phase cristallisée alors que le second (GPbF1.0Eu1.0Gd) présente une phase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> déjà bien cristallisée.

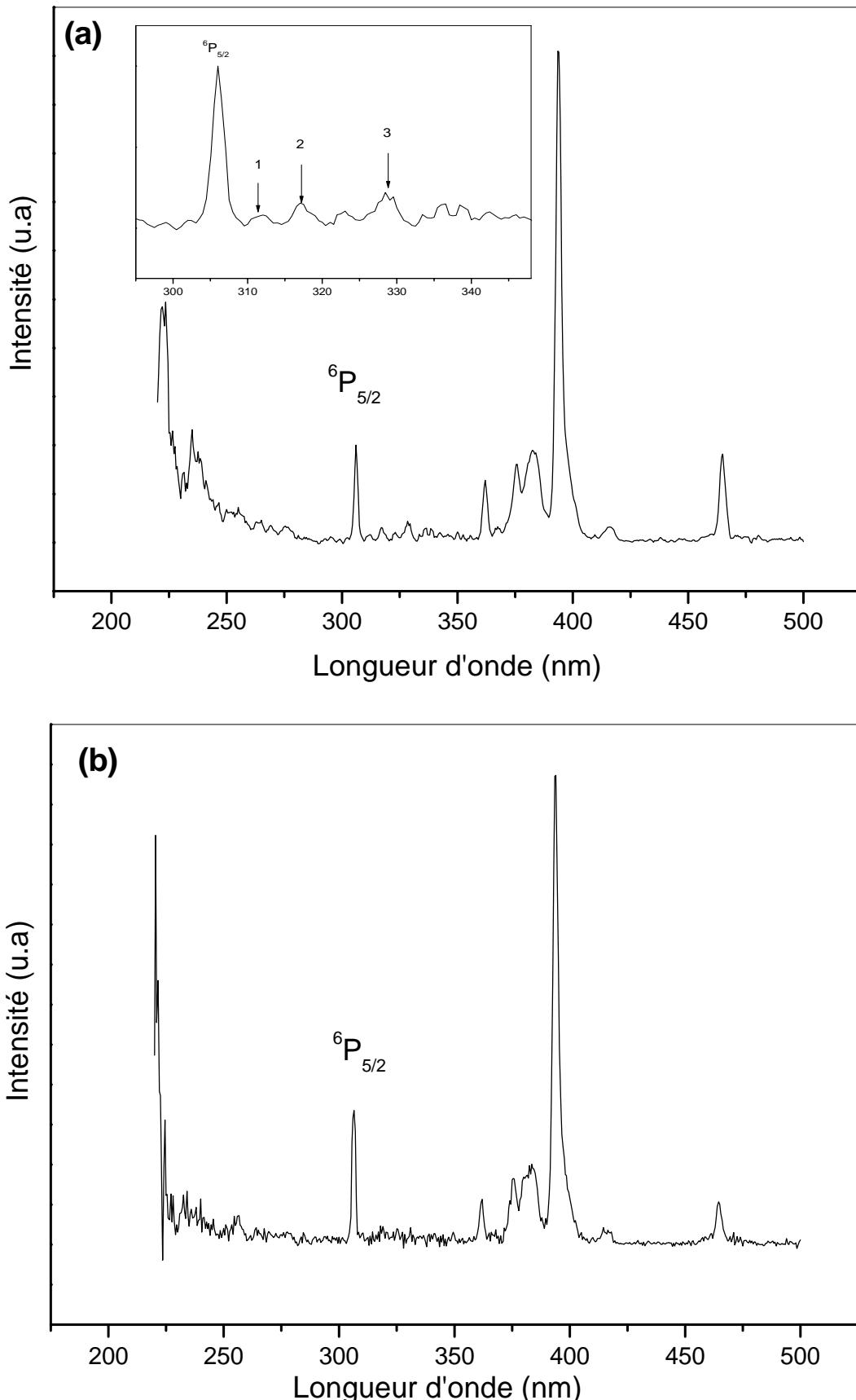


**Figure V.3.4 :** Spectres d'excitation de la luminescence à 612 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) sur les échantillons : (a) verre GPbF0.5Eu0.5Gd, (b) verre GPbF1.0Eu1.0Gd

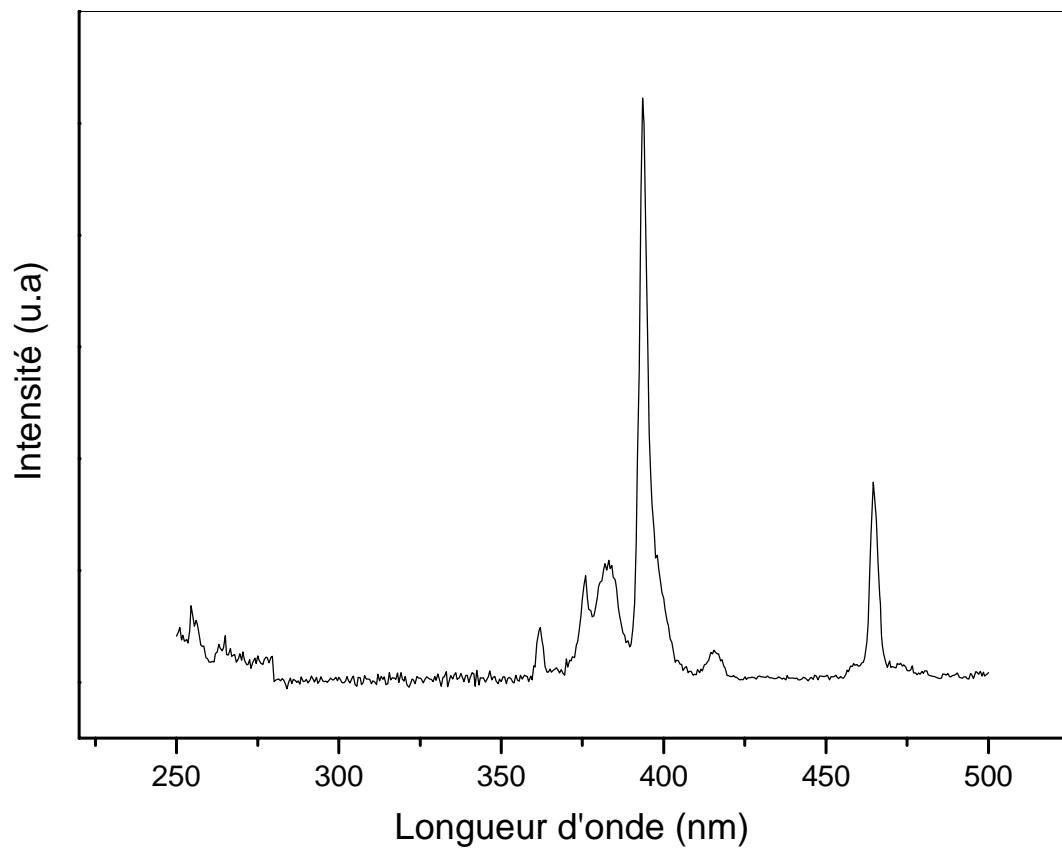
Le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de l'échantillon verre GPbF0.5Eu0.5Gd présente des raies parfaitement identiques à celles observées sur le spectre des verres GPbFxEu monodopés Eu<sup>3+</sup> en plus d'un pic isolé d'intensité très faible positionnée à  $\lambda = 306$  nm. La position de ce pic qui ne correspond pas à une transition de l'euroium laisse penser qu'il correspond à une absorption d'un niveau  $^6P_J$  du gadolinium, probablement le niveau  $^6P_{5/2}$  tel que cela a été cité par Kondo et al [38]. On pourrait donc penser qu'il y a eu un transfert d'énergie du gadolinium à l'euroium. Par contre, le spectre d'excitation du verre GPbF1.0Eu1.0Gd est quasiment identique au précédent sauf qu'il n'y a aucune absorption dans le domaine 280-350 nm. Ce phénomène persiste dans le cas des échantillons vitrocéramiques.

En effet, les spectres d'excitation de la luminescence à 612 nm des échantillons vitrocéramiques GCO.5EuO.5Gd (**Figure V.3.5.a**) et GC0.5Eu1.0Gd (**Figure V.3.5.b**) ont la même allure que celui du verre GPbF0.5Eu0.5Gd avec le pic à 306 nm nettement plus prononcé en intensité suivi de deux ou trois bandes très faibles du côté des grandes longueurs ( $\sim 311$ nm, 317 nm, 320 nm) représentées sur l'encart de la **figure V.3.5.a**. Cependant, le spectre de la vitrocéramique GC1.0Eu1.0Gd (**Figure V.3.6**) ne présente pas de structure d'absorption claire au même titre que le verre parent dont le spectre a été présenté sur la **figure V.3.4.b**.

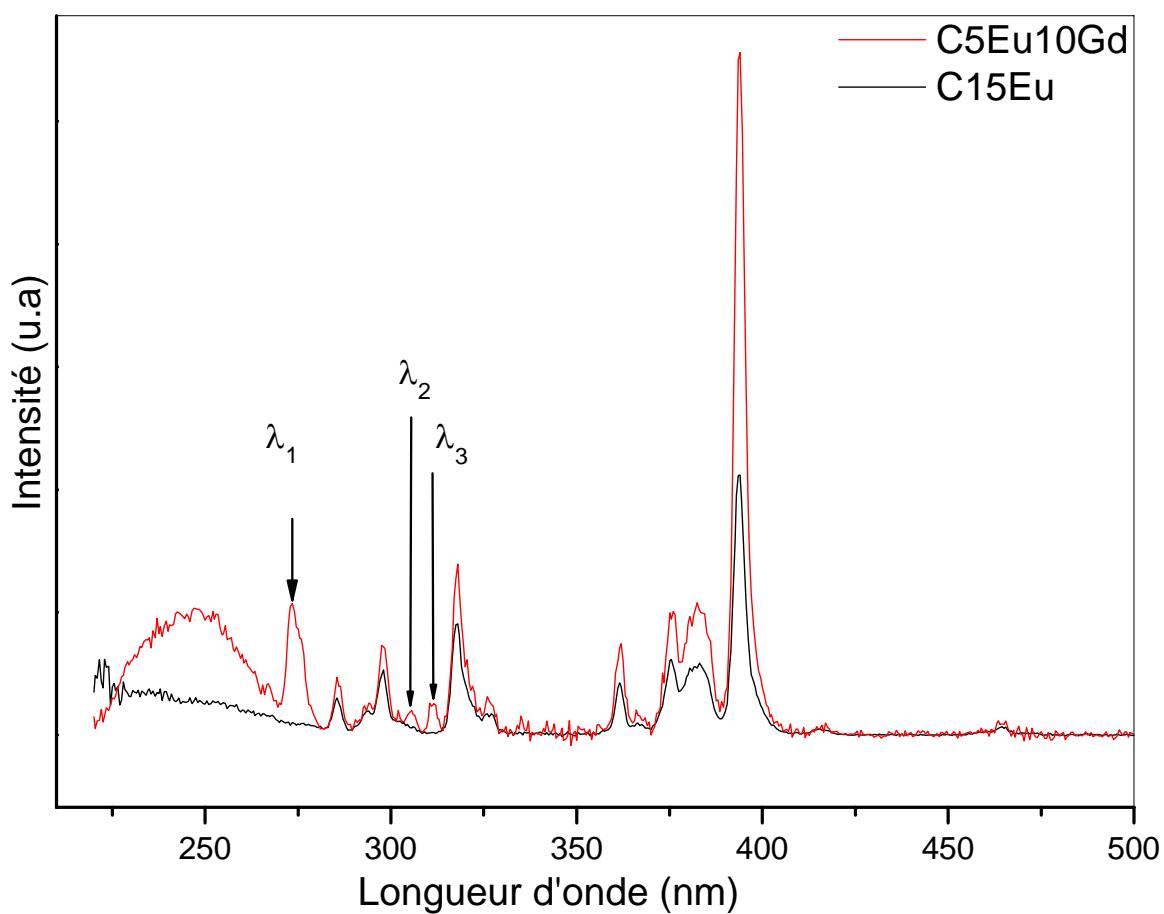
Afin de mieux comprendre le processus plausible de transfert d'énergie entre le gadolinium et l'euroium, nous avons fait aussi l'étude spectroscopique sur les pastilles céramiques CxEuYGd pour les deux échantillons C5Eu10Gd et C10Eu5Gd, en l'occurrence les deux échantillons dont la teneur totale en terre rare est de 15% Eu.



**Figure V.3.5 :** Spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) sur les échantillons : (a) GC0.5Eu0.5Gd, (b) GC0.5Eu1.0Gd



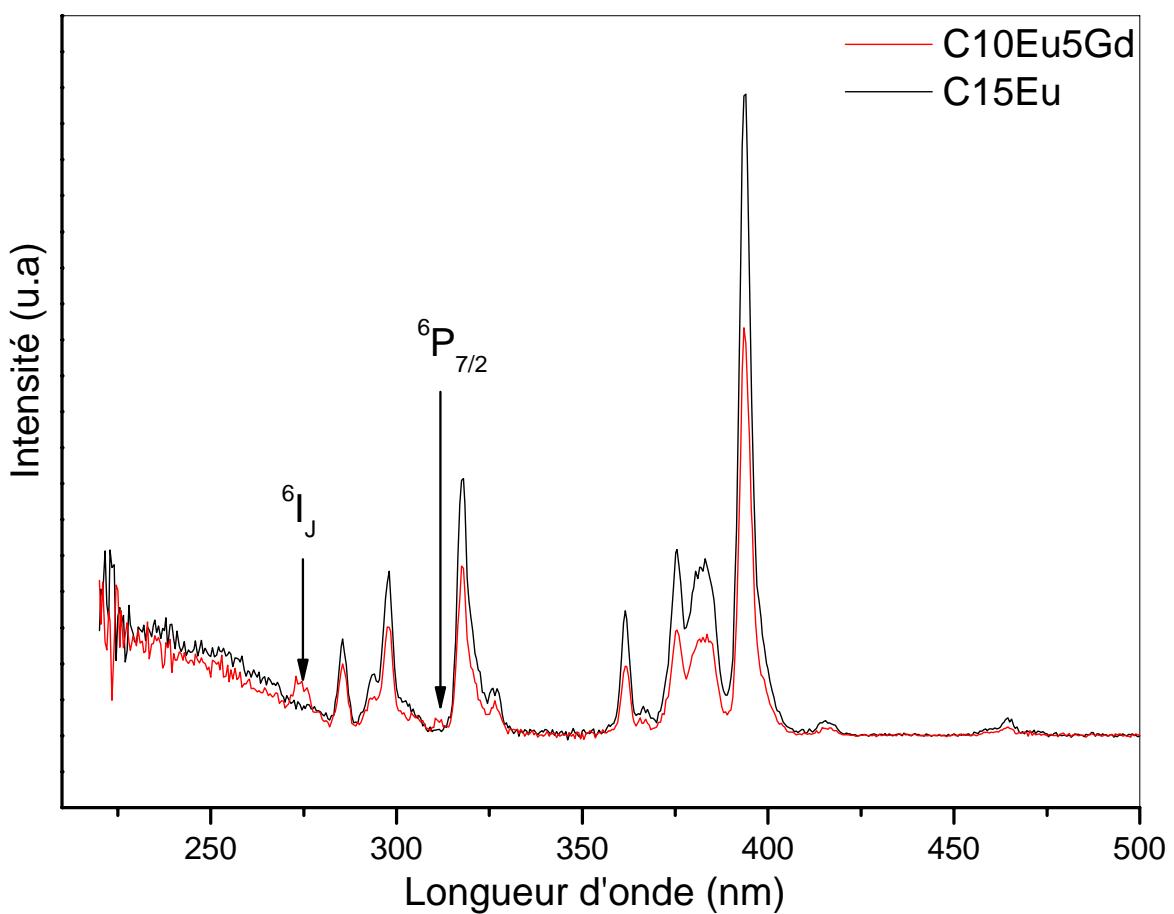
La **figure V.3.7** montre la comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique codopée C5Eu10Gd et le spectre d'excitation de la céramique monodopée C15Eu. On constate que les deux spectres ont la même forme sauf que le spectre d'échantillon codopé présente trois raies supplémentaires positionnées au courtes longueurs d'onde à  $\lambda_1 = 273.5$  nm,  $\lambda_2 = 305.3$  nm et  $\lambda_3 = 311.6$  nm.



**Figure V.3.7 :** Comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique C5Eu10Gd et le spectre d'excitation de la céramique C15Eu

Ces bandes d'absorption des ions  $\text{Gd}^{3+}$  sont associées respectivement aux transitions  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ ,  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$  et  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ . Il y a bien un transfert d'énergie des ions  $\text{Gd}^{3+}$  vers les ions  $\text{Eu}^{3+}$  pour donner lieu à l'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ .

Par ailleurs, lorsqu'on compare les spectres d'excitation des échantillons C10Eu5Gd et C15Eu (**Figure V.3.8**), ils se différencient par la présence de bandes d'absorption à  $\lambda = 273.5$  nm et  $\lambda_3 = 311.3$  nm. Ces deux spectres ne se distinguent plus par la bande d'absorption à  $\lambda = 305.3$  nm. Ce comportement a été déjà observé sur les échantillons vitrocéramiques plus riches en europium, ceci peut va en paire avec l'idée que le transfert  $\text{Gd} \rightarrow \text{Eu}$  s'estompe lorsque la concentration en europium vis-à-vis de celle du gadolinium est importante.



**Figure V.3.8 :** Comparaison entre le spectre d'excitation de la luminescence à 612 nm de la céramique C10Eu5Gd et le spectre d'excitation de la céramique C15Eu

## Références de chapitre V

- [1] G. Dantelle, Thèse de Doctorat, *Université Pierre et Marie Curie Paris VI*, **(2006)**
- [2] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, *J. Non Cryst. Solids* **284** (**2001**) 85
- [3] M. Mortier, F. Auzel, *J. Non Cryst. Solids* **256-257** (**1999**) 361
- [4] M. Mortier, G. Patriarche, *J. Mater. Sci.* **35** (**2000**) 4849
- [5] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle, *J. Alloys Comp.* **323-324** (**2001**) 245
- [6] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **(1994)**
- [7] G. Blasse, A. Bril, W.C. Nieuwpoort, *J. Phys. Chem. Solids* **27** (**1966**) 1587
- [8] S. J. L. Ribeiro, O. L. Malta, G. F. de Sá, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, H. Dexpert, V. R. Mastelero, *J. Alloys and Compounds* **180** (**1992**) 117
- [9] B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, M. Zelechower, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloys Comp.* **403** (**2005**) 76
- [10] S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, L. A. Bueno, J. Dexpert-Ghys, A. S. Gouveia-Neto, C. C. Tambelli, J. P. Donoso, C. Magon, *Materials Science Forum* **514-516** (**2006**) 1299
- [11] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez, *J. Appl. Phys.* **89** (**2001**) 5307
- [12] J. Méndez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nuñez, *J. Appl. Phys.* **94** (**2003**) 2295
- [13] K. Driesen, V. K. Tikhomirov, C. Görller-Walrand, *J. Appl. Phys.* **102** (**2007**) 024312
- [14] R. Rolli, G. Samoggia, M. Bettineli, A. Speghini, M. Wachtler, *J. Non Cryst. Solids* **288** (**2001**) 114
- [15] M. Mortier, *J. Non Cryst. Solids* **318** (**2003**) 56
- [16] M. Mortier, C. Chateau, M. Genotelle, N. Gardant, *J. Non Cryst. Solids* **326-327** (**2003**) 287
- [17] L. A. Bueno, A. S. Gouveia-Neto, E. B. da Costa, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *J. Phys. Condens. Matter.* **20** (**2008**) 145201
- [18] H. H. Caspers, H. E. Rast, *J. Chem. Phys.* **47** (**1967**) 4505
- [19] M. Flores-Acosta, R. Pérez-Salas, R. Aceves, M. Sotelo-Lerma, R. Ramirez-Bon, *Solid State Comm.* **136** (**2005**) 567-571
- [20] R. E. Thoma, G. D. Brunton. *Inorganic Chemistry* **5** (**1966**) 1937-1939

- [21] M. Wang, Q.-L. Huang, J.-M. Hong, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Crystal Growth & Design*, 6 (2006) 1972
- [22] F. Auzel, *J. Lumin.* 100 (2002) 125-130
- [23] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, *Optical Materials* 24 (2003) 103-109
- [24] H. Song, J. Wang, B. Chen, H. Peng, S. Lu, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 1-5
- [25] M. D. Dramićanin, V. Jokanović, B. Viana, E. Antic-Fidancev, M. Mitrić, Ž. Andrić, *J. Alloys Compd.* 424 (2006) 213-217
- [26] M. Yin, J.-C. Krupa, E. Antic-Fidancev, A. Lorriaux-Rubbens, *Phys. Rev B* 61 (2000) 8073-8080
- [27] C. Delsart, *J. Physique* 34 (1973) 711-719
- [28] I. Laulicht, S. Meirman, *J. Lumin.* 34 (1986) 287-293
- [29] Y. R. Shen, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 12618-12626
- [30] L. D. Carlos, O. L. Malta, R. Q. Albuquerque, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 238-242
- [31] G. Vijaya Prakash, R. Jagannathan, *Spectrochimica Acta A* 55 (1999) 1799-1808
- [32] W. A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Pisarska, *J. Alloys Comp.* 451 (2008) 202-222
- [33] C. C. Tambelli, J. P. Donoso, C. J. Magon, L. A. Bueno, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, L. F. C. de Oliveira, I. Kosacki, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 9638-9647
- [34] L. A. Bueno, P. melnikov, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *J. Non Cryst. Solids* 247 (1999) 87-91
- [35] D. Zhao, X. Qiao, X. Fan, M. Wang, *Physica B* 395 (2007) 10-15
- [36] F. J. Weesner, J. C. Wright, J. J. Fontanella, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 1372-1380
- [37] C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien, M. Diaf, *J. Non Cryst. Solids* 356 (2010) 56-64
- [38] H. Kondo, T. Hirai, S. Hashimoto, *J. Lumin.* 94-95 (2001) 311-315
- [39] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 581
- [40] X. Zhang, J. Zhang, L. Liang, Q. Su, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 281
- [41] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, *Science* 283 (1999) 663-666
- [42] M. Carbowiak, A. Mech, W. Ryba-Romanowski, *J. Lumin.* 114 (2005) 65-70
- [43] R. Hua, J. Niu, B. Chen, M. Li, *Nanotechnology* 17 (2006) 1642-1645
- [44] P. Vergeer, E. van den Pol, A. Meijerink, *J. Lumin.* 121 (2006) 456-464
- [45] V. Babin, K.D. Oskam, P. Vergeer, A. Meijerink, *Radiation measurements* 38 (2004) 767-770

- [46] R.T.Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, *J. Lumin.* **82** (**1999**) 93-104
- [47] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Recherche de quantum cutting dans les phosphates de terres rares dopés  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ , *Université Badji Mokhtar Annaba* (**2009**)

## Conclusion générale

Des verres oxyfluorés et leurs vitrocéramiques associées du système  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  dopés avec les composés  $\text{ErF}_3$ ,  $\text{EuF}_3$  et  $\text{GdF}_3$  avec des concentrations 0.5-1.0-1.5-2.0% ont été élaborés. Un traitement thermique approprié permet de précipiter la phase fluorure  $\beta\text{-PbF}_2$  et obtenir des vitrocéramiques ultra-transparentes. Des mesures d'ATD ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons élaborés pour mettre en évidence la température de transition vitreuse et la température de cristallisation et en déduire leurs stabilités.

Nous avons caractérisé par diffraction de rayons X et microscopie électronique à transmission les phases vitreuses et céramiques.

Dans le cas du dopage en ions Erbium, nous avons pu conclure qu'un traitement thermique de recuit adéquat permet d'obtenir des phases vitrocéramiques. L'ajout de  $\text{NaF}$  jusqu'à une concentration de 0.6% diminue la température de cristallisation de  $\text{PbF}_2$  montrant qu'il est un agent nucléant. La spectroscopie optique des ions Erbium montre qu'il a un environnement qui dépend de la phase élaborée.

Dans les verres germanate de plomb dopés europium à 0,5 %, l'environnement de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est constitué exclusivement d'ions  $\text{O}^{2-}$ , que le dopant soit introduit sous forme de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{EuF}_3$ . Leuropium ne garde pas la mémoire de l'environnement qu'il avait dans la phase utilisée pour l'élaboration du verre.

Par contre, en présence de 10% de fluorure de plomb dans le verre, l'environnement de leuropium est formé d'ions  $\text{F}^-$ . Il s'agit d'une véritable préférence de  $\text{Eu}^{3+}$  pour les ions fluorures car, statistiquement, ils ne représentent que 13 % des anions présents dans le verre. Ce résultat accrédite le modèle selon lequel les verres fluorogermanates seraient constitués de zones de fluorure de plomb imprégnant un réseau d'ions germanate liés entre eux et formant des chaînes.

Cette structure "moléculaire" du verre explique pourquoi le fluorure de plomb cristallise indépendamment de la structure germanate lors d'un traitement thermique du verre, puisque la séparation préexiste déjà dans le verre. C'est ce qui permet la formation de nanocéramiques oxyfluorées dans lesquelles des nanocristaux de  $\text{PbF}_2$  sont dispersés dans une matrice germanate vitreuse. Par ailleurs, comme le dopant  $\text{Eu}^{3+}$  se trouve déjà dans un environnement d'ions fluorure dans le verre, il est normal qu'on le retrouve dans la phase fluorée lorsqu'elle cristallise. Le site (ou l'ensemble de sites) occupé par  $\text{Eu}^{3+}$  dans les verres GPbF est de basse symétrie, et il est différent de celui qu'il occupe dans les phases cristallisées de référence  $\text{EuF}_3$  et  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Eu}^{3+}$ .

Dans les verres GPbF contenant de 0,5 à 2% Eu<sup>3+</sup> molaire, la dynamique de fluorescence des niveaux <sup>5</sup>D<sub>1</sub> et <sup>5</sup>D<sub>2</sub> est principalement gouvernée par l'existence de relaxations croisées entre ions europium voisins. Par contre, la migration d'énergie vers des piéges apparaît ici comme marginale.

L'étude des verres codopés Gd-Eu a mis en évidence l'existence d'un transfert d'énergie par down conversion du Gd vers l'Eu. Ce résultat conduit au fait qu'on peut utiliser ces matériaux codopés pour des applications mettant en œuvre la division de photons.

Dans les vitrocéramiques obtenues par céramisation des verres GPbFxEu, les ions europium ont le même environnement que dans la phase céramiques β-PbF<sub>2</sub> : EuF<sub>3</sub>.

Le processus de dévitrification est incomplet pour x = 0.5 et x = 1.0 mais il est total pour x = 1.5 et x = 2.0. Les ions Eu<sup>3+</sup> se substituent aux ions Pb<sup>3+</sup> dans les sites cubiques dans le composé β-PbF<sub>2</sub> : EuF<sub>3</sub>. De plus, dans le domaine de compositions étudiées, les ions Eu<sup>3+</sup> s'associent en dimmères et en clusters contenant plus que deux ions. Il n'existe aucune preuve de la présence d'ions isolés Eu<sup>3+</sup>.

Un transfert d'énergie efficace entre les ions Gd<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> a lieu dans la céramique β-PbF<sub>2</sub> : EuF<sub>3</sub> : GdF<sub>3</sub> dans laquelle les ions Gd<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> tendent à former des dimmères mixtes.